



وزارة البحث العلمي والتعليم العالي
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR 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 DEMASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option: Génie Chimique

Thème

**Etude comparative entre différents catalyseurs dans la dégradation
photocatalytique d'un polluant**

Présenté par

MOKHTAR Amel

&

MOUSSA Fouzia

Soutenu le 06/07/2022 devant le jury composé de :

Président :	AZIZ Abdallah	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	BELHOURIA Assia	MCB	Université de Mostaganem
Rapporteur :	BENTOUAMI Abdelhadi	Professeur	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur	AMAIEUR Imadeddine	Doctorant	Université de Mostaganem

Année Universitaire 2021/2022

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de monsieur BENTOUAMI Abdelhadi qui nous tenons à le remercier pour la confiance qui nous accorde en travaillant dans son laboratoire.

Nous souhaiterions remercier Professeur BENTOUAMI Abdelhadi pour toutes les informations, réflexions, corrections que lui nous a apporté et qui ont nourrit ce travail. Une personne qui nous inspire le plus grand respect.

Nous remercions également notre Co-encadrant AIMAIEUR Imad Eddine qui a nous laissé une large part d'autonomie dans ce travail tout en s'aiguillant sur des pistes de réflexions riches et porteuses.

Nous tenons aussi à exprimer notre gratitude profonde au Président du jury AZIZ Abdallah ainsi qu'au docteur BELHOURIA Assia pour avoir accepté d'examiner notre modeste travaille.

Nous adressons par la même occasion nous remerciments à tous les membres du laboratoire de valorisation des matériaux surtout à docteur BENALIOUA Bahia et Monsieur CHERIEF Mohamed et M^{elle} Wafaa.

Et toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, qu'elles voient en ces mots l'expression de notre gratitude pour leur présence, pour leur dévouement et pour l'aide inestimable qu'elles nous ont apportées tout au long de ce parcours. Un petit bout de chemin certes, mais un grand enrichissement.

DEDICACES

Avec l'expression de ma reconnaissance, je dédie ce modeste travail à ceux qui, quels que soient les termes embrassés, je n'arriverais jamais à leur exprimer mon amour sincère.

A la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais dit non à mes exigences et qui n'a épargné aucun effort pour me rendre heureuse : mon adorable mère Karima.

A ma chère sœur Sabrine et ma nièce Mira qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu les protège et les offre la chance et le bonheur.

A mes chers frères, mon précieux offre du dieu, qui doivent ma vie, ma réussite et tout mon respect : Badr Eddine et Imed Eddine.

A ma cousine Leila et mes amis : Merieme Narimen, Asma, Abla , Chaima , Fati, Achour et Sabri .

Merci pour leurs amours et leurs encouragements.

Sans oublier mon binôme Fouzia pour son soutien moral sa patience et sa compréhension tout au long de ce mémoire

Amel

Lili

A celle qui m'a soutenu dans tous les domaines de la vie, à la personne qui n'a jamais cessé de formuler des prières à mon égard, à la mère d'amour, à toi maman je te dis mille fois merci.

A celui qui s'est changé la nuit en jour pour m'assurer la bonne condition, à ma source de vie, à toi mon papa

A mes perles, ma joie, ma force, à vous mes chères sœurs et cher frère, Aicha, Sara, Amina, Khadîdja et Mansour, je vous dis merci pour vos soutien moral et vos conseils précieux.

A mes beaux-frères et ma belle-sœur Amina

A mes neveux Zakaria, Mohamed, Farouk et mes nièces Rabia, Hanaa, Rajaa, Lina, Nariman, Sadjida, particulièrement Nour.

A ma binôme de ce travail à ma chère amie Lili pour sa patience et sa compréhension tout au long de ce mémoire.

A mes amies d'enfance Soulef et Amina.

Fouzia

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS	
Dédicaces	
Table des Matières	
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
chapitre I : Généralités sur la catalyse, les catalyseurs et leurs application.....	3
I-1. Introduction	3
I-2. Définition :	4
I-2-1: La catalyse :	4
I-2-2 : Le catalyseur :	5
I-3. Le rôle de la catalyse et du catalyseur.....	5
I-4. Les types de catalyse, réaction catalytique	6
I-4-1. La catalyse homogène.....	6
a) L'activité catalytique	10
b) La sélectivité :	11
I-5. Mécanisme général de l'action des catalyseurs	11
I-5-1 : Cycle catalytique	12
I-6. Les applications :	13
I-6-1. La catalyse et l'énergie :	13
I-6-1. La catalyse et la production de la matière.....	14
I-6-2. La catalyse et l'environnement	14
I-7. Les avantages et les inconvénients de différent type de la catalyse :	14
Chapitre II : La Photocatalyse hétérogène et leurs applications	16
II-1. Introduction:.....	16
II-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA).....	17

II-2-1. Les procédés photochimiques.....	17
a) La photolyse de l'eau.....	17
b) La photolyse de H ₂ O ₂	17
c) Le procédé Fenton H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	17
d) Procédé Photo-Fenton (système H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV).....	18
II-2-2. La photocatalyse	18
II-3. La photocatalyse hétérogène.....	18
II-3-1. Les matériaux	18
II-3-2. Le dioxyde de titane	21
II-4. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène	22
II-4-1. Principe.....	22
II-4-2. Mécanisme réactionnel de l'espèce adsorbée.....	23
II-4-3. Recombinaison des charges photo-induites.....	24
II-5. Facteurs influençant le procédé de photocatalyse.....	24
II-5-1. Paramètres intrinsèques	24
a) La structure cristalline et les propriétés optiques	24
b) La porosité et la surface spécifique	25
II-5-2. Paramètres extrinsèques	25
a) L'oxygène dissous	25
b) Le pH de la solution.....	25
c) La température.....	26
e) Effet de concentration de polluant.....	26
II-6. Domaines d'application de la photocatalyse	27
II-6-1. Traitement de l'air	28
II-6-2. Traitement de l'eau.....	28
II-6-3. Traitement autonettoyant et antibuée	28
II-7. Avantages de la photocatalyse.....	29

II-8. Les inconvénients de la photocatalyse	29
Chapitre III : Application de photocatalyseurs supportés à la dégradation de Rhodamine B	30
Introduction.....	30
III-2. Matériaux et Méthodes	30
III-2-1. Le polluant choisi : la Rhodamine B	30
III-2-2 : Préparation des photocatalyseurs	32
III-2-3. Isotherme d'adsorption.....	32
III-2-3 : Photolyse de Rhodamine B	32
III-2-4 : Photodégradation de Rhodamine B.....	33
III-2-5. Détermination des espèces radicalaires.....	33
III-2-6 : Réutilisation et stabilité du matériau.....	33
III-3. Résultats et Discussions	33
III-3-1. Spectre UV-Visible de la Rhodamine B (RhB)	33
III-3-2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage	34
a) Effet du rapport molaire M/F.....	35
b) Effet de la masse du support A	36
III-3-4. Isotherme d'adsorption.....	37
III-3-5. Photodégradation du colorant Rhodamine B	39
a) Photolyse de RhB en absence de photocatalyseur.....	39
b) Photodégradation de RhB en présence de photocatalyseur	40
c) Modélisation de la cinétique de photodégradation	40
c) Identification des espèces responsable à la photodégradation de RhB.....	43
d) Réutilisation et stabilité	43
Conclusion GÉNÉRALE	45

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Généralités sur la catalyse, les catalyseurs et leurs application

Figure I- 1: Diagramme énergétique comparatif entre une réaction sans catalyse (non catalytique) et une réaction avec catalyse (catalytique) 6

Figure I- 2: Exemple de catalyse hétérogène. Étapes successives lors de la catalyse (hétérogène) de l'hydrogénation de l'éthylène C_2H_4 en éthane C_2H_6 10

Chapitre II : La Photocatalyse Hétérogène et leurs applications

Figure II- 1: Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant..... 19

Figure II- 2: Schéma représentant la création de la paire électron-trou par photon 20

Figure II- 3: Structure cristallographique du rutile. 21

Figure II- 4: Structure cristallographique de l'anatase. 22

Figure II- 5: Principe de la photocatalyse hétérogène avec semi-conducteur. 23

Figure II- 6: Domaines d'applications de la photocatalyse 28

Chapitre III : Applications de photocatalyseurs supportés à la dégradation de Rhodamine B

Figure III- 1: Mécanisme de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B 32

Figure III- 2: Evolution spectrale du colorant Rhodamine B à 10 mg/L 34

Figure III- 3: Courbe d'étalonnage de la solution aqueuse de Rhodamine B..... 35

Figure III- 4: Effet du rapport molaire M/F en absence de support A sur l'efficacité de la décoloration au bout de 40 min. 35

Figure III- 5: Effet de la masse du support A sur le taux de photodécoloration de RhB à 35 mg/L après 40 min d'irradiation..... 36

Figure III- 6: Modélisation de la cinétique de photodécoloration de RhB à 35 mg/L en présence de différents matériaux..... 36

Figure III- 7: Effet de la masse du support A sur la constante de vitesse de photodécoloration de RhB à 35 mg/L après 40 min d'irradiation..... 37

Figure III- 8: isotherme d'adsorption de colorant RhB par le matériau $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50.... 37

Figure III- 9: Tracés des résultats d'adsorption de RhB par $M_{0.8}F_{0.2}$ -A 50 selon Freundlich (A) et Langmuir (B)	38
Figure III- 10: Cinétique de la photolyse de RhB à 10 mg/L en absence de photocatalyseur.....	39
Figure III- 11: Cinétique de la photodégradation du colorant RhB à différente concentration en présence de $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50.....	40
Figure III- 12: Modélisation de la cinétique de la photodégradation de RhB à différente concentration initiale	41
Figure III- 13: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood	42
Figure III- 14: Effet des inhibiteurs sur l'efficacité de la photodégradation de RhB à 35 mg/L en présence de $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50	43
Figure III- 15: Stabilité et Réutilisation du photocatalyseur préparé dans la photodégradation de RhB à 35 mg/L	44

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre II : La Photocatalyse Hétérogène et leurs Applications

Tableau II- 1: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse.....	20
--	----

Chapitre III : Applications de photocatalyseurs supportés à la dégradation de Rhodamine B

Tableau III- 1: Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B.	31
Tableau III- 2: Les paramètres des deux modèles d'adsorption de RhB par le photocatalyseur.....	39
Tableau III- 3: Paramètres de la cinétique de photodégradation de RhB à différente concentration en présence de $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50.....	41
Tableau III- 4: les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration de RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible.....	42

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Neuf millions de personnes meurent chaque année dans le monde à cause de la pollution, parce qu'elles sont exposées à un air, une eau ou des sols contaminés par des substances toxiques utilisées dans la production de l'énergie. Un décès sur six (16%) est ainsi attribuable à la pollution, ce qui en fait le facteur de risque environnemental numéro un en termes de maladies et de décès prématurés : c'est trois fois plus que les morts cumulés des suites du sida, de la tuberculose et du paludisme. Pour cette raison les scientifiques cherchent des procédés alternatifs et durables pour la production de l'énergie ainsi que des processus pour réduire la pollution.

L'emploi de la chimie verte et l'utilisation de nouveaux catalyseurs moins coûteux représentent des alternatives aux procédés conventionnels. Plusieurs aspects d'une chimie verte y sont abordés: le développement de solvants écologiques, l'invention de nouvelles réactions catalytiques homogènes, le développement de réactions catalytiques hétérogènes faciles à recycler, les méthodes de synthèse assistée par des catalyseurs de source naturelle et des enzymes, et aussi les méthodes développées en catalyse tant classique (physique chimique et biologique) que moderne (procédés d'oxydation avancés) parmi lesquelles la photocatalyse en ces dernières décennies, a montré son étendu domaine d'application surtout dans la dépollution et plus récemment dans la production d'énergie.[1]

La photocatalyse se réfère plus spécifiquement à la « photocatalyse hétérogène » dans laquelle le photocatalyseur est un semi-conducteur (par exemple le TiO_2), en utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène de l'air, les photocatalyseurs engendrent, par oxydoréduction photo-induite, la formation d'espèces très réactives (en général des radicaux libres), capables de décomposer certaines substances, organiques et inorganiques parfois nocives, présentes dans divers milieux (air, eau, surfaces) en composés inoffensifs. La photocatalyse repose sur l'absorption, par le semi-conducteur, de photons d'énergie supérieure ou égale à l'énergie de gap (E_g). C'est une énergie entre deux bandes, la bande de valence (BV bande totalement ou partiellement occupée par des électrons) et la bande de conduction (BC ou première bande non occupée par des électrons). Cette absorption d'énergie entraîne le passage d'électrons de la bande de valence dans la bande de conduction créant des lacunes électroniques, communément appelées « trous » [2]

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette étude se base l'efficacité d'un matériau semi-conducteur préparé par son application à la photodégradation d'un colorant cationique la Rhodamine B sous lampe visible. Le matériau est supporté par un support et synthétisé par une voie solvothermale afin d'améliorer ces propriétés photocatalytique sous l'irradiation visible

Ce mémoire est structuré en trois chapitres regroupés en deux parties :

La première partie est dédiée à une étude bibliographique ; elle renferme le chapitre I qui concerne les généralités sur la catalyse, les catalyseurs et leurs applications et chapitre II sont présentés la photocatalyse hétérogène et leurs applications

La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale elle renferme le chapitre III qui décrit l'application de photocatalyseurs supportés à la dégradation de Rhodamine B

Enfin nous terminons par une conclusion générale résumant les résultats essentiels du présent travail accompagnée de perspectives pouvant servir de suite à cette étude.

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LA CATALYSE, LES CATALYSEURS ET LEURS APPLICATION

I-1. Introduction

Le pot catalytique est sans doute l'exemple le plus connu de la catalyse, mais ce domaine de la chimie possède des retombées quotidiennement pour le grand public. Un très grand nombre de procédés chimiques comporte au moins une étape utilisant la catalyse que ce soit dans le domaine des fibres synthétiques, les médicaments, les additifs alimentaires [3]

Que serait notre monde sans la catalyse ? Que cette question soit examinée sous l'angle de la vie ou sous celui de notre société moderne, les réponses sont identiques. Sans le pouvoir fascinant qu'ont les catalyseurs d'accélérer fortement la vitesse des réactions sans être consommés et par conséquent de rendre suffisamment rapides les réactions biochimiques aux basses températures des organismes vivants, la vie serait impossible. Il en serait de même pour notre société moderne si l'homme n'était pas parvenu à domestiquer ce pouvoir, le mettant au service de l'industrie chimique, lui permettant de fabriquer de très nombreux produits en quantité importante et à coût modéré. D'abord limitée à la production de composés inorganiques de base (acide sulfurique, ammoniac, acide nitrique, etc.), la catalyse a progressivement étendu le champ de l'industrie chimique, jouant un rôle essentiel dans des domaines aussi divers que le raffinage du pétrole, la pétrochimie, la chimie de spécialités, la chimie fine, la polymérisation, la dépollution, etc.

Comme le montre le bref historique de la catalyse, les premières grandes applications, c'est-à-dire la production par catalyse hétérogène de composés inorganiques de base, ont précédé le décryptage du mécanisme des réactions catalytiques, les solides catalyseurs étant choisis et optimisés de façon totalement empirique. Le temps mis pour établir le mécanisme général de la catalyse (près d'un siècle) peut nous sembler long mais il faut concevoir qu'à l'époque, cette tâche présentait des difficultés conceptuelles réelles et que, de plus, les chercheurs devaient surmonter de nombreux obstacles pratiques : difficulté d'accès (aux) et de purification (des) réactifs, solides catalyseurs de faible surface donc d'activité limitée, appareillages sommaires, etc. Par ailleurs, les scientifiques découvrant une nouvelle réaction

catalytique essayaient toujours de la valoriser. Cette association de préoccupations fondamentales et appliquées reste une constante naturelle de la recherche en catalyse.

Les caractéristiques générales de la catalyse sont maintenant bien définies. Une approche pluridisciplinaire associant les méthodes et techniques de la chimie physique, inorganique et organique, de la physique des surfaces et de la physique du solide et du génie chimique a permis d'établir le mécanisme de nombreuses réactions catalytiques : espèces intermédiaires, étapes élémentaires du cycle catalytique, caractéristiques des espèces ou sites actifs. La combinaison de cette connaissance scientifique et de techniques combinatoires permet d'accélérer la conception, l'optimisation et la fabrication de catalyseurs d'activité, sélectivité et stabilité optimales.

La science de la catalyse peut maintenant être considérée comme mature, ce qui ne l'empêche pas de continuer à innover, tant au niveau des concepts que des applications [4]

I-2. Définition :

I-2-1: La catalyse :

Le terme « catalyse » désigne un processus qui vise à modifier la cinétique chimique en abaissant la barrière énergétique à franchir [5]. La notion de catalyse est intimement liée aux problèmes d'énergie. En effet, la catalyse a pour effet : i) de diminuer l'apport énergétique nécessaire au déroulement d'une réaction chimique; et ii) d'orienter les réactions chimiques pour les rendre sélectives [6]

Par définition, l'effet du catalyseur ne peut être que cinétique, il se retrouve en effet intact en fin de réaction : sa présence ne peut donc modifier les grandeurs thermodynamiques caractéristiques (variations d'enthalpie ΔH , d'enthalpie libre ΔG) et la constante d'équilibre liée à ces grandeurs. Les conséquences de cette remarque sont très importantes. En premier lieu, il ne faut pas espérer obtenir, en présence d'un catalyseur, une réaction thermodynamiquement impossible dans les conditions de l'expérience (ΔG positif et grand) [7].

En d'autre terme la catalyse est l'action d'une substance appelée catalyseur sur une transformation chimique dans le but de modifier sa vitesse de réaction. Le catalyseur, qui est en général en quantité beaucoup plus faible que les réactifs, n'est pas consommé et est retrouvé inchangé à la fin de la réaction. S'il est séparable facilement du milieu réactionnel, il pourra être recyclé dans une nouvelle synthèse.

I-2-2 : Le catalyseur :

On appelle catalyseur « toute substance qui altère la vitesse d'une réaction chimique sans apparaître dans les produits finaux » (Ostwald, 1902). La catalyse est donc une branche de la cinétique chimique qui, de façon plus générale, étudie l'influence de tous les facteurs physiques ou chimiques déterminant les vitesses de réaction.

La notion de catalyseur est intuitive et elle est passée dans le langage courant pour désigner, par exemple, une personne physique ou morale provoquant par son action ou son exemple une importante transformation politique ou sociale, dont elle n'est pas le moteur.

La définition du catalyseur s'est précisée peu à peu et s'est progressivement distinguée de celle assez voisine de l'initiateur.

Un initiateur est une substance qui produit aussi l'accélération de certains processus chimiques, mais, ce faisant, il est nécessairement détruit. Les peroxydes organiques sont, par exemple, des initiateurs de la polymérisation du styrène liquide en polystyrènes solides (matières plastiques).

Il en est de même des inhibiteurs, improprement nommés catalyseurs négatifs, ou anticatalyseurs, qui ralentissent fortement ou même suppriment certaines réactions. Des anti-oxygènes tels que les alcoyl-phénols inhibent l'oxydation du caoutchouc par l'oxygène de l'air.

Les peroxydes initiateurs et les alcoyl-phénols sont consommés et chimiquement dénaturés au cours de leur action. Au contraire, un catalyseur reste identique à lui-même au cours de la catalyse et peut ainsi, en principe, être indéfiniment réutilisé. Par exemple, le platine ou le palladium divisés catalysent la combinaison des gaz hydrogène et oxygène en eau (Davy, 1817). Moyennant certaines précautions, ces catalyseurs peuvent provoquer la combinaison de quantités aussi grandes que l'on veut d'hydrogène et d'oxygène [7].

I-3. Le rôle de la catalyse et du catalyseur

L'intervention d'un catalyseur a pour rôle 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 (Figure I- 1) [6].

En outre, la majorité des catalyseurs sont des "catalyseurs positifs". Ces derniers accélèrent les réactions chimiques et ils sont aussi appelés «promoteurs» dans la science. Cependant, il existe aussi des «catalyseurs négatifs» qui ralentissent ou stoppent les réactions

chimiques. Ceux-ci sont utilisés moins souvent que les catalyseurs positifs. Un catalyseur négatif est appelé «inhibiteur»

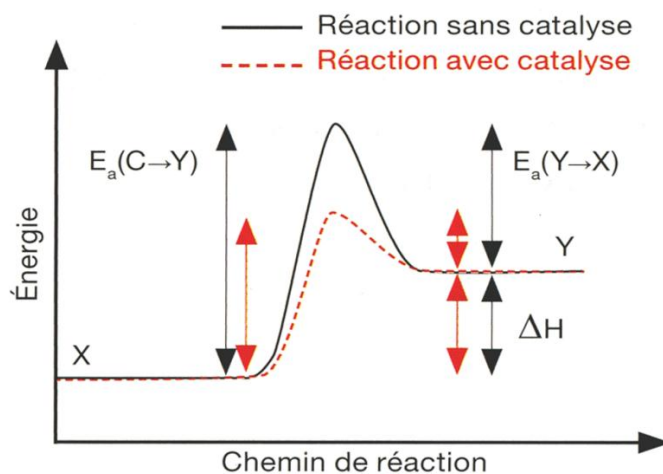


Figure I- 1: Diagramme énergétique comparatif entre une réaction sans catalyseur (non catalytique) et une réaction avec catalyseur (catalytique)

I-4. Les types de catalyse, réaction catalytique

Différents types de catalyse peuvent être distingués selon la nature du catalyseur ceci conduit à trouver le catalyseur adéquat pour un type de réaction catalytique. On note la catalyse homogène (= réactifs et catalyseur forment une seule phase), la catalyse hétérogène (= réactifs et catalyseur forment au moins deux phases) et la catalyse enzymatique. Par ailleurs, il existe des réactions catalytiques qui sont catalysées par un des produits de la réaction, ces réactions sont connues par des réactions auto-catalytiques, il s'agit d'une transformation "auto-catalysée». On s'intéressera ici qu'à la catalyse homogène et hétérogène [8].

I-4-1. La catalyse homogène

Par définition, dans la catalyse homogène, le catalyseur se trouve dans la même phase que les réactifs à l'état moléculaire.

Dans un gaz, le catalyseur est forcément une molécule assez simple, ce qui permet de supposer qu'on expliquera facilement le mécanisme : en effet, une molécule très complexe et très lourde ne peut passer facilement à l'état gazeux. En solution, le catalyseur peut être beaucoup plus complexe, et la nature du solvant joue un rôle déterminant. Un cas extrême est celui de la catalyse par les enzymes des principales réactions chimiques accompagnant le fonctionnement des organismes vivants (digestion, respiration). L'activité et la sélectivité de ces catalyseurs naturels dépassent de très loin celles de tous les catalyseurs connus. Leur

dimension est telle que l'on se trouve à la limite entre catalyse homogène et hétérogène (plusieurs milliers de fois celle des molécules qu'ils activent).

De moins en moins concrètement employée à grande échelle, la catalyse monophasique permet une illustration moléculaire simple du principe catalytique. Elle renferme en elle-même plusieurs types des catalyses dont la catalyse redox, la catalyse acido-basique, etc.

La catalyse acido-basique repose sur le transfert de proton entre le substrat et le catalyseur. Les acides et les bases sont les plus simples des catalyseurs de la phase liquide, et les plus anciennement connus.

L'acide sulfurique concentré absorbe les alcènes (éthylène, propylène, butylènes) qui, par addition d'eau, sont convertis en alcools (éthanol, propanol, butanols). La théorie ancienne admettait la formation d'un ester sulfurique, puis son hydrolyse ; mais on préfère penser que le vrai catalyseur est le proton H^+ , car la vitesse de la réaction est directement liée à la concentration de ces ions.

a) La catalyse acide :

L'étape clé est le transfert d'un proton H^+ de catalyseur HA au substrat X [9]

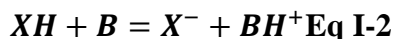


Avec : HX^+ = produits

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.



Avec : B = catalyseur

X^- = produits

Quant à la catalyse redox, son principe repose sur le transfert d'électron de la phase réductrice à la 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 [10].

I-4-2. La catalyse hétérogène

La catalyse hétérogène est définie, lorsque le catalyseur est solide et insoluble dans les systèmes chimiques dont la réaction se produit à la surface ou à l'interface d'un catalyseur dans une phase liquide ou gazeuse [11]. Les catalyseurs peuvent être : un métal pur, un alliage, un oxyde ou un mélange d'oxydes (oxyde mixte). Les réactions se produisent

beaucoup plus vite sur les sites actifs ; plus ces sites actifs sont nombreux et plus la réaction est favorisée.

L'action d'un solide qui reste en apparence inaltéré sur la vitesse des réactions chimiques dans un gaz ou un liquide à son contact est restée longtemps inexplicable et hétérogène. C'est pourquoi la catalyse hétérogène, ou catalyse de contact, a été pendant longtemps traitée indépendamment de la catalyse homogène. L'ignorance de la nature physicochimique exacte d'un solide et de sa structure ajoutait à la difficulté ; le catalyseur solide ressemblait assez à la «pierre philosophale», qu'on pensait capable de transmuter en or plusieurs millions de fois son poids de vil métal. Les applications industrielles de la catalyse par les solides ont été développées, bien avant que leurs études scientifiques aient abouti à des résultats positifs, et ce fait n'a pas peu contribué à prolonger jusqu'à nos jours cette attitude d'esprit peu rationnelle.

Cependant, dès le début du XX^e siècle, les chimistes et les physiciens s'accordaient à reconnaître la nature chimique de la catalyse de contact.

Sabatier écrivait en 1911: «La catalyse nous semble donc en général résulter de phénomènes purement chimiques accomplis grâce à la présence du catalyseur qui donne, avec l'un des éléments du système primitif, une combinaison temporaire instable dont la destruction ou la réaction rapide sur les autres éléments déterminent la transformation du système, le catalyseur étant régénéré semblable à lui-même, capable de poursuivre indéfiniment le même effet.» Ce point de vue était opposé à l'explication dite «physique» de la catalyse par l'adsorption dans les pores du solide, qui provoquerait une concentration locale élevée de réactifs. Nous savons maintenant que les phénomènes d'adsorption sont complexes, et qu'il faut distinguer la rétention des molécules à la surface de tous les solides par des forces de Van der Waals analogues aux forces qui s'exercent entre les molécules d'un gaz ou d'un liquide – forces faibles et peu spécifiques– de l'adsorption chimique qui est très énergique et très spécifique, car elle crée des liaisons chimiques entre la molécule et les atomes superficiels du solide. Cette chimisorption crée les combinaisons temporaires instables dont parle Sabatier, et active la molécule, qui reste dans son état normal lors de l'adsorption purement physique.

Langmuir écrivait vers la même époque «Les atomes formant la surface d'un solide sont liés à ceux des couches inférieures par des forces semblables à celles qui s'exercent entre les atomes de la partie interne. Depuis les travaux de Bragg sur la structure cristalline corroborés par de nombreuses autres considérations nous savons que ces forces sont de nature chimique. Dans

la couche superficielle, à cause de l'asymétrie des conditions, l'arrangement des atomes doit être toujours légèrement différent de celui de l'intérieur. Ces atomes sont chimiquement insaturés et donc environnés d'un intense champ de forces.»

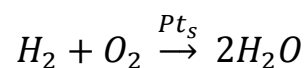
«D'autres considérations m'amènèrent à penser que, lorsque les molécules de gaz entrent en collision avec n'importe quelle surface solide ou liquide, elles ne rebondissent pas en général de façon élastique mais se condensent à la surface, étant retenues par le champ de forces des atomes de cette surface. Ces molécules peuvent ensuite s'évaporer. Le temps qui s'écoule entre la condensation d'une molécule et son évaporation dépend de l'intensité des forces superficielles. L'adsorption est le résultat direct de cet intervalle de temps. Si les forces superficielles sont relativement intenses, l'évaporation aura lieu à une vitesse négligeable, si bien que la surface du solide sera complètement recouverte d'une couche de molécules. Dans le cas d'une adsorption vraie, cette couche n'aura en général pas plus d'une molécule d'épaisseur, car aussitôt que la surface est recouverte d'une monocouche, les forces superficielles sont chimiquement saturées » (1915-1918). La notion de centre actif superficiel se trouve aussi dans les écrits de Langmuir.

Les faces planes d'un cristal doivent être constituées d'atomes formant un réseau plan régulier. La surface des cristaux ressemble donc dans une certaine mesure à un damier.

Quand les molécules de gaz sont adsorbées par une telle surface, elles adoptent des positions définies par rapport au réseau de la surface et tendent ainsi à former par-dessus un nouveau réseau.

Exemple sur la catalyse hétérogène

- a) La réaction de synthèse de l'eau à partir du dihydrogène et du dioxygène peut être catalysée par le platine sous forme solide. Les réactifs sont à l'état gazeux et le catalyseur sous forme solide [12].



- b) La réaction de l'hydrogénation de l'éthylène en éthane est réalisée sur un catalyseur métallique de palladium ou de Nickel supporté sur la silice (Figure I-2).

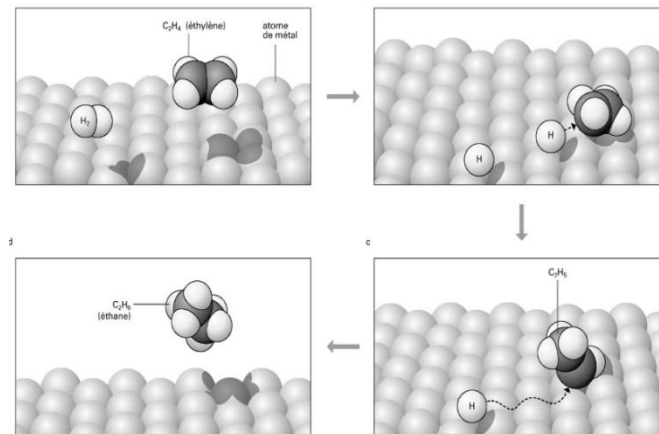


Figure I- 2: Exemple de catalyse hétérogène. Étapes successives lors de la catalyse (hétérogène) de l'hydrogénation de l'éthylène C_2H_4 en éthane C_2H_6

Pour comprendre comment un solide peut avoir telle ou telle action, il est nécessaire de connaître d'abord ses propriétés fondamentales, le caractère des réactifs, la nature des liaisons catalyseurs – réactifs, ce qui revient à dire que le catalyseur solide ne joue pas le rôle d'un lit inerte, il participe à tous les stades de la réaction. Les propriétés catalytiques d'un solide sont déterminées par sa nature et son état électronique, le mécanisme de son action catalytique réside tant à l'intérieur qu'à la surface solide lui-même. La théorie électronique annoncée plus haut permet d'interpréter une grande partie des réactions catalytiques. Les principes directeurs de la catalyse concernant deux grandes notions sont : la « sélectivité » et « l'activité » du catalyseur.

a) L'activité catalytique

La notion d'activité nous renseigne sur l'obtention d'une vitesse de la réaction. Ainsi une grande activité se traduit par une vitesse de la réaction élevée. Un catalyseur très actif nécessite un réacteur de faible volume et la mise en œuvre de faible quantité de catalyseur et les conditions opératoires peu sévères. OSTWALD permet d'exprimer l'activité catalytique par la relation :

$$A = \frac{K}{C}$$

A : Activité catalytique ; **K** : constante de vitesse ; **C** : la concentration du catalyseur.

D'une façon générale, elle s'exprime par la relation

$$A = RT \frac{\text{Log } V_c}{\text{Log } V}$$

V_c et V : Vitesse des réactions catalysée et non catalysée. On exprime aussi l'activité en fonction du rendement pratique

$$A = \frac{R}{Q} \cdot 100$$

R : rendement pratique du produit final.

Q : quantité de catalyseur utilisé. Pour évaluer l'activité d'un catalyseur solide (catalyse hétérogène), on peut soit faire appel à la mesure du rendement soit à la mesure de constantes physiques (conductivité électrique, travail d'extraction électronique, la plus utilisée est celle du microscope à émission de champ).

Cinétiquement : l'activité mesure des vitesses de réaction = f(T, concentrations) []

$$A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{S_{BET} \cdot t} (\text{mole} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{temps}^{-1})$$

Ou

$$A = \frac{n_{R,in} - n_{R,out}}{m_{cat} \cdot t} (\text{mole} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{temps}^{-1})$$

b) La sélectivité :

Un catalyseur sélectif va faciliter la production du produit désiré comparer aux produits secondaires. A titre d'exemple, lorsqu'on utilise l'argent métallique pour catalyser la réaction de formation de l'oxyde d'éthylène, à partir d'oxygène et d'éthylène, cette réaction est accompagnée par la formation plus favorable thermodynamiquement de CO₂ et H₂O. Une bonne sélectivité permet d'obtenir de bon rendement en produits désirés au détriment des produits indésirables [13]. Sélectivité SP (%) : fraction du réactif A converti en produit voulu P.

I-5. Mécanisme général de l'action des catalyseurs

Le mot catalyse a longtemps servi à cacher l'ignorance complète où se trouvaient les chimistes devant certains phénomènes inexplicables. L'action des catalyseurs entre en fait dans le cadre général de l'étude des mécanismes réactionnels, c'est-à-dire de la recherche des étapes successives par lesquelles les molécules des corps mis en réaction se transforment pour donner les produits finaux.

Ces étapes comportent chacune la rupture ou la formation d'un petit nombre de liaisons chimiques entre atomes, et mettent souvent en jeu des intermédiaires très instables et rarement isolables, comme les radicaux libres ou les ions.

La présence du catalyseur modifie le mécanisme réactionnel et ouvre à la transformation une voie souvent plus complexe mais finalement plus rapide, comportant des étapes à faible énergie d'activation. Cela n'est possible que dans la mesure où le catalyseur est lui-même un réactif pour une ou plusieurs de ces étapes, et un produit pour une ou plusieurs autres : il est

donc constamment consommé et régénéré au cours de la catalyse, et il ne reste intact qu'en apparence.

Généralement, le catalyseur réagit avec les molécules de réactif les plus inertes (stables) et les fait entrer dans le cycle réactionnel ; c'est ce que l'on exprime en disant que le catalyseur active ces molécules. Ainsi, un catalyseur d'oxydation « active » la molécule d'oxygène, un catalyseur d'hydrogénation celle d'hydrogène. Cette activation comporte ou non une dissociation de la molécule activée. Les atomes du catalyseur sur lesquels portent ces réactions sont appelés centres actifs.

Les étapes ultérieures libèrent les centres actifs, qui deviennent ainsi à nouveau disponibles pour recommencer le cycle. Par exemple, la molécule à oxyder ou à hydrogéner réagit avec l'oxygène ou l'hydrogène lié au catalyseur. Elle peut elle-même avoir été au préalable activée par un processus semblable. La nature et la réactivité des intermédiaires résultant de la réaction des centres actifs avec les molécules initiales déterminent l'activité et la sélectivité du catalyseur.

Il est relativement facile d'identifier les centres actifs et les espèces intermédiaires dans la catalyse homogène, par les méthodes habituelles de la chimie. La tâche est beaucoup plus difficile en catalyse hétérogène, car ces centres actifs font partie de la surface d'un solide, auquel ils restent liés, mais l'existence de ces centres est bien connue, et elle explique notamment les phénomènes d'adsorption chimique. Toutefois, le rapprochement entre catalyses homogène et hétérogène, et l'emploi des méthodes physico-chimiques les plus modernes permettent d'affirmer que les différences entre ces deux classes de phénomènes ne sont pas aussi grandes que l'on avait pensé.

I-5-1 : Cycle catalytique

L'effet accélérateur du catalyseur implique sa participation à la réaction. Par ailleurs, le catalyseur étant inaltéré n'apparaît pas dans la description stœchiométrique de la réaction : ce n'est ni un réactif, ni un produit. Ces deux observations suggèrent un chemin réactionnel nouveau dans lequel le catalyseur Ca (plus précisément sa partie active S) intervient nécessairement dans au moins trois étapes élémentaires successives :

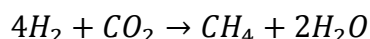
- la première qui implique sa combinaison avec le réactif (ou l'un des réactifs) pour former une espèce intermédiaire instable ;
- la seconde, la transformation de cette espèce en une autre espèce intermédiaire ;
- la troisième, la régénération du catalyseur Ca avec formation du (des) produit(s).

I-6. Les applications :

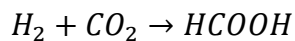
I-6-1. La catalyse et l'énergie :

Un problème majeur est le stockage des énergies intermittentes. L'utilisation de l'énergie électrique produite par des éoliennes ou des dispositifs photovoltaïques pour la production d'hydrogène par électrolyse est une solution envisageable dès aujourd'hui, mais elle pose à son tour le problème du stockage de ce gaz qui est techniquement complexe.

La formation d'hydrocarbures liquides est le moyen de stockage le plus efficace et le plus facile en terme d'utilisations), ce qui explique le succès du pétrole au XX^{ème} siècle. La formation de méthane est une alternative dans la mesure où ce gaz peut être directement intégré dans les réseaux actuels de transport et de distribution. Ceci explique le regain d'intérêt pour les synthèses Fischer-Tropsch qui permettent la transformation du gaz de synthèse provenant à l'heure actuelle de diverses sources (charbon, biomasse...) en hydrocarbures liquides. Une alternative est l'utilisation du dioxyde de carbone piégé (si les procédés de capture se mettent en place) pour le transformer par réaction de Sabatier :



Des approches alternatives se mettent en place utilisant des relais d'hydrogène, c'est-à-dire des molécules capables de capter et de reléguer l'hydrogène dans des conditions douces facilitant ainsi son utilisation (température < 100 °C). Une nouvelle filière très prometteuse a récemment été développée par une équipe allemande de l'Institut de la catalyse de Leibniz. Elle permet d'utiliser le CO₂ pour stocker l'hydrogène sous forme d'acide formique. Cette réaction a lieu en solution (catalyse homogène), utilise un catalyseur à base de fer et est réversible. L'acide formique, liquide et non toxique pourrait ensuite être utilisé comme vecteur d'hydrogène dans diverses applications, notamment de type pile à combustible:



En conclusion, les procédés catalytiques sont indissociables de la filière énergétique actuelle et de toute prospective en matière d'énergie. Ils interviennent aujourd'hui dans la production de la majorité des produits de première nécessité (fibres textiles, matériaux usuels, électronique...). L'accroissement de l'efficacité des processus catalytiques a d'ores et déjà permis d'apporter des solutions pour réduire la demande en énergie et la production de résidus polluants. La catalyse intervient également directement dans les processus de conversion et de stockage d'énergie. De plus, de nouveaux procédés faisant appel d'une part aux nanotechnologies, permettant ainsi de coupler propriétés physiques et chimiques, et d'autre part à une approche bio-inspirée sont aujourd'hui à l'étude. Cette recherche pourrait conduire

à une meilleure efficacité dans la conversion et l'utilisation des énergies renouvelables (notamment solaire et éolienne).

I-6-1. La catalyse et la production de la matière

- **santé :**

Développement de nouveaux médicaments protéines et enzyme artificielle

- **Alimentation :**

Protection des cultures, fixation d'azote substitution optimisation des engrais

- **Matériaux :**

Production de nouveaux matériaux: plastiques textiles biomatériaux matériaux autoréparables

I-6-2. La catalyse et l'environnement

Face au nombre croissant de véhicules motorisés et pour limiter la pollution de l'air, depuis la fin des années 1990, de nombreux pays ont rendu un élément catalyseur obligatoire pour les moteurs à essence et/ou diesel. Cependant les véhicules sont toujours plus nombreux, et ils parcourent des distances croissantes, et certains polluants ne sont pas traités par les catalyseurs.

Enfin, il semble que certains pots catalytiques vieillissent mal et puissent perdre une partie de leur contenu dans l'environnement. Outre que ces métaux sont précieux, ils peuvent polluer.

Impacts positifs : Les pots catalysés ont permis de diminuer les émissions de 3 polluants monoxydes de carbone (CO, toxique), oxydes d'azote (précurseurs de l'ozone) ainsi que des hydrocarbures imbrûlés (polluants et parfois mutagènes et cancérigènes), et indirectement du plomb (en favorisant les carburants sans plomb) [14].

- Parmi les procédés les plus récents en utilisant la catalyse dans le traitement de l'eau et l'air, sont **les procédés d'oxydation avancés POA**. Ces POA apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement.

I-7. Les avantages et les inconvénients de différent type de la catalyse :

Les avantages de la catalyse homogène par rapport à la catalyse hétérogène sont les conditions de réaction plus douces telles que des pressions basses et basses, des températures

modérées et souvent une meilleure sélectivité. Par contre Les avantages de la catalyse hétérogène par rapport à la catalyse homogène sont la facilité de séparation du catalyseur des réactifs et des produits, ainsi que la possibilité de traiter facilement les catalyseurs désactivés.

CHAPITRE II : LA PHOTOCATALYSE HÉTÉROGENE ET LEURS APPLICATIONS

II-1. Introduction:

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal. En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, Elle est définie comme étant une accélération de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'un semi-conducteur appelé photocatalyseurs [15].

Elle présente une forte activité dégradante et la minéralisation des organiques. Parmi ses inconvénients on peut faire part de, pas d'activité photocatalytique sans l'ultraviolet (UV). La performance d'un catalyseur se résume sur : sa sélectivité (orientation), l'activité (vitesse) et sa stabilité. La photocatalyse c'est l'irradiation d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction en passant par la bande interdite appelée band gap, De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydoréduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont OH^\bullet au fort pouvoir oxydant.

D'une façon analogue aux réactions catalytiques, la réaction ne peut être qualifiée de photo-catalytique que dans le cas où les photocatalyseurs n'est ni consommé ni modifié lors du processus. Cependant, Ohtani souligne en 2008 [16] qu'il est dangereux de considérer le photocatalyseur comme un catalyseur. D'un point de vue thermodynamique, un catalyseur classique agit en diminuant l'énergie d'activation de la réaction ce qui n'est pas le cas du photocatalyseur.

L'étude de la photocatalyse est une discipline scientifique dont les premières publications datent du 20ème siècle. La première d'entre elles comportant le terme de photocatalyse dans son titre remonterait même à 1911 dans un journal allemand [17]. En France, Marc Landau publiera en 1913 à l'académie des sciences un rapport évoquant le pouvoir photo-catalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique [18]. La photocatalyse se serait ainsi développée en Europe avec notamment le travail de Hauffe et

Doerffler sur l'oxydation du CO en présence d'oxyde de zinc publié en 1964. [19]. Les auteurs parlent alors de « photocatalyse hétérogène » pour la première fois dans une revue internationale. Cette notion de « photocatalyse hétérogène » sera par la suite développée à partir des années 1970 à Lyon par l'équipe de Teichner via leurs travaux sur l'oxydation partielle des paraffines [20] et à travers plusieurs publications. En 1972, la publication dans la revue Nature d'un travail sur la photolyse de l'eau sur une électrode semi-conductrice, publiée initialement au Japon en 1969 par Fujishima et Honda [21], créera, selon certains, un véritable « séisme » marquant alors le début de l'essor de la discipline au niveau international [22]. La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancée (POA).

II-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ quelques décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules organiques, qui résistent à la dégradation biologique, en CO₂ et H₂O par le biais d'espèces radicalaires très réactives. Ainsi, les POA sont tous basés sur la production d'espèces radicalaires in situ en particulier le radical hydroxyle (•OH), ce dernier pouvant être produit par quatre différents procédés [23].

II-2-1. Les procédés photochimiques

a) La photolyse de l'eau

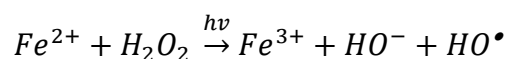
La photolyse consiste en l'irradiation de l'eau qui contient l'effluent par un rayonnement UV de longueur d'onde appropriée sans catalyseur afin de fractionner la molécule H₂O en radicaux OH[•] et H[•].

b) La photolyse de H₂O₂

Ce procédé consiste à irradier le peroxyde d'hydrogène en le scindant en deux radicaux hydroxyle;

c) Le procédé Fenton H₂O₂/Fe²⁺

C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d'H₂O₂ et de Fe²⁺ en absence de lumière et pour un pH optimum égale à 3:

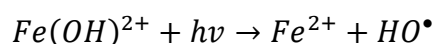


Les radicaux OH[•] générés par cette réaction, peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs

relativement peu chers et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction ($2,8 < \text{pH} < 3$) [24]. Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité du procédé Fenton : Le pH, la température, les concentrations de Fe^{2+} et H_2O_2 et la concentration initiale de polluant.

d) Procédé Photo-Fenton (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$)

La réaction de base de ce procédé est la réaction du procédé Fenton. Cependant on constate qu'en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 254 \text{ nm}$), l'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse des complexes formés par Fe^{3+} entraîne la régénération de Fe^{2+} consommés par la réaction Fenton et produit des radicaux hydroxyles additionnels :



Grâce à l'irradiation, on obtient une régénération du catalyseur Fe^{2+} et une source supplémentaire de OH^\bullet . Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients : génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle stricte du pH ($2.8 < \text{pH} < 3$) [24].

II-2-2. La photocatalyse

La photocatalyse peut être en système homogène et hétérogène.

Dans la photocatalyse homogène, le photocatalyseur est dans la même phase que l'effluent à traiter.

II-3. La photocatalyse hétérogène

Si le catalyseur se trouve dans une autre phase que les réactifs et les produits, on parle de la catalyse hétérogène. Dans notre cas le catalyseur est à l'état solide et le procédé est en phase liquide-solide.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs (ex. TiO_2) avec une énergie photonique adaptée au solide. Elle permet la formation de la paire électron-trou. Ces derniers entreront dans des réactions d'oxydoréduction avec des espèces adsorbées pour former des espèces radicalaires. Ces radicaux déclencheront à leurs tours des réactions d'oxydo-réduction avec des molécules surtout organiques jusqu'à leur minéralisation complète.

II-3-1. Les matériaux

Entre les conducteurs et les isolants se trouvent les semi-conducteurs. Les bandes respectivement de valence et de conduction sont séparées par une bande interdite (gap).

Lorsque la température tend vers 0 K, on distingue donc trois cas de matériaux selon le remplissage des bandes et la valeur du gap :

- (i) Premier cas : la bande de conduction est partiellement remplie. Le matériau contient donc des électrons susceptibles de participer aux phénomènes de conduction, il est conducteur,
- (ii) Deuxième cas : la bande de conduction est vide et la bande interdite (gap) est grande. Le matériau ne contient alors aucun électron capable de participer à la conduction. Le matériau est isolant.
- (iii) Troisième cas : la bande de conduction est vide mais le gap est plus faible. Une augmentation de température ou excitation par une source lumineuse permet de faire passer les électrons de la bande de valence à la bande de conduction. Le matériau possède donc les caractéristiques d'un semi-conducteur.

La figure II-1 montre que c'est l'énergie (ou largeur) de la bande interdite qui détermine le type de matériau: conducteur, semi-conducteur ou isolant [25].

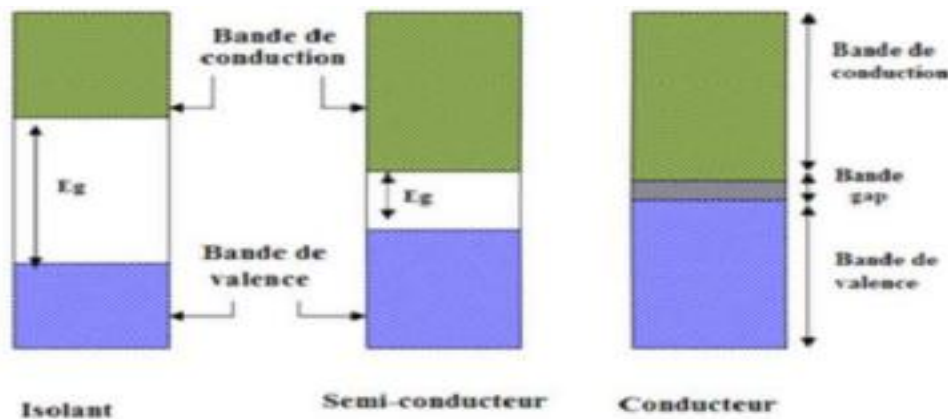
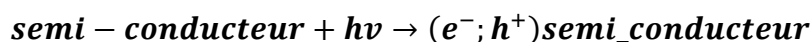


Figure II- 1: Configuration des bandes électriques d'un conducteur, semi-conducteur et d'un isolant

En photocatalyse, le catalyseur utilisé est un semi-conducteur, à la différence d'un conducteur métallique qui possède un quantum d'états électroniques, un semi-conducteur se caractérise par une série de niveaux énergétiquement clos, en particulier une bande interdite (BI ou « band gap»). La bande interdite de quelques eV sépare la bande occupée de plus haute énergie (la bande de valence, BV) de la bande de conduction (vide à l'état fondamental, BC).



La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine l'énergie de Gap (Figure II-2).

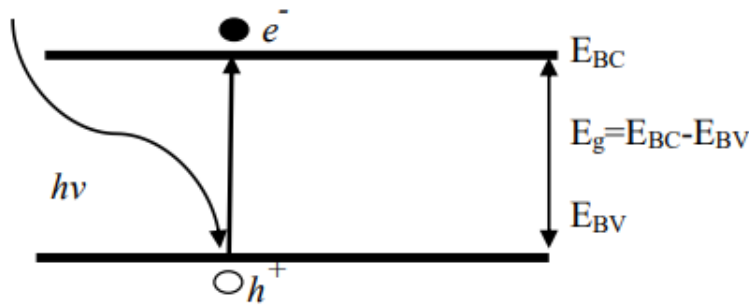
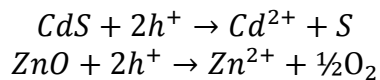


Figure II- 2: Schéma représentant la création de la paire électron-trou par photon

Les photocatalyseurs les plus étudiés sont TiO₂, ZnO et CdS. Des études pour l'application solaire s'intéressent malgré tout aux calogènes (CdS, CdSe) car ils possèdent de faibles bandes interdites. Malheureusement, ils se corrodent facilement même si l'ajout de sulfures et sulfites réduit en partie ce phénomène. De plus, le relargage d'ions toxiques tels que Cd²⁺ en solution rend CdS inutilisable à des fins dépolluantes (Eq) [26].

De même, l'hématite (-Fe₂O₃), qui possède une bande de valence très oxydante (2,3 eV) Et une bande de conduction à grand pouvoir réducteur (0V) [27], et ZnO pourraient être des Photo catalyseurs de grand intérêt puisqu'ils présentent de fortes activités dans le visible mais ils souffrent également de photo-corrosion. Ces réactions sont réactions de compétition et affaiblissent l'activité photo catalytique.



Parmi les semi-conducteurs (Tableau II-1), le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus approprié pour la photo catalyse dans un but de dépollution grâce à sa stabilité photochimique, son inertie chimique et biologique mais aussi son faible coût [28].

Tableau II- 1: Liste des semi-conducteurs utilisés en photocatalyse

Semi-conducteur	Bande de valence E_{BV} (eV)	Bande de conductance 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-3-2. Le dioxyde de titane

a) *Structure cristalline et stabilité*

L'oxyde de titane (TiO₂) est un pigment blanc obtenu directement à partir du minerai du titane. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les cosmétiques et les papiers. Le dioxyde de titane peut se présenter sous trois formes allotropiques cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite. La cellule cristalline unitaire, ainsi que les propriétés structurales des différentes phases cristallines. Seuls le rutile et l'anatase schématisées respectivement dans les Figures II-3 et II-4 présentant une maille unitaire tétragonale jouent un rôle dans les applications photocatalytiques du TiO₂ [29]. Dans les conditions standards, la phase rutile est le polymorphe du TiO₂ le plus stable d'un point de vue thermodynamique, tandis que l'anatase est une forme métastable. Le passage de l'anatase au rutile commence à partir d'une température supérieure à 873 K [30]

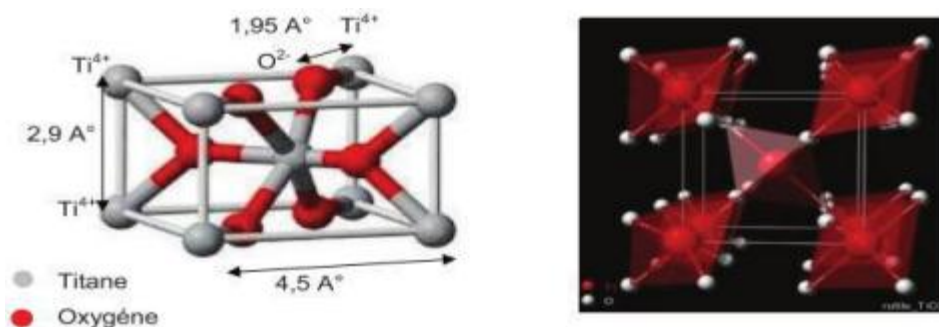


Figure II- 3: Structure cristallographique du rutile.

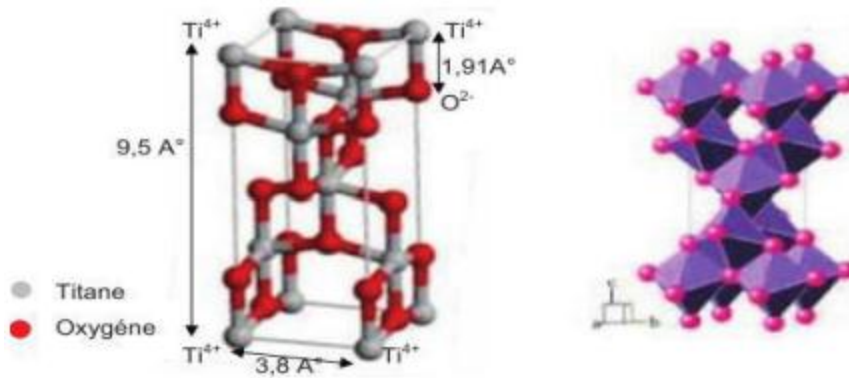
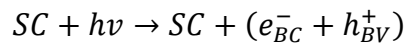


Figure II- 4: Structure cristallographique de l'anatase.

II-4. Principe et mécanisme de la photocatalyse hétérogène

II-4-1. 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 [31] (Figure II-5). 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 [32] :



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 .

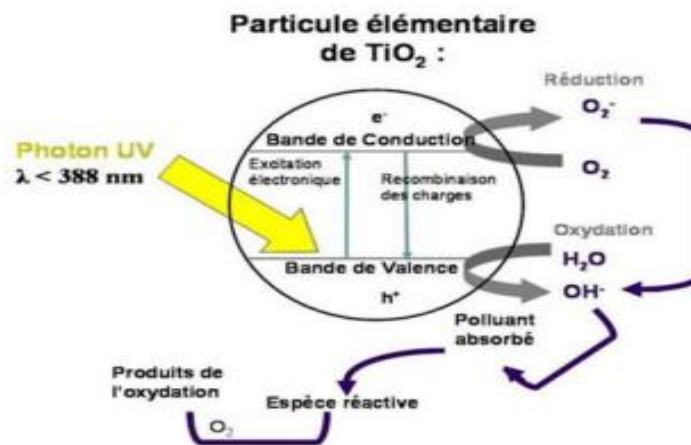


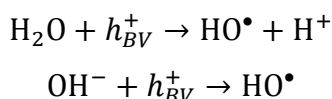
Figure II- 5: Principe de la photocatalyse hétérogène avec semi-conducteur.

La photocatalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo-catalytique peut être divisé en cinq étapes:

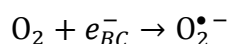
- 1) Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur;
- 2) Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur;
- 3) Réaction sur la surface de la phase adsorbée;
- 4) Désorption des produits;
- 5) Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur

II-4-2. Mécanisme réactionnel de l'espèce adsorbée

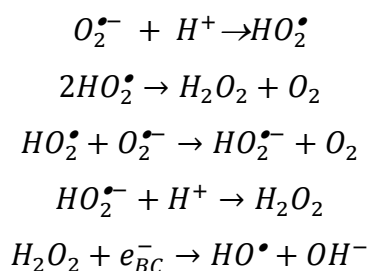
Les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées pour générer des espèces radicalaires ou oxyder les molécules polluantes. Ainsi par exemple, H₂O et les ions OH⁻ réagiront avec les trous positifs pour former des radicaux hydroxyles HO[•] selon les réactions ci-dessous [33]:

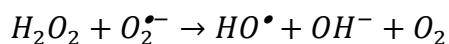


Il est bien connu que les radicaux HO[•] se forment non seulement via les trous de la BV mais également via les électrons de la BC. En effet, l'oxygène présent dans le fluide va piéger les électrons de la BC pour former les anions super-oxydes (O₂^{•-}) selon la réaction suivante :



Ces anions super-oxydes vont conduire à la formation des radicaux (HO₂[•], HO[•]) selon la chaîne réactionnelle qui suit :





Ces intermédiaires (ion radical superoxyde, hyper-oxyde, peroxyde d'hydrogène radical hydroxyle). initient la transformation oxydative des substances organiques en produits finaux de réaction (CO₂, H₂O et sels minéraux) [34].



L'efficacité de la dégradation photo-catalytique dépend fortement des conditions opératoires telles que la nature du photocatalyseur, sa concentration en suspension dans l'effluent à traiter [35], mais également du taux d'adsorption des molécules à la surface du semi-conducteur [36] et de la paire (e^-/h^+) qui forment un système des réactions oxydoréductions puissantes misent en jeu, capables de dégrader la plupart des composés adsorbés.

II-4-3. Recombinaison des charges photo-induites

La recombinaison de paires électron-trou (e^-/h^+) est un phénomène qui peut annuler ou réduire l'efficacité photo-catalytique [37]. 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) [38]. 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.

II-5. Facteurs influençant le procédé de photocatalyse

Plusieurs paramètres influent sur l'efficacité photo-catalytique. 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 [39].

II-5-1. 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 Wurtzite, blende de zinc ou rocksalt, il peut également être considéré comme une alternative au dioxyde de titane (TiO_2) en raison de leurs propriétés optiques similaires [40].

Le TiO_2 , peut être cristallisé en trois polymorphes différentes (**Fig II-4**): anatase (quadratique), rutile (tétragonale) et métastable brookite (orthorhombique).

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 [41]; l'anatase possède une meilleure adsorption vis-à-vis de l'oxygène que le rutile [32]

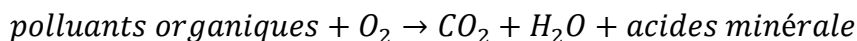
b) La porosité et la surface spécifique

La surface spécifique qui est inversement proportionnelle à sa taille des particules possède une importance fondamentale dans le taux d'efficacité photo-catalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [42].

II-5-2. Paramètres extrinsèques

a) L'oxygène dissous

La présence d'oxygène dissous (accepteur d'électrons) est essentielle pour l'élimination photo-catalytique 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 $\text{O}_2^{\ominus-}$, ils peuvent également contribuer à la stabilisation des radicaux organiques issus des polluants présents dans la solution aqueuse [43].



b) Le pH de la solution

Le pH est l'un des paramètres déterminant l'efficacité photo-catalytique. 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 [44].

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 [45].
- $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCN}}$: 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 [46]. Une réduction de l'activité photo-catalytique a lieu entre 20°C et 80°C due à deux raisons majeurs ; la désorption favorisée par la faible dépendance de la vitesse de réaction vis-à-vis de la température [47] et l'augmentation du phénomène de recombinaison des paires d'électron/trou [48].

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 [49]. 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 photo-catalytique, ce phénomène est connue par l'effet d'écran [50].

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 [51]

f) L'intensité du flux lumineux

L'efficacité photo-catalytique 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:

$$E = \frac{h.c}{\lambda}$$

Où h: constante de Planck ($4,14.10^{-15}$ eV.s), c: célérité de la lumière dans le vide ($3 \cdot 10^8$ 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 [52].

II-6. Domaines d'application de la photocatalyse

La photocatalyse trouve de multiples applications (Figure II-6)

- ✓ **Dépollution de l'eau:** purification et potabilisation de l'eau, traitement des effluents industriels afin de limiter les rejets chargés en composés toxiques ;
- ✓ **Dépollution de l'air:** destruction des bactéries à l'origine de nuisances olfactives ou présentes en milieu hospitalier, réduction de la pollution de l'air d'un environnement urbain;
- ✓ **Surfaces dites autonettoyantes:** augmentation de la durée entre deux nettoyages d'une surface.

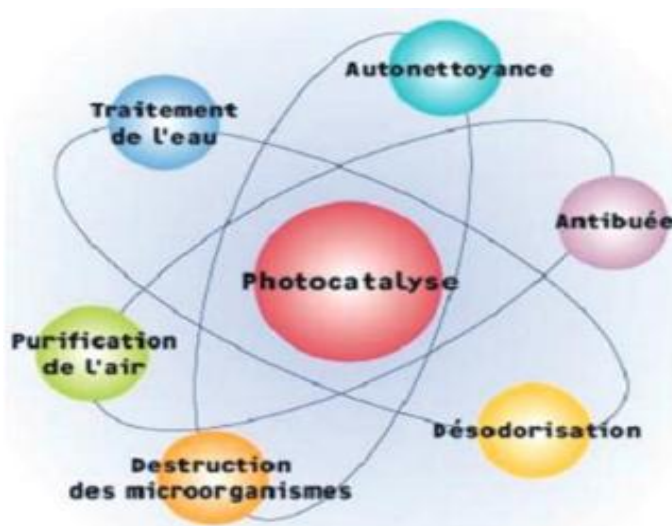


Figure II- 6: Domaines d'applications de la photocatalyse

II-6-1. Traitement de l'air

La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Depuis les années 90, la photocatalyse a prouvé son efficacité envers la dépollution de l'air. En effet, ce procédé a permis la dégradation de plusieurs molécules toxiques, à savoir principalement, les oxydes d'azotes (NO et NO₂), le monoxyde de carbone (CO), et de façon générale les composés organiques volatils (COV) A l'échelle industrielle, les revêtements anti NOx comme le ciment anti polluant et des pavements photocatalytiques constituent une part importante du marché.

II-6-2. Traitement de l'eau

La pollution de l'eau est due aux rejets agricoles (des pesticides, des engrais), aux rejets industriels ainsi qu'aux rejets domestiques. Il est évident que si l'on veut avoir une eau consommable, il faut la traiter de manière à obtenir les qualités nécessaires à son utilisation.

Le traitement de l'eau se fait habituellement par des procédés tels que la filtration, la décantation, la stérilisation. 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.

De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de colorants dans l'eau. Le bleu de méthylène est l'un des colorants de références pour analyser les performances photocatalytiques de TiO₂, sous forme de poudres ou de films.

II-6-3. Traitement autonettoyant et antibuée

Les propriétés autonettoyantes et antibuée combinent deux phénomènes: la photocatalyse et la super hydrophilie. On parle de "super hydrophilie" quand l'angle de contact de l'eau sur une surface devient proche de zéro et donc quand la surface du matériau ne retient plus l'eau. L'effet super hydrophile photo induit sous rayonnement UV sur des films de TiO_2 a été mis en évidence par le groupe de Fujishima en 1997. En effet, quand une fine couche de TiO_2 déposée sur un substrat, est illuminée par un rayonnement UV, l'angle de contact initialement important diminue jusqu'à presque zéro: il n'y a pas formation de gouttes mais un film d'eau continu qui emporte les particules vers le bas et contribue au nettoyage de la surface (vitrage) par effet mécanique et à sa protection contre la buée. Parallèlement, la surface de TiO_2 peut décomposer sous UV des contaminants organiques adsorbés (comme les acides gras par exemple) et lui conférer des propriétés autonettoyantes.

Lorsqu'on parle de traitement autonettoyant, le lien est souvent fait avec les surfaces vitrées dont les applications industrielles sont les plus développées. Mais, on peut également traiter des surfaces telles que les céramiques, les plastiques, le béton, le ciment, le carrelage ou les textiles.

II-7. Avantages de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective
- Minéralisation totale possible : formation de H_2O et CO_2 et autres espèces
- Elle fonctionne à température et pression ambiante
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

II-8. Les inconvénients de la photocatalyse

- Limitation par le Transfert de masse.
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction.
- Colmatage des filets.
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.
- Eaux usées troubles posent des problèmes sur la dégradation photo catalytique.

CHAPITRE III : APPLICATION DE PHOTOCATALYSEURS SUPPORTES A LA DEGRADATION DE RHODAMINE B

III-1. Introduction

De nos jours, la dépollution de l'eau est devenue un enjeu majeur. Les procédés conventionnels de dépollution sont nombreux, leur avantage est d'éliminer les polluants à fortes concentrations, l'inconvénient dans ces traitements, c'est qu'il s'agit de transfert de pollution d'un milieu aqueux vers un milieu solide (les boues) de plus ces traitements ne sont pas efficaces pour les polluants à faibles concentration. Dans ce cas, on s'oriente aux nouveaux procédés connus par les procédés d'oxydation avancés, la photocatalyse hétérogène fait partie de ces POA Elle favorise l'élimination de la pollution en particulier la micropollution organique bio-récalcitrante. Elle s'effectue dans des conditions de température ambiante et pression atmosphérique.

L'adsorption des colorants sur la surface d'un photocatalyseur, est un processus important que le processus d'oxydation photocatalytique. En effet, l'adsorption du polluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très utile pour le déroulement de la réaction photocatalytique. Selon certains auteurs [53,54] l'adsorption est au préalable indispensable à la photodégradation.

Dans ce chapitre sont présentes les résultats de la dégradation du colorant Rhodamine B par photocatalyse sous l'irradiation visible par un matériau supporte

III-2. Matériaux et Méthodes

III-2-1. Le polluant choisi : la Rhodamine B

Le colorant choisi étant la Rhodamine B, un colorant cationique. Il a pour formule brute $C_{28}H_{31}ClN_2O_3$. C'est un colorant basique de la classe des Xanthène. Il se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre.

Les propriétés physiques et chimiques de la Rhodamine B sont regroupées dans le tableau III. 1.

Tableau III- 1: Caractéristiques physico-chimiques du Rhodamine B.

Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Nomenclature	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
Structure	
Masse molaire	479,01 ± 0,028 g/mol
T° fusion	210-211 °C
Solubilité	50 g.L-1 à 20 °C dans l'eau
Masse volumique	0,79 g.cm ⁻³
Odeur	Inodore
Absorption maximale	553 nm
Classification	Xanthène
Aspect	Cristaux verts sombres

La Rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux, et provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires, en raison d'effets multiples sur la santé humaine, certains pays ont légiféré et interdit son application. Aux Etats-Unis les «couleurs dans les règlements alimentaires» on a classé la Rhodamine B comme un colorant illégal en raison de la nature dangereuse de la Rhodamine B. Quand ces substances s'accumulent dans le corps au fil du temps, il peut même causer le cancer. L'administration des aliments et des médicaments FDA, a maintenant réglementé l'utilisation de rhodamine B des industries cosmétiques, en raison de sa carcinogénèse [55]. Deux voies de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B ont été mises en évidence en présence d'un photocatalyseur (Figure III-1) [55].

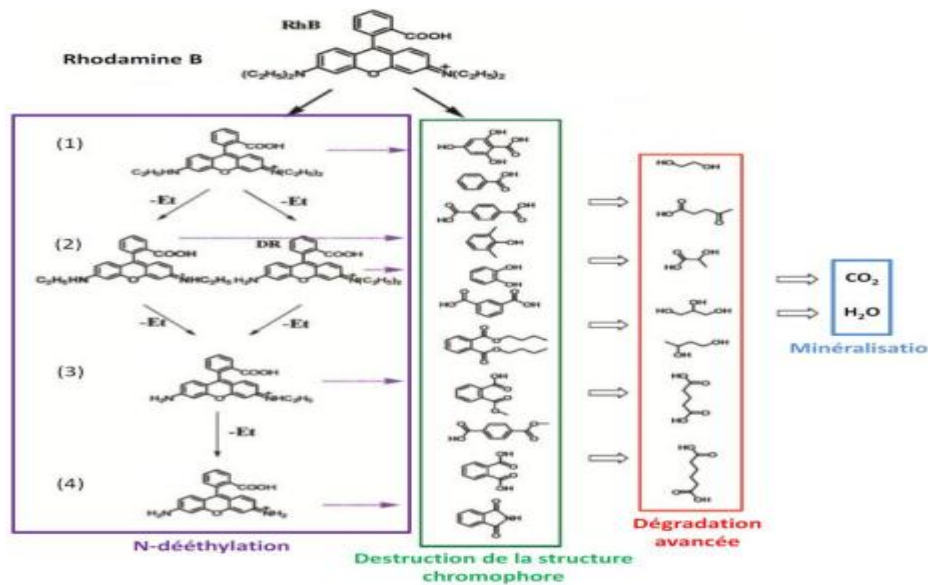


Figure III- 1: Mécanisme de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B

III-2-2 : Préparation des photocatalyseurs

Les photocatalyseurs ont été synthétisés par le doctorant AIMAIEUR Imad Eddine pour ses travaux de thèse par la méthode solvothermale pour avoir deux semi-conducteurs M et F déposés sur un support A. L'effet du rapport molaire (x/y) de M/F et l'effet de la masse du support A ont été étudiés dans l'efficacité de dégradation du colorant Rhodamine B. les matériaux préparés ont nommés comme suit : M_xF_y-Am (x pour la fraction molaire de M, y pour celle de F et m la masse du support A).

Suite aux résultats préliminaires de l'optimisation du rapport molaire x/y et de la masse m du support A. Le travail a été poursuivi avec le matériau optimal c'est-à-dire pour le rapport molaire x/y optimal égale à 0,8/0,2 et pour une masse optimale de support m égale à 50 mg.

A défaut de moyens d'analyse et de caractérisations et de temps, les matériaux préparés n'ont pas pu être caractérisés.

III-2-3. Isotherme d'adsorption

60 mg de matériau M_{0,8}F_{0,2}-A50 a été dispersé dans 60 mL d'une solution de RhB à différentes concentrations et à pH naturel 6,2. Le mélange est mis sous agitation pendant 30 min, séparé par centrifugation et le surnageant est analysé à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible JASCO V-730.

III-2-3 : Photolyse de Rhodamine B

Pour évaluer la stabilité du colorant vis-à-vis la lumière visible de la lampe, une solution de 10 mg/L en RhB à pH naturel (6,2) a été mise sous agitation et sous l'irradiation de cette lampe. La cinétique de la décoloration a été suivie après des temps de prélèvement et analysé comme ci-dessus.

III-2-4 : Photodégradation de Rhodamine B

60 mg du matériau $M_{0,8}F_{0,2}$ -A50 a été mise en suspension dans 60 mL d'une solution de RhB à différentes concentrations entre 35 et 60 mg/L à pH naturel 6,2. Le mélange est agité à l'ombre durant 30 min pour assurer l'équilibre d'adsorption-désorption, un prélèvement a été effectué avant l'aluminage de la lampe. Le mélange est ensuite irradié par la lumière venant de la lampe visible de 500 W de marque MAZDA. La lampe est surmontée de 17 cm du niveau de la solution. La température du mélange est assurée grâce à un refroidissement par circuit ouvert d'eau de robinet.

III-2-5. Détermination des espèces radicalaires

En vue d'identifier l'espèce ou les espèces responsables, parmi les quatre plus connus, de la dégradation du colorant RhB, quatre inhibiteurs ont été utilisés, le sel ETDA di-sodique (Na_2EDTA) pour les trous, acide ascorbique pour $O_2^{\cdot-}$, l'éthanol pour OH° et $AgNO_3$ pour les électrons. Ainsi, 60 mg de matériau $M_{0,8}F_{0,2}$ -A50 a été dispersé dans 60 mL de solution de RhB à 35 mg/L a été mise sous agitation à l'ombre durant 30 min pour assurer l'équilibre adsorption-désorption, puis la lampe a été allumée pour irradié la solution des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers. Le matériau a été séparé par centrifugation et le surnageant a été analysé comme précédemment.

III-2-6 : Réutilisation et stabilité du matériau

Afin d'évaluer la longévité du matériau et la stabilité de son efficacité vis-à-vis la dégradation de RhB, 60 mg du matériau $M_{0,8}F_{0,2}$ -A50 a été mise en suspension avec 60 mL de solution de RhB à 35 mg/L et sous irradiation de la lumière visible dans les mêmes conditions. Le matériau est séparé du surnageant, séché dans l'étuve à 110 °C pendant 2 heures, puis remis dans une autre nouvelle solution de RhB à la même concentration initiale de 35 mg/L en respectant le rapport solide/solution de 1 g/L. L'opération est répétée 4 fois dans les mêmes conditions que la première.

III-3. Résultats et Discussions

III-3-1. Spectre UV-Visible de la Rhodamine B (RhB)

Avant d'effectuer les études de dégradation par la photodégradation du colorant RhB, la première approche consiste en la détermination des propriétés spectrales dans le domaine UV-Visible de ce colorant, c'est-à-dire la détermination de λ_{\max} pour une absorbance maximale du colorant et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Le spectre UV-Visible de RhB à 10 mg/L (Figure III-1) à pH naturel (6,3) a été collecté à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible JASCO V-763. Il en découle du spectre de la figure III-2 une bande très intense à 553 nm dans le domaine visible et 2 à 3 petites bandes dans la région UV.

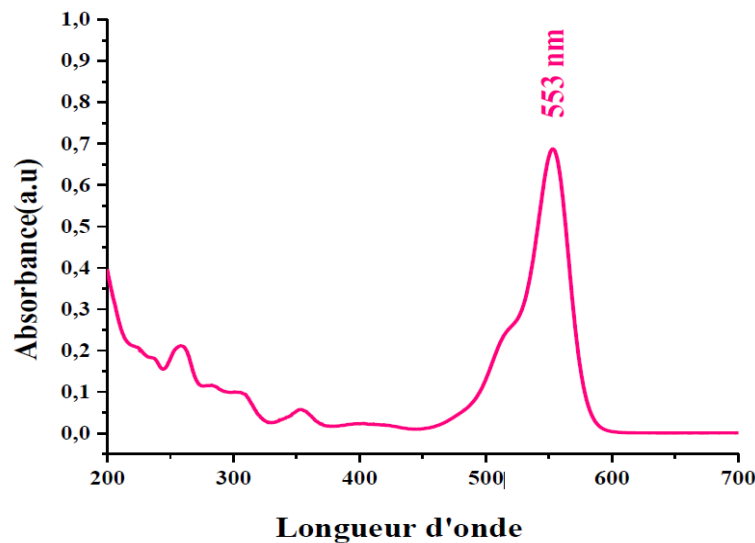


Figure III- 2: Evolution spectrale du colorant RhB à 10 mg/L

III-3-2 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin de vérifier la relation entre la concentration et l'absorbance du colorant RhB, un intervalle de concentration a été choisi entre 0 et 10 mg/L pour établir une courbe d'étalonnage et déterminer l'équation de la loi de Beer-Lambert.

Les résultats de la courbe d'étalonnage sont illustrés sous forme de tracé dans la figure III-3.

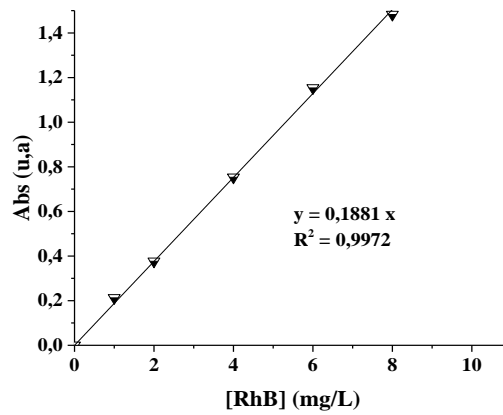


Figure III- 3: Courbe d'étalonnage de la solution aqueuse de RhB

III-3-3. Etude d'optimisation du matériau

a) *Effet du rapport molaire M/F*

Une solution de 60 mL de RhB à 35 mg/L est mise sous agitation à pH naturel de la solution (pH = 6,2) en présence de 60 mg de matériau préparé à différent rapport molaire M/F sans le support A. Le suivie de la décoloration a été effectué qu'après 40 min. le matériau est séparé par centrifugation et le surnageant a été analysé à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-730.

Le taux de décoloration a été calculé par la formule suivante :

$$\% = \frac{C_i - C_t}{C_i} \times 100$$

Les résultats de l'effet du rapport molaire M/F sans le support A sur l'efficacité du matériau vis-à-vis la décoloration de RhB à 35 mg/L sont présentés sous forme d'histogramme dans la figure III-4.

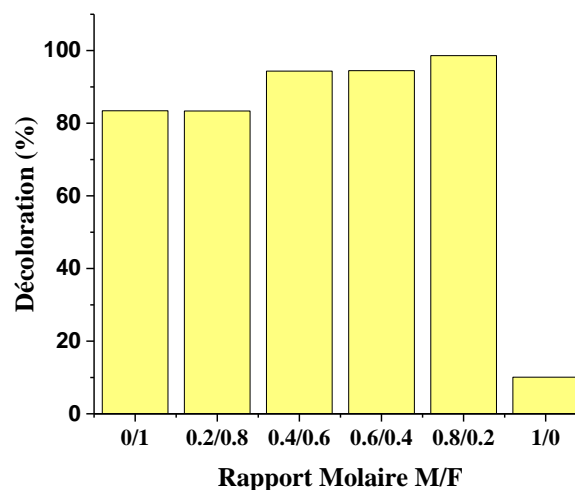


Figure III- 4: Effet du rapport molaire M/F en absence de support A sur l'efficacité de la décoloration au bout de 40 min.

Il en ressort du graphe que l'efficacité dépasse les 80 % pour tous les matériaux sauf pour celui préparé pour un rapport molaire M/F = 1/0 (c'est-à-dire sans le semi-conducteur F). Par ailleurs, le taux le plus élevé de décoloration est obtenu avec le matériau synthétisé avec un rapport molaire M/F = 0,8/0,2. Ainsi et dans la suite de nos travaux, l'étude est effectuée avec ce matériau ($M_{0,8}F_{0,2}$).

b) *Effet de la masse du support A*

Une solution de 60 mL de RhB à 35 mg/L est mise sous agitation à pH naturel de la solution (pH = 6,2) en présence de 60 mg de matériau $M_{0,8}F_{0,2}$ préparé en présence de différente masse de support A. Une étude cinétique pour différents matériaux a été réalisée.

Les résultats de cette étude sous de taux de décoloration sous forme d'histogramme sont présentés dans les figures III-5.

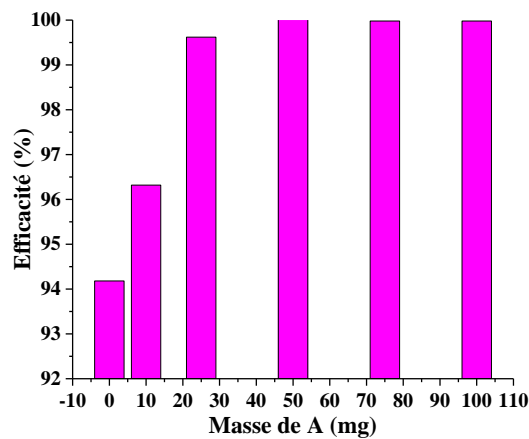


Figure III- 5: Effet de la masse du support A sur le taux de photodécoloration de RhB à 35 mg/L après 40 min d'irradiation.

Les résultats de la cinétique ont été modélisés selon le modèle pseudo-premier ordre et présentés dans la figure III-6.

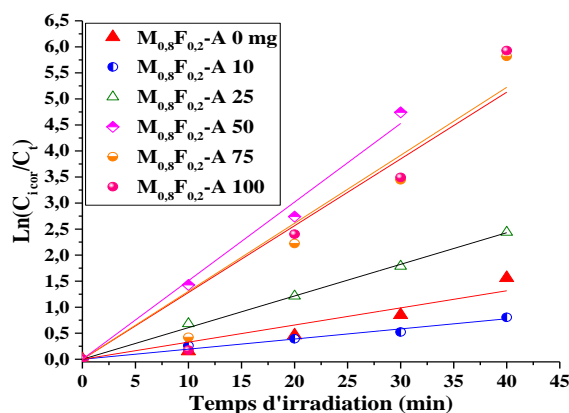


Figure III- 6: Modélisation de la cinétique de photodécoloration de RhB à 35 mg/L en présence de différents matériaux

A partir des tracés de la figure III-6 des valeurs de constante de vitesse pour chaque matériau ont été déterminées et tracées sous forme d'histogramme dans la figure III-7.

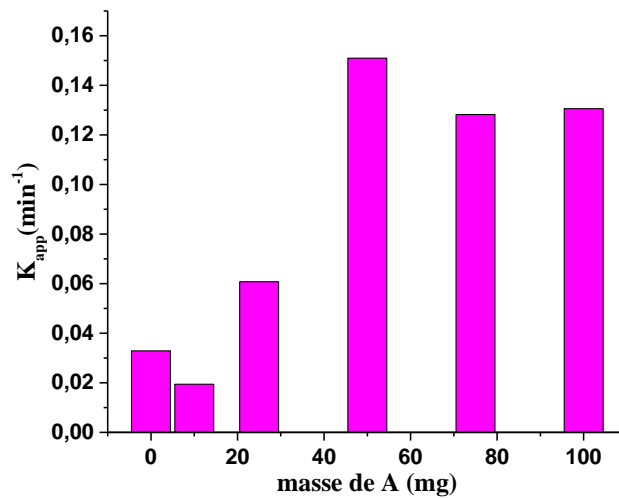


Figure III- 7: Effet de la masse du support A sur la constante de vitesse de photodécoloration de RhB à 35 mg/L après 40 min d'irradiation.

Il en ressort de l'histogramme de la figure III-7 la comparaison est bien distinct en termes de valeur constante de vitesse. En effet, pour le matériau préparé avec une masse de support A de 50 mg affiche une valeur d'environ $0,151 \text{ min}^{-1}$. Ainsi, l'étude sera donc poursuivie avec le matériau $\text{M}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{-A50}$.

III-3-4. Isotherme d'adsorption

Les résultats de l'adsorption sont tracés sous de graphe dans la figure III-8.

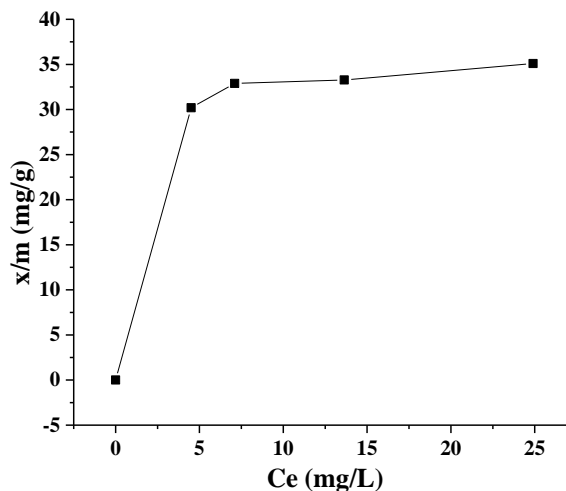


Figure III- 8: isotherme d'adsorption de colorant RhB par le matériau $\text{M}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{-A50}$

Il apparaît que l'allure du tracé appartient à la famille d'isotherme type IV. Sur la base de cette remarque nous pouvons modéliser les résultats de l'isotherme selon les modèles de Freundlich et de Langmuir qui pour équations respectivement suivantes :

Modèle de Freundlich

$$\frac{x}{m} = KC_e^n$$

$\frac{x}{m}$: 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 :

$$\ln\left(\frac{x}{m}\right) = \frac{1}{n} \ln C_e + \ln K$$

Modèle de Langmuir [56]

Le modèle est présenté par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = Q_{\max} \left(\frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right)$$

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 de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}}$$

Les résultats d'adsorption de RhB avec le matériau $M_{0,8}F_{0,2}-A50$ sont tracés selon les deux modèles Freundlich et Langmuir dans la figure III-9 (A) et (B) respectivement.

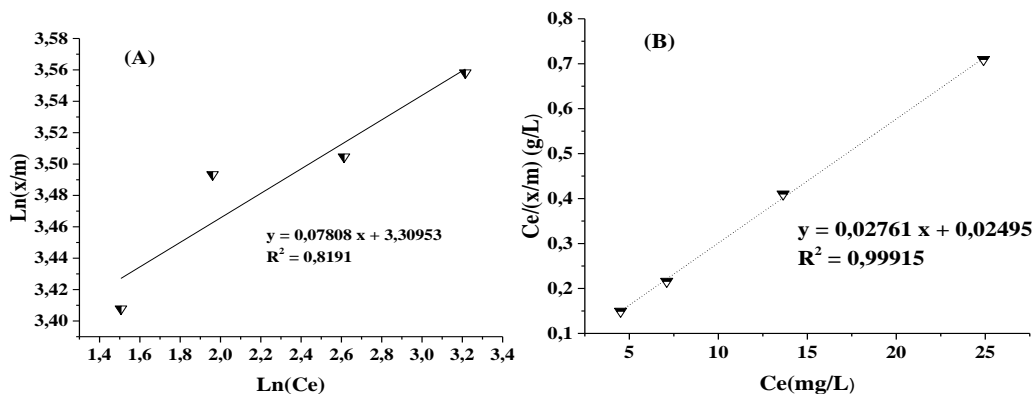


Figure III- 9: Tracés des résultats d'adsorption de RhB par $M_{0,8}F_{0,2}-A 50$ selon Freundlich (A) et Langmuir (B)

A partir des équations des deux tracés, les paramètres des deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau III-2.

Tableau III- 2: Les paramètres des deux modèles d'adsorption de RhB par le photocatalyseur

Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
N	K_F	R^2	Q_{max} (mg/g)	b	R^2
12,81	27,37	0,8191	36,22	1,107	0,9991

Il apparait que selon la valeur de R^2 que les résultats sont en adéquation avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, la valeur de R^2 du modèle de Langmuir frôle l'unité alors que celle de Freundlich est inférieure à 0,82. Par ailleurs, le photocatalyseur exhibe une capacité d'adsorption vis-à-vis la RhB légèrement élevée d'une valeur de 36,22 mg/g par rapport aux photocatalyseurs classiques. Ceci peut être un avantage pour le processus de la photodégradation.

III-3-5. Photodégradation du colorant Rhodamine B

a) *Photolyse de RhB en absence de photocatalyseur*

Avant d'entamer l'étude de la photodégradation du colorant par le photocatalyseur optimisé, il était nécessaire de vérifier la stabilité du colorant vis-à-vis la lumière visible en absence de photocatalyseur. Pour cela, 60 ml d'une solution de RhB à 10 mg/L est irradiée par une lampe visible (500 W) sous une agitation magnétique durant 70 min. La lampe est élevée de 17 cm du niveau du volume de la solution. Cette étape est nommée photolyse de Rhodamine B. les résultats sont présentés dans la figure III-10

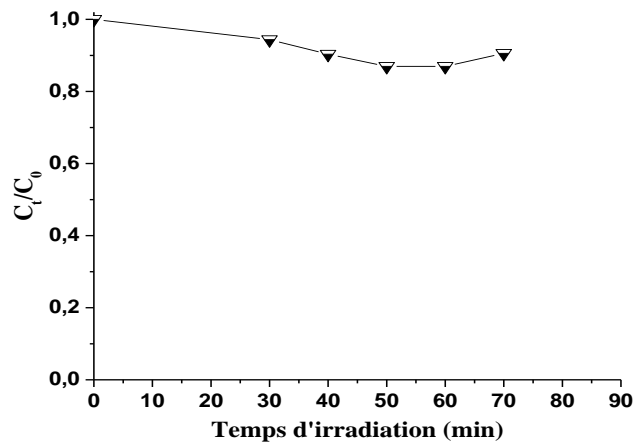


Figure III- 10: Cinétique de la photolyse de RhB à 10 mg/L en absence de photocatalyseur

Il apparait du graphe de la figure III-10 que la RhB résiste bien aux irradiations de la lumière visible même à faible concentration de 10 mg/L.

b) Photodégradation de RhB en présence de photocatalyseur

Les résultats de la cinétique de dégradation photocatalytique de Rhodamine B différentes concentration par le matériau sont présentés dans la figure III-11.

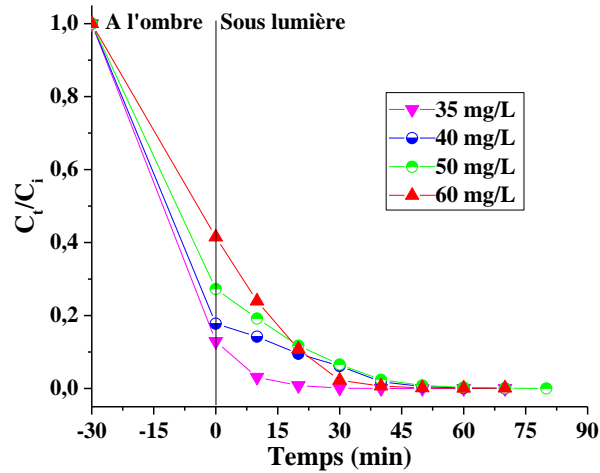


Figure III- 11: Cinétique de la photodégradation du colorant RhB à différente concentration en présence de $M_{0,8}F_{0,2}-A50$

c) Modélisation de la cinétique de photodégradation

Selon plusieurs travaux, La vitesse de dégradation photocatalytique de de la plupart des composés organiques est décrite par le modèle cinétique du pseudo premier ordre d'équation suivante :

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C$$

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

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

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app}t$$

Les tracés des résultats selon la forme linéarisée sont présentés dans la figure III-12.

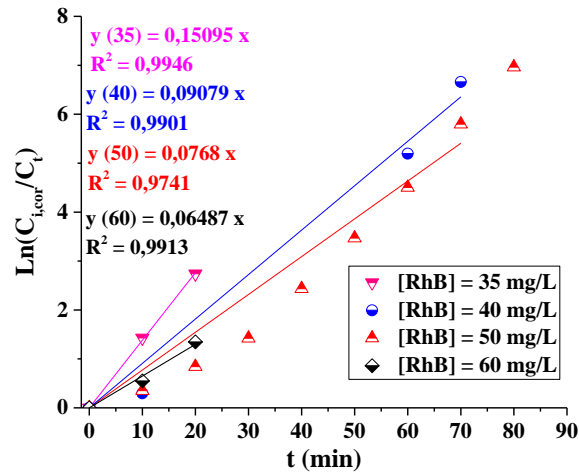


Figure III- 12: Modélisation de la cinétique de la photodégradation de RhB à différentes concentrations initiales

A partir des tracés, les paramètres du modèle cinétique ont été déterminés et regroupés dans le tableau III-3. Il apparaît que les valeurs des constantes cinétiques diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale.

Tableau III- 3: Paramètres de la cinétique de photodégradation de RhB à différentes concentrations en présence de $M_{0,8}F_{0,2}$ -A50

$[RhB]_i$ (mg/L)	$[RhB]_{i,cor}$ (mg/L)	K_{app} (min^{-1})	V_0 ($\text{mg L}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2
35	4,51	0,135	0,6087	0,9946
40	7,64	0,0908	0,9633	0,9901
50	13,64	0,0768	1,0475	0,9741
60	24,90	0,0649	1,6160	0,9913

L'efficacité de la photodégradation de polluant dépend des phénomènes de surfaces, en effet, pour une meilleure efficacité, mieux avoir une bonne adsorption de polluant à la surface de photocatalyseur. Ce phénomène est régi par un modèle connue par Modèle de Langmuir-Hinshelwood qui a pour équation suivante :

$$v_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}}$$

La détermination des paramètres de ce modèle est réalisée par le tracé de sa forme linéaire représentée par l'équation suivante :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{i,cor}}$$

Où :

v_0 ($\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$) est la vitesse initiale de décoloration photocatalytique, 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 $C_{i,cor}$ (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 $1/V_0$ en fonction $1/C_{i,cor}$ représenté sur la figure III-13

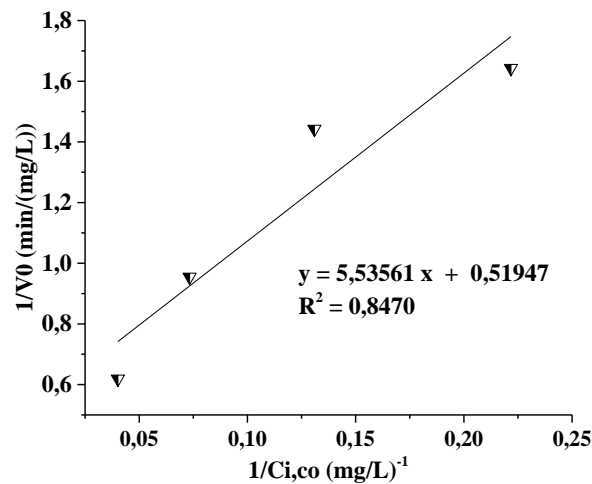


Figure III- 13: Tracé du modèle Langmuir-Hinshelwood

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 III-4. Les valeurs de K_{L-H} et de K_{ads} ont été comparées à celles de photocatalyseurs dont le support est différent.

Tableau III- 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	[Ref]
M_{0,8}F_{0,2}-A50	1,925	0,094	0,8980	Ce travail
S-PVP-GW	3,5643	0,1697	0,8955	[57]
S-PVP	2,4344	0,1198	0,9777	[57]

Il en ressort du tableau III-4 que le matériau préparé M_{0,8}F_{0,2}-A50 présente une constante cinétique ($1,925 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) moins que celles obtenues avec les deux matériaux ($3,5643$ et $2,4344 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) de Mansour Meriem [57] probablement à cause de la faible

constante d'adsorption du matériau ($0,094 \text{ L mg}^{-1}$) par rapport à ceux ($0,1697$ et $0,1198 \text{ L mg}^{-1}$) de Mansour Meriem [57].

c) Identification des espèces responsable à la photodégradation de RhB

La figure III-14 montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photocatalytique de la RhB à 35 mg/L par $\text{M}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{-A50}$ sous la lumière visible.

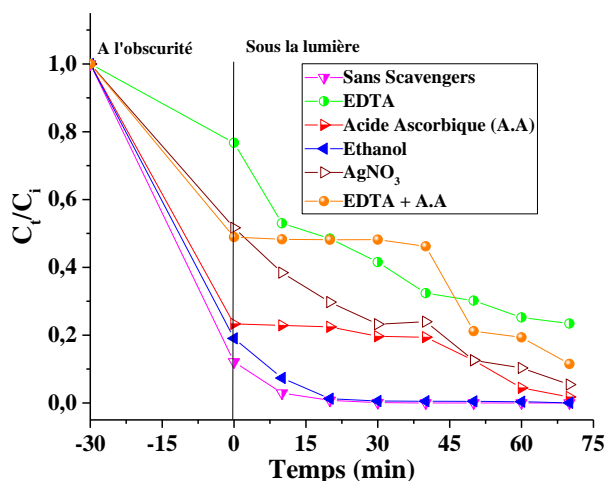


Figure III- 14: Effet des inhibiteurs sur l'efficacité de la photodégradation de RhB à 35 mg/L en présence de $\text{M}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{-A50}$

Une décoloration presque complète a été obtenue après 20 min dans les deux cas sans scavengers et en présence de l'éthanol (scavenger de (HO^\bullet)), ce qui nous laisse supposer que le radical HO^\bullet ne contribue pas à la photodégradation. L'addition de l'EDTA (en tant que piègeur de trou) diminue l'efficacité d'environ 50% durant la même période, ceci démontre que les trous (h^+) sont des espèces majoritaires dans la photodégradation de RhB. Par ailleurs, lorsque l'acide ascorbique (scavengers de superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$)) est utilisé, l'efficacité diminue d'environ de 20 % après 20 min par rapport à celle obtenue sans scavengers, pouvant ainsi, que le radical anion superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) contribue moyennement à la photodégradation. La contribution du l'anion superoxyde est démontrée lorsque l'inhibiteur des électrons est ajouté puisque l'efficacité a diminué de 30%. En effet, l'anion radicalaire le superoxyde ($\text{O}_2^{\bullet-}$) est formé entre l'oxygène dissout et les électrons de la bande de conduction.

d) Réutilisation et stabilité

La stabilité du matériau $\text{M}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{-A50}$ comme photocatalyseurs sous l'irradiation de la lumière visible a été testé après 5 cycles (Figure III-15). Le photocatalyseur $\text{M}_{0,8}\text{F}_{0,2}\text{-A50}$

présente une très bonne stabilité, en effet, une chute d'environ 7,6 % dans l'efficacité a été observée, ce qui nous laisse penser que le photocatalyseur préparé est un bon candidat pour être utilisé dans la photodégradation de polluants organiques.

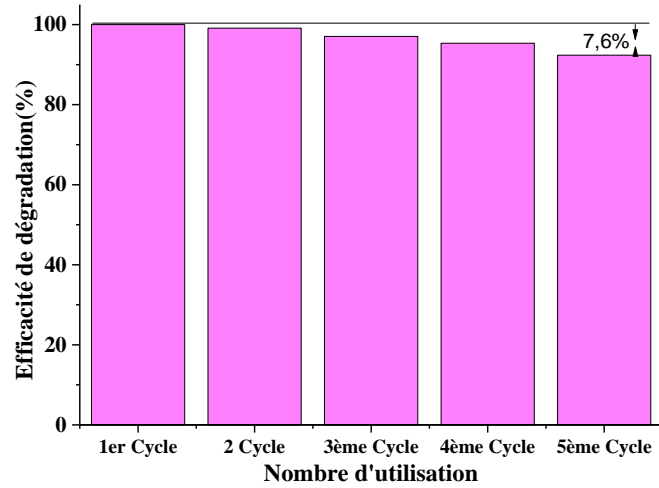


Figure III- 15: Stabilité et Réutilisation du photocatalyseur préparé dans la photodégradation de RhB à 35 mg/L

CONCLUSION GÉNÉRALE

La pollution de l'environnement est l'un des défis majeurs auxquels l'humanité est confrontée aujourd'hui. Les colorants constituent un facteur majeur de cette pollution (une pollution visuelle et organique) qui engendre la dégradation des écosystèmes par la disparition de la vie des faunes et de la flore.

Le travail réalisé au cours de ce mémoire s'inscrit dans le cadre de la dépollution des eaux résiduaires chargées en colorants par un procédé d'oxydation avancée à savoir la photocatalyse hétérogène, cette technique représente une alternative aux traitements traditionnels des eaux pour la dégradation d'un colorant cationique la RhB.

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène déclenchée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs.

L'objectif de cette étude, est la synthèse d'un semi-conducteur ayant une activité photocatalytique dans le domaine du visible, Les photocatalyseurs ont été synthétisés simultanément par la méthode solvothermale pour avoir deux semi-conducteurs M et F déposés sur un support A. L'effet du rapport molaire (x/y) de M/F et l'effet de la masse du support A ont été étudiés dans l'efficacité de dégradation du colorant RhB.

Les résultats de l'étude de l'effet du rapport molaire x/y et de la masse m du support A sur la photodégradation de la RhB ont révélé le rapport molaire optimal de M/F égale à 0,8/0,2 et la masse optimale du support A égale à 50 mg. La suite du travail a été poursuivi avec le matériau optimal c'est-à-dire pour le rapport molaire x/y optimal égale à 0,8/0,2 et pour une masse optimale de support m égale à 50 mg.

Les résultats des isothermes d'adsorption avec le matériau $M_{0,8}F_{0,2}$ -A50 sont de type IV, et la modélisation de ces résultats montre l'adéquation du modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich.

Dans l'étude photocatalytique, les résultats ont montré tout d'abord l'absence de la photolyse du colorant RhB par la lampe visible de 500 W et ce en absence de matériau. Alors que la présence de matériau $M_{0,8}F_{0,2}$ -A50 révèle une cinétique rapide de la photodégradation de RhB sous la lampe visible.

L'étude de l'identification des espèces actives dans la photodégradation de RhB a démontré que les trous « h^+ » sont des espèces actives majoritairement responsables de la décoloration avec une contribution moyennement de l'espèce $O_2^{\bullet-}$.

La stabilité du matériau $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50 comme photocatalyseurs sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après 5 cycles. Le photocatalyseur $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50 présente une très bonne stabilité, en effet, une chute d'environ 7,6 % dans l'efficacité a été observée, ce qui nous laisse penser que le photocatalyseur préparé est un bon candidat pour être utilisé dans la photodégradation de polluants organiques.

A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que le matériau préparé $M_{0.8}F_{0.2}$ -A50 a montré une activité photo-catalytique efficace sous la lumière visible dans la décoloration de RhB meilleure.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

-
- [1] M. Ancaster, Green chemistry, an introductory text, Cambridge, Royal Society of Chemistry, 2002, 310 p
- [2] C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacmbe. Principe de la photocatalyse. Techniques de l'Ingénieur.
- [3] J.C Védrine ; Catalyse : définition et explications. Techno-Science. Net. 5451.
- [4] M Guisnet techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/introduction-à-la-catalyse-j1200/
- [5] J. Angenault - La Chimie - dictionnaire encyclopédique - Dunod 1995.
- [6] G. A. Somarjai et M.-P. Delplanck – Chimie des surfaces et catalyse, Edi-science International, 1995.
- [7] H. J.-M. DOU, J.-E. Germain, «CATALYSE»,Encyclopædia Universalis
- [8] F. Foucaut. Catalyse homogène, hétérogène et enzymatique. MAXICOURS
- [9] C. Vanhaverbeke catalyseurs Université Joseph Fourier de Grenoble (2012)
- [10] P. Leturcq, Composants semi-conducteurs techniques de l'ingénieur Génie électrique (2001)
- [11] M. Guisnet et C. Naccache, «Catalyse hétérogène Mode d'action des catalyseurs», Techniques de l'Ingénieur.2004.p.
- [12] M. Scachi ; M. Bouchy ; J.F. Foucaut ; O. Zahraa et R. Fournet. Cinétique et Catalyse ; Edition Tech & Doc Lavoisier 2011.
- [13] C. Minot, La catalyse, Texte de la 236e conférence de l'Université de tous les savoirs donnée le 23 août 2000. Paris
- [14] M. Furman: Conception et fabrication par stéréo-lithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photo-catalytique pour la dépollution de l'air thèse (2006)
- [15] M. A. Mellouk; C. Richard; A. Zertal; Photolysis of 2-mercaptobenzothiazole in aqueous medium: laboratory and field experiments. J. Photochemistry and Photobiology A, 167, 121-126, (2004).
- [16] B. Ohtani, Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. Chem. Lett. 37 (2008) 217-229.

- [17] L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *J. Electrochem. Appl. Phys. Chem.* 17 (1911) 354-360.
- [18] M. Landau, The phenomenon of photocatalyst. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Sciences de l'Academie des Sciences*, 156 (1913) 1894-1896.
- [19] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catalysis* 3 (1964) 171-178.
- [20] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chem. Technol.*1 (1971) 680-686.
- [21] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [22] J. M. Herrmann, Environmental photocatalysis: Perspectives for China, *Sci. China Chem.* 53 (2010) 1831-1843.
- [23] J. Osnick. (2009) Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse de doctorat, L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, France.
- [24] A. Abdessemed. (2015) "Elimination des polluants organiques par méthodes physicochimiques et photochimiques en milieux aqueux. Cas de l'éthyle violet et du rouge congo (séparés et mélangés) et de la monochloramine". Thèse de Doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie.
- [25] L. Zidani, (2011) "Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés". Mémoire de Magister, Université de Batna, Algérie.
- [26]. N. Kakuta, J.M. White, A.J. Bard, A. Campion, M.A. Fox, S.E. Webber, M. Finlayson, Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion, *J. Phys. Chem.*, 89, 1985, 48-52.
- [27]. J. Bandara, J.A. Mielczarski, A. Lopez, J. Kiwi, Sensitized degradation of chlorophenols on iron oxides induced by visible light - Comparison with titanium oxide, *Appl. Catal. B Envir.*, 34, 2001, 321-333.
- [28]. M.R. Hoffman, S.T Martin, W. Choi, D.W. Banheman, Environmental applications of semiconductor photo catalysis, *Chem.Rev.*, 95, 1995, 69-96.

- [29]. S. Adjimi, (2012) Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils, Thèse de doctorat ; Université de Grenoble, France.
- [30]. H. Gerischer D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Photocatalytic treatment of water and air, Eds. Elsevier. Amsterdam, (1993), 117 p
- [31] O. Legrini, E. Oliveros, and A. M. Braun, —Photochemical Processes for Water Treatment, *Chem. Rev.*, vol. 93, pp. 671–698, 1993.
- [32] 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.
- [33] L. Elsellami 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.
- [34] S. Chergui-Bouafia and R. Alloune, —Procédé d ' oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Rev. des Energies Renouvelables ICRES07 Tlemcen*, pp. 163–170, 2007.
- [35] 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, (2009) pp. 32–41.
- [36] T. Aarthi and G. Madras, —Photocatalytic Degradation of Rhodamine Dyes with Nano TiO₂, *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 46, (2007) 7–14.
- [37] 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, (2012) 15–21.
- [38] 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, (1988) 1893–1897.
- [39] 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, (2004) 23–30.
- [40] 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, (2003) 68–77, 2003.

- [41] K. M. Schindler and M. Kunst, —Charge-carrier dynamics in titania powders, *J. Phys. Chem.*, vol. 94, (1990) 8222–8226.
- [42] 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, (1985) 8054–8059.
- [43] 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, (2005) 193–202
- [44] P. Fernández-Ibàñez, F. J. de las Nieves, and S. Malato, —Titanium Dioxide / Electrolyte Solution Interface : Electron Transfer Phenomena, *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 227, (2000) 510–516.
- [45] A. J. Nozik and R. J. Memming, —Nanometer-sized semiconductor clusters: materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties, *J. Phys. Chem.*, vol. 100, (1996) 1306–13078.
- [46] 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, (2001) 117–124
- [47] 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, (2010) 2997–3027
- [48] 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, (2001) 101–737
- [49] M. Muruganandham and M. Swaminathan, — Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process, *Dye. Pigment.* vol. 68, (2006) no. 2–3, pp. 133–142
- [50] M. Muruganandham and M. Swaminathan, —TiO₂-UV photocatalytic oxidation of Reactive Yellow 14: effect of operational parameters, *J. Hazard. Mater. B*, vol. 135, (2006) 78–86
- [51] 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, (2006)106–115

- [52] J. M. Herrmann, —Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems, *Catal. Today*, vol. 24, (1995) 157–164
- [53] X. Yin, F. Xin, F. Zhang, S. Wang, G. Zhang, Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of 4BS Azo Dye Over TiO_2 in Slurry, *Environ. Eng. Sci.* vol. 23 (2006) 1000-1008
- [54] M. A. Hasnat, A. Siddiquey, A. Nuruddin, Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and anionic dye, *Dyes Pigments* vol. 66 (2005) 185-188
- [55] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO_3 : pathways and mechanism., *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 10024–32
- [56] Langmuir, the adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and Platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361-1403
- [57] M. MANSOUR, (2020) « Synthèse et caractérisations de matériaux à base d'oxyde de bismuth. Application à l'adsorption et la photocatalyse », Thèse de doctorat Université de Mostaganem, Algérie