

Faculté des Sciences Exactes et de l'Informatique

Département de Chimie.

Filière : Chimie appliquée.

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Chimie.

Option : **Chimie appliquée.**

THEME :

**Dégradation solaire d'un colorant industriel par la
photocatalyse hétérogène**

Présenté par :

❖ **Mahmoudi Habib**

❖ **Slimaoui Abdelaziz**

Devant le jury composé de :

Président :	Pr. HARRATS C.	Université de Mostaganem
Examinatrice :	Dr. BOURAHLA S.	Université de Mostaganem
Encadrant :	Pr. BOURAADA M.	Université de Mostaganem
Co-encadrante :	Dr. BESSAHA H.	Ecole Supérieure d'Agronomie de Mostaganem

Année Universitaire 2021-2022

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour réaliser ce travail.

Nous tenons à exprimer nos sincères remerciements à nos encadrants monsieur le professeur **BOURAADA Mohamed** et madame **BESSAHA Hassiba** pour leur gérance, leur disponibilité, leurs compétences, leurs dévouement et leurs conseils avisés qui nous ont apporté un grand soutien moral et ont conduit à ce travail. Merci pour votre gentillesse et merci pour tout.

Nous tenons à remercier monsieur **HARRATS Charef** d'avoir accepté de présider ce jury et madame **BOURAHLA Sara** pour examiner ce travail.

Ainsi qu'à tous les enseignants du département de science de la matière de la faculté des sciences exactes et de l'informatique.

Nous tenons également à remercier madame **ELAKEB Kheira** doctorante au laboratoire de valorisation des matériaux pour son aide et sa disponibilité sur le plan expérimentale.

Nos sincères remerciements à toute l'équipe du laboratoire. Vous en remercie vivement.

En fin, nous tenons à remercier toute personne qui de près ou de loin a contribué à la réalisation de ce travail.

Dédicace

A mes chers parents, pour tous leurs sacrifices, leur amour, leur tendresse, leur soutien et leurs prières tout au long de mes études,

A mes chers frères, pour leur appui et leur encouragement,

A mes chères sœurs, pour leurs encouragements permanents, et leur soutien moral,

A l'ensemble des membres de ma famille qui mon soutenu tout au long du parcours universitaire,

A tous mes professeurs.

A tous mes collègues

Et amies pour leurs conseils et leur précieux soutien

A tous ceux qui me sont chers

Merci d'être toujours là pour moi.

Habib.

Dédicace

A ceux qui m'ont appris que la patience est un chemin vers le succèsa celui qui m'a soutenu et m'a conduit dans la vie, mon père que dieu prolonge sa vie.

À la plus chère femme dans ce monde qui m'a soutenu sans faille, a veillée des jours et des nuits pour m'accompagner et me suivre à atteindre mes objectifs

Elle a sacrifiée et donnée sans compter au détriment de sa jeunesse, de son temps et de sa santé sans attendre des remerciements,

Ma mère bien –aimée, que dieu prolonge ta vie pour illuminer notre présent et future.

A mes frères (Tayeb. Rabie) et mes sœurs (Wahiba, Amal, Saida, Sabah, Fariha, Nasreen).

Je n'oublie pas mon grand-père et ma grand-mère, que dieu les protège et prenne soin d'eux,

Je n'oublie pas mes amis et tous ceux qui m'ont donné un coup de main et l'aide afin de réaliser ce modeste mémoire.

Abdelaaziz.

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : Généralités sur les colorants	4
I.1. Introduction :	4
I.2. Historique des colorants :	4
I.3. Généralités sur les colorants :	4
I.4. Classification des colorants :	5
I.4.1. Classification chimique :	5
I.4.2. Classification selon le domaine d'application :	8
I.4.2.1. Colorants basiques ou cationiques :	8
I.4.2.2. Colorants acides ou anioniques :	8
I.4.2.3. Colorants de cuve :	9
I.4.2.4. Colorant thiazine :	9
I.4.2.5. Colorants dispersés :	10
I.4.2.6. Colorants à mordant :	10
I.4.2.7. Colorants directs :	10
I.4.2.8. Colorants réactifs :	10
I.5. Pollution des eaux par les colorants :	10
I.6. Toxicité des colorants :	11
I.7. Utilisation et application des colorants :	11
Chapitre II : la photocatalyse hétérogène	13
II.1. Introduction :	13
II.2. Définition :	13
II.3.Principe de la photocatalyse hétérogène :	13
II.4. Le Photo-catalyseur :	16

II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :.....	16
II.5.1. Concentration initiale en polluant :	16
II.5.2 .Modèle de Langmuir-Hinshelwood :.....	16
II.5.2. Dose en catalyseur :.....	177
II.5.3. Le flux lumineux :	18
II.5.4. pH de la solution :.....	18
II.5.5. Température :.....	188
II.6. Domaines d'application de la photocatalyse :.....	19

Chapitre III : Hydroxydes Doubles Lamellaires.....

III.1. Introduction :.....	21
III.2. Historique :.....	21
III.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires :.....	21
III.4. Méthodes de synthèse des HDL :.....	22
III.4.1. Coprécipitation :.....	23
□ Coprécipitation à faible supersaturation :.....	23
□ Coprécipitation à supersaturation élevée :	24
III.4.2. Echange anionique :	24
III.4.3. Reconstruction :.....	24
III.5. Applications des HDL :	25
III.5.1. Applications dans le domaine médical :.....	25
III.5.2. Applications en catalyse :.....	25
III.5.3. Applications environnementales :	25

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

IV.1. Introduction :	28
IV.2. Synthèse du matériau :.....	28

IV.3. Colorant étudié :	29
IV.3.1. Rhodamine B « RB » :	29
IV.3.2. Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B :	30
IV.3.3. Toxicité de la rhodamine B :	30
IV.3.4. Utilisation et application de la rhodamine B :	31
IV.4. Détermination de la longueur d'onde maximale de la rhodamine B:	31
IV.5. Détermination de la courbe d'étalonnage :	32
IV.6. Adsorption de la rhodamine B à l'obscurité :	33
IV.6.1. Cinétique d'adsorption :	33
IV.6.2. Isotherme d'adsorption à l'obscurité :	34
IV.7. Photolyse directe du RB :	36
IV.8 Photocatalyse sous les rayons UV et solaire :	37
IV.9. Décoloration de RB à différentes concentrations initiales :	38
IV.10. Modalisation de la cinétique de la photo-dégradation :	39
IV.11. Étude de la dégradation de la rhodamine B :	43
IV.10. Effet scavengers :	43
IV.13. Réutilisation du photo-catalyseur :	46
Conclusion générale	49

Liste des figures

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Les figures	Titre	Page
Figure I.1	Structure moléculaire de bleu de méthylène.	9

Chapitre II : La photocatalyse hétérogène

Les figures	Titre	Page
Figure II.1	Principe général de la photocatalyse hétérogène.	14

Chapitre III : Hydroxydes Doubles Lamellaires

Les figures	Titre	Page
Figure III.1	Structure des HDL	22
Figure III.2	Méthodes de synthèse des HDL	23

Chapitre IV : Dégradation solaire d'un colorant industriel par la photocatalyse hétérogène

Les figures	Titre	Page
Figure IV.1	Organigramme de synthèse du photocatalyseur S_1H_C .	29
Figure IV.2	Détermination de λ_{\max} de la rhodamine B ($C = 3 \text{ mg/l}$).	32
Figure IV.3	Droite d'étalonnage de la rhodamine B.	33

Figure IV.4	Cinétique d'adsorption de RB par le matériau S_1H_c à l'obscurité.	34
Figure IV.5	Isotherme d'adsorption à l'obscurité de la rhodamine B par S_1H_c .	35
Figure IV.6	Evolution de la décoloration du RB par la photolyse directe.	36
Figure IV.7	Cinétique de décoloration de RB en présence S_1H_c sous les rayons UV et solaire.	37
Figure IV.8	Photo-décoloration de RB à différentes concentrations en présence du S_1H_c .	39
Figure IV.9	Cinétique du premier ordre de la photo-décoloration catalytique de la rhodamine B sous les rayons solaire.	40
Figure IV.10	Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la rhodamine B.	42
Figure IV.11	Spectres de balayage de la Rhodamine B à 10 mg/l en présence de S_1H_c .	43
Figure IV.12	Effet de piégeage de l'électron sur la dégradation photocatalytique du RB en présence de S_1H_c .	44
Figure IV.13	Effet de piégeage des radicaux hydroxyles sur la dégradation du RB en présence de S_1H_c .	45
Figure IV.14	Effet scavengers des radicaux superoxydes sur dégradation du colorant RB en présence de S_1H_c .	45
Figure IV.15	Etude de la stabilité de S_1H_c dans la décoloration photocatalytique de la rhodamine B pour quatre utilisations.	47

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les colorants

Les tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupes auxochromes et chromophores.	5
Tableau I.2	Classifications chimiques des colorants.	6

Chapitre IV : Dégradation solaire d'un colorant industriel par la photocatalyse hétérogène

Les tableaux	Titre	Page
Tableau IV.1	Propriétés physico-chimiques du Rhodamine B	30
Tableau IV.2	Absorbance des solutions étalons de la rhodamine B.	32
Tableau IV.3	Valeurs des paramètres de la cinétique d'ordre un de la photo-décoloration du RB en présence du S_1H_c .	41
Tableau IV.4	Paramètre du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood appliqué sur la photo-dégradation du RB traité par S_1H_c .	42

Introduction

Générale

Introduction Générale

Le degré très avancé de la pollution alerte la communauté mondiale à réfléchir et à contrôler les différents actes humains entraînant davantage de problèmes environnementaux. En effet, le secteur industriel contribue d'une manière principale dans la pollution et plus particulièrement celle des eaux. Les effluents chargés en contaminants divers et complexes sont déversés en continue dans le milieu aquatique affectant l'équilibre écologique. Parmi les principaux polluants présents dans les eaux figurent les colorants, les solvants organiques, les pesticides, les anti-inflammatoires, les diphényles polychlorés (PCB), les chlorophénols, l'arsenic et les métaux lourds [1].

Prenant l'exemple des colorants qui sont présent dans nos aliments, produits cosmétiques, produits pharmaceutiques, textiles, papier, produits agricoles, la peinture,...etc. Ces matières sont générés en énormes quantités provoquant ainsi une forte pollution et souvent difficiles d'être assimilés par les microorganismes. Leur structure moléculaire complexe, nocive et stable rend la dégradation limitée sous l'effet de la lumière naturelle et résistante à la biodégradation. Durant la phase de production et utilisation des colorants, les rejets générés contiennent souvent différents types de ces matières avec des concentrations variables. Plusieurs études ont démontré l'effet cancérigène et mutagène de ces contaminants envers les espèces marines [2]. La protection de notre environnement exige d'éliminer ou de traiter les effluents pollués afin de réduire leurs effets nocifs.

Plusieurs techniques ont été développées afin de confronter cette charge de pollution continue, parmi ces méthodes les procédés d'oxydation avancés (POA). Ces traitements ont prouvé leur efficacité à éliminer plusieurs contaminants des eaux [3-6]. Les POA sont des techniques destructives reposent sur la production in situ des espèces radicalaires à haut pouvoir oxydatif. Ces espèces sont très réactives et non sélectives comme les radicaux hydroxyles, capables d'oxyder les polluants organiques persistants et même de les minéraliser.

La photocatalyse hétérogène est une technologie parmi les POA qui est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur où sous l'effet d'une source d'irradiation appropriée il produit un trou d'oxydation responsable de la formation des radicaux. Sa simplicité et son efficacité à traiter un grand nombre de composés toxiques tels que les colorants rend cette technique la plus utilisée. De plus, elle peut être effectuée en utilisant les énergies

renouvelables (rayon solaire) et des photocatalyseurs à un coût réduit comme les hydroxydes doubles lamellaires « HDL ».

Les HDL sont des argiles anioniques où leur abondance est rare dans la nature. Cependant, leur préparation est simple en utilisant des précurseurs non toxiques et de faibles valeurs économiques. La phase calcinée des hydroxydes doubles lamellaires donne des matériaux type semi-conducteurs qui peuvent être exploités comme des photocatalyseurs dans des plusieurs domaines tel que la dépollution des eaux [7].

Ce travail présente une étude sur l'élimination d'un colorant industriel qui est la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène sous les rayons solaires en batch mode. Le photocatalyseur utilisé est obtenu par la calcination d'un hydroxyde double lamellaire préparé à partir des sels de zinc, d'aluminium et d'étain. L'optimisation de certains paramètres à savoir : source d'irradiation, la concentration en substrat et le ou les radicaux responsables de la dégradation ont été exploités. La réutilisation du photocatalyseur a été également testée pour trois cycles consécutifs.

Ce mémoire contient deux parties :

Une partie théorique divisée en trois chapitres qui contient des généralités sur la pollution des eaux par les colorants, la photocatalyse hétérogène et les matériaux hydroxydes doubles lamellaires.

La partie expérimentale comporte un seul chapitre qui commence par la synthèse du photocatalyseur et une présentation sur le polluant étudié « la rhodamine B ». Ensuite, l'ensemble des résultats obtenus de l'étude de la photo-dégradation catalytique de la rhodamine B sont présentés et discutés.

Et enfin, une conclusion générale résumant l'essentiel de notre travail.

Chapitre I

Chapitre I : Généralités sur les colorants

I.1. Introduction :

Avec le développement économique, plusieurs nouveaux colorants ont été synthétisés et adaptés à la demande du marché des consommateurs. La production de ces matières est nettement augmentée ce qui a engendré une pollution des eaux naturelles. Les colorants peuvent être définis comme les différents types de particules capables de transmettre leur couleur et de structure chimique composée par un ou des noyaux aromatiques complexes. Ils sont faiblement ou non assimilables par les micro-organismes où leur demande biologique en oxygène est très limitée [8].

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique sur les colorants, leur classification et leur toxicité ainsi que leurs domaines d'utilisation.

I.2. Historique des colorants :

Les colorants occupent une grande partie dans notre vie, depuis la préhistoire où ils sont naturels d'origine animale ou végétale, et même extraits de minerais (ocre et hématite), jusqu'à l'histoire antique où les égyptiens ont synthétisé des colorants à base de minerais utilisés dans la peinture tel que le bleu d'alexandra et le bleu égyptien. À partir du 17^{ème} siècle, le développement des colorants synthétiques organiques est reconnu, pour le textile jusqu'à aujourd'hui, en citant quelques colorants et leur date de création [9] :

Mauvéine 1856, chrysoïdine 1876 (colorant azoïque), magenta 1859 (colorant triphénylméthane), diketopyrrolopyrrole (DPP) 1974, phtalocyanines 1928, phénothiazine 1883, triazinyl 1954, ...etc.

I.3. Généralités sur les colorants :

Un colorant est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite [9].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 800 nm). La transformation de la lumière blanche

Chapitre I : Généralités sur les colorants

en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule qui les contient devient chromogène et celle-ci n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés : auxochromes [10]. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est considérée plus intense [11].

Tableau I.1 : Principaux groupes auxochromes et chromophores [12].

Groupements auxochrome	Groupements chromophore
Amine secondaire –NHR	Azométhine (–CH=N–)
Amine tertiaire –NR ₂	Azo (–N=N–)
Amine primaire –NH ₂	Azoxy –N=N=O
Iode –I	Carbonyl CO
Chlore –Cl	Ethényle C=C
Brome –Br	Thio CS
Hydroxyl –OH	Nitro –NO ₂
Metoxy –OCH ₃	Nitroso –N=O

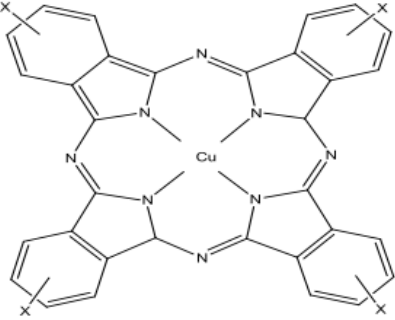
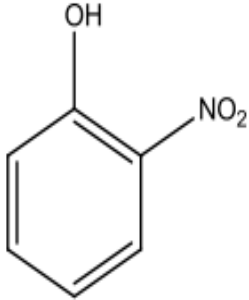
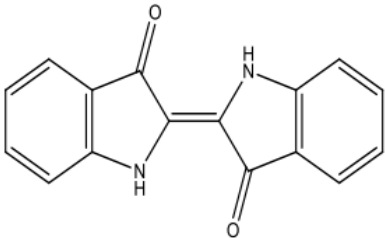
I.4. Classification des colorants :

I.4.1. Classification chimique :

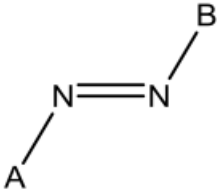
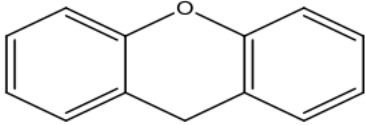
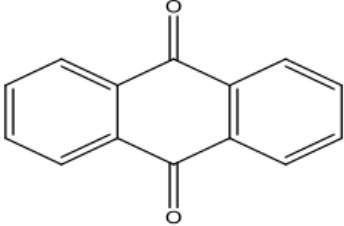
La classification des colorants selon leur structure chimique est basée sur la nature du groupe Chromophore [13].

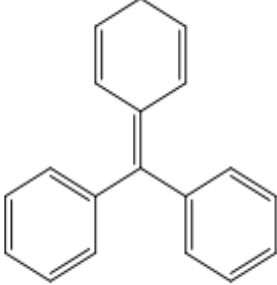
Chapitre I : Généralités sur les colorants

Tableau I.2 : Classifications chimiques des colorants [13-15].

Colorants	Structures	Utilisations
<p>Les phtalocyanines : C'est une structure complexe à base d'un atome central de cuivre, obtenue par la réaction du dicyanonenzène en présence d'un halogénure métallique (Pt, Co, Ni, Cu etc.).</p>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Pigments colorants.
<p>nitrés et nitrosés : leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupement nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (groupes aminés ou hydroxyle).</p>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Coloration de papier.
<p>indigoïdes : C'est un colorant naturel extrait de l'indigo, tirant son nom de la couleur indigo dont il est dérivé, tel qu'il a été synthétisé pour la première fois par Adolf Von Baeyer en 1882.</p>		<ul style="list-style-type: none"> ▪ Appliqués sur la fibre (le coton, laine, soie, Nylon) par un procédé de cuve.

Chapitre I : Généralités sur les colorants

<p>azoïques : Les colorants azoïques sont des composés azoïques insolubles dans l'eau qui a été produit par l'interaction d'un composé de diazonium avec un composant de couplage, c'est l'un des colorants les plus populaires actuellement en termes d'application, représentant plus 50% de la production mondiale de matières colorantes [16].</p>		<ul style="list-style-type: none">▪ Teinture des fibres cellulosiques.
<p>xanthènes : Composés hétérocycliques de formule $C_{13}H_{10}O$, dont le squelette est présent dans de nombreux colorants synthétiques et naturels. Ces colorants sont dotés d'une intense fluorescence.</p>		<ul style="list-style-type: none">▪ fongicide▪ colorants alimentaires▪ textiles et impression.
<p>anthraquinoniques : C'est un cycle quinonique qui peut être lié à un groupe hydroxyle ou amino, et c'est le deuxième colorant le plus utilisé dans le domaine commercial après le colorant azoïque.</p>		<ul style="list-style-type: none">▪ la coloration des fibres polyester▪ Teinture de textile.

<p>triphénylméthane : C'est un hydrocarbure avec trois cycles phényle attachés à un carbone central, et est disponible en composés organiques colorés.</p> <p>Le triphénylméthane et ses dérivés hétérocycliques sont parmi les colorants synthétiques les plus anciens et les moins importants des colorants azoïques.</p>		<ul style="list-style-type: none">▪ Indicateur de pH.▪ Colorants textile.
--	---	--

I.4.2. Classification selon le domaine d'application :

La classification des colorants est basée sur les domaines d'application identifiés cette fois par le Groupe auxochrome.

I.4.2.1. Colorants basiques ou cationiques :

Classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau. La solidité des colorants basiques sur ces fibres est très faible. Ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes, Ils ont une affinité directe pour la soie et la laine et peuvent être utilisés sur le coton [16].

I.4.2.2. Colorants acides ou anioniques :

Ces colorants sont appelés ainsi car ils permettent de teindre certaines fibres (fibres protéines animales, polyamide, laine, soie) dans un bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet colorant) et un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau [17].

I.4.2.3. Colorants de cuve :

Ces colorants sont essentiellement insolubles dans l'eau et contiennent au moins deux groupes carbonyle (C = O) qui permettent aux colorants d'être convertis par réduction dans des conditions alcalines en un «composé leuco» soluble dans l'eau correspondant [16]. Cette insolubilisation est à l'origine d'une des qualités principales de ces colorants, à savoir leur bonne résistance aux agents de dégradation. Les colorants de cuve ont des propriétés qui les rapprochent des colorants au soufre mais, contrairement à ces derniers, ils sont de constitution bien définie [13].

I.4.2.4. Colorant thiazine :

Les colorants thiazines sont analogues aux colorants oxazines sauf que l'atome de soufre remplace l'atome d'oxygène dans l'anneau hétérocyclique. Ces colorants ont un noyau phenazonium comme chromophore, avec des groupes aminés en para par rapport au soufre comme auxochrome. Ils ont un intervalle de couleur du vert au bleu et ils sont stables à la lumière. Ils sont utilisés dans le domaine du textile, biologie, pharmacie, médecine et employés comme tranquillisants, antihistaminiques, et comme des insecticides, des photosensibilisateurs, dans le traitement du cancer et agents antimicrobiens.

Seulement cinq colorants thiazines sont connus et toujours fabriqués : bleu de méthylène, thionine, azure A, azure B et azure C.

Le colorant thiazine le plus important est le bleu de méthylène découvert par "CARO" en 1876 [13].

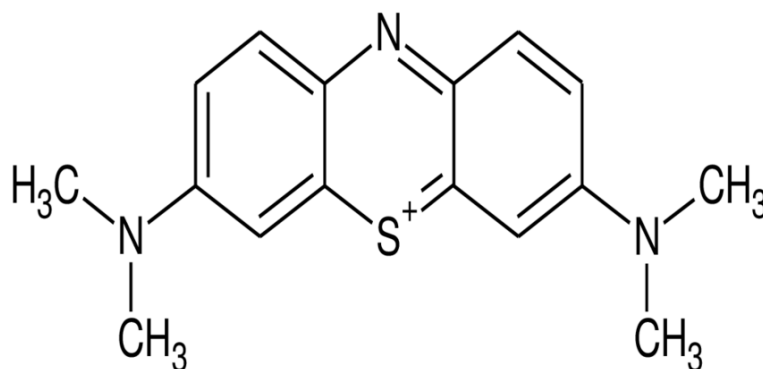


Figure I.1 : Structure moléculaire de bleu de méthylène [18].

I.4.2.5. Colorants dispersés :

Ces colorants sont fréquemment insolubles ou peu solubles dans l'eau, de caractère non ionique et appliqués sur des fibres hydrophobes à partir d'une dispersion aqueuse. Ils sont principalement utilisés sur le polyester mais ont trouvé une application sur le nylon, l'acétate de cellulose et les fibres acryliques [16].

I.4.2.6. Colorants à mordant :

Ils contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de fer cobalt, de nickel, de cuivre ou de cobalt pour donner différents complexes colorés avec le textile [19].

I.4.2.7. Colorants directs :

Les colorants directs sont capables de former des charges négatives ou positives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques, liée à la structure plane de leur molécule [11].

I.4.2.8. Colorants réactifs :

Ces colorants sont produits par la réaction d'un colorant dichloro-s-triazine avec une amine à des températures de l'ordre de 25 à 40 ° C, entraînant le déplacement de l'un des atomes de chlore, produisant une monochloro-s-triazine moins réactive. [16].

I.5. Pollution des eaux par les colorants :

La présence généralisée de colorants de synthèse dans les eaux usées des industries du papier, du textile et de l'alimentation entraîne une importante contamination de l'environnement. Plusieurs études ont rapporté que 10 à 12 % des colorants sont perdus dans les effluents industriels lors des opérations de synthèse et de traitement et ils se retrouvent dans le milieu aquatique naturel. Ces eaux résiduaires contiennent des pigments non biodégradables, hautement toxiques pour les organismes vivants et de coloration intense et clairement visible dans l'eau même à des concentrations de l'ordre de ppm [20].

I.6. Toxicité des colorants :

Les colorants peuvent affecter l'activité photosynthétique des organismes aquatiques en réduisant la pénétration de la lumière. Ils peuvent également être toxiques pour certaines espèces aquatiques en raison de la présence de métaux et d'hydrocarbures ...etc. De plus, les colorants sont cancérigènes chez diverses espèces et peuvent causer de graves problèmes aux reins, au cerveau, au foie, au système reproducteur et au système nerveux central chez l'homme [21,22].

I.7. Utilisation et application des colorants :

De nos jours, l'utilisation de colorants s'est répandue à grande échelle et l'industrie de la teinture est devenue un marché économique important car de nombreux produits industriels peuvent être colorés [23]. Les industries les plus courantes utilisant des colorants sont [24] :

- Industries textiles (colorant à usage vestimentaire)
- Industrie agro-alimentaire,
- Industrie pharmaceutique,
- Industrie du bâtiment (pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques).
- Industrie automobile,
- Industrie des matières plastiques,
- Industrie des cosmétiques,
- Imprimerie (encre et papier).

Chapitre II

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

II.1. Introduction :

Bien que la technologie de purification de l'eau ait fait de grands progrès, ils rencontrent toujours des molécules difficiles à dégrader tels que les pesticides, les colorants et autres résidus industriels. Pour surmonter ce problème, la recherche s'est concentrée sur de nouveaux processus comme les procédés d'oxydation avancés « POA ». Ces techniques constituent une révélation dans le monde du traitement des eaux contenant des contaminants résistants qui ne peuvent pas être éliminés par les méthodes classiques. Les POA regroupent un ensemble de processus qui visent la dégradation ou l'oxydation des polluants organiques par la formation des différents radicaux libres tel que le radical hydroxyle « OH[•] ». La photocatalyse hétérogène est une technique parmi les POA qui est largement utilisée dans ces dernières années [25].

Dans ce chapitre, nous nous présenterons le processus de la photocatalyse hétérogène, en mentionnant son principe, ses domaines d'application et les facteurs qui l'affectent.

II.2. Définition :

La photocatalyse hétérogène est une réaction qui nécessite un catalyseur solide de type semi-conducteur où sous l'effet d'une source d'irradiation est excité et accélère la vitesse des réactions photochimiques sans être consommé ou altéré. Il est également connu sous le nom de photocatalyseur. Ce processus se déroule dans une phase hétérogène, c'est-à-dire que le substrat et le catalyseur sont présentés dans des états physiques différents [26].

II.3. Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse hétérogène repose sur un processus de photo-excitation d'un semi-conducteur (SC) solide qui entraîne la génération d'espèces radicalaires en présence d'eau et de dioxygène. Le semi-conducteur (ou photo-catalyseur) est choisi pour sa capacité à convertir le nombre de photons reçus en espèces radicalaires [27]. Les réactions

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

photochimiques conduisant à la formation des radicaux par la photocatalyse hétérogène sont résumées dans la figure II.1.

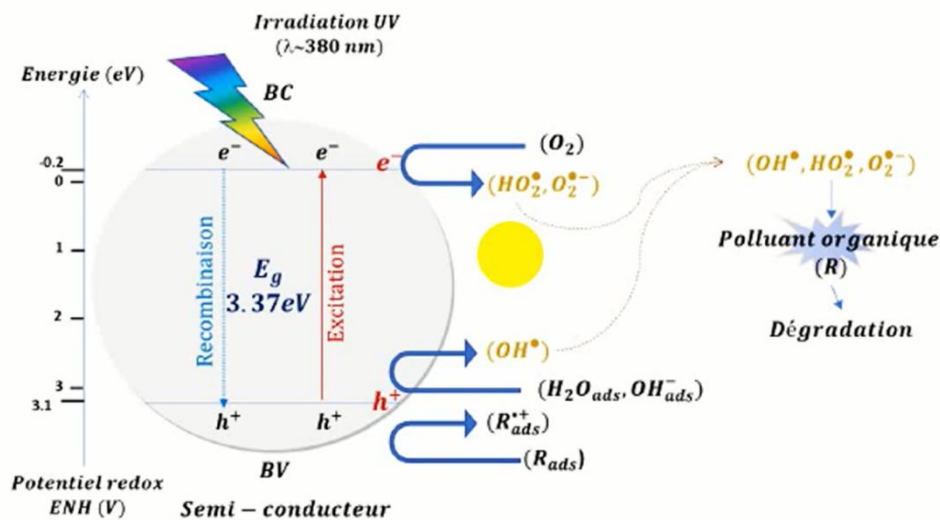


Figure II.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène peut être divisé en quatre étapes successives :

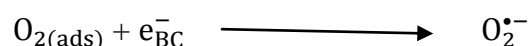
- **Production de paires électron / trou :**

Sous l'effet d'une irradiation convenable, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e_{BC}^-), laissant un trou dans la bande de valence (noté h_{BV}^+). Il y a alors création d'un site d'oxydation appelé trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence et d'un site de réduction avec libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction. [28].



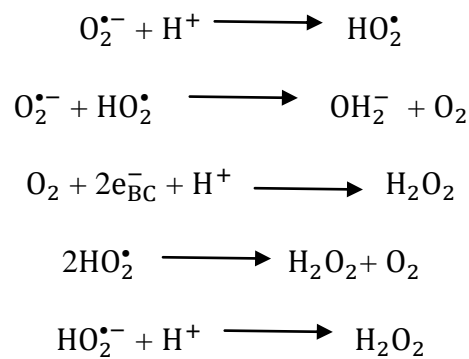
- **Réactions d'oxydation et de réduction :**

Les électrons sont ainsi captés par les atomes de catalyseur de surface, ou par des molécules électrophiles adsorbées. En général, il s'agit du dioxygène, qui forme le radical superoxyde, selon l'équation suivante :

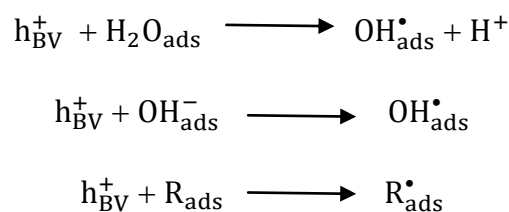


Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation de peroxyde d'hydrogène. Celui-ci peut réagir en tant qu'oxydant ou être décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle par scission homolytique :



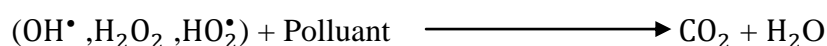
Tandis que les h^+ (trous positifs) réagissent avec l' H_2O ou OH^- adsorbés, donnant ainsi un radical OH^{\bullet} , on peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface du catalyseur selon les réactions [29] :



- **Dégradation des molécules organiques :**

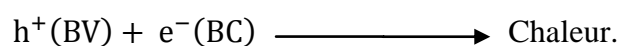
Les $\text{O}_2^{\bullet-}$, OH^{\bullet} , R^{\bullet} se sont des radicaux très oxydants et peuvent décomposer des produits tels que les colorants.

Le dioxyde de carbone et l'eau sont les produits finaux.



- **Recombinaison des électrons et des trous :**

Dans cette étape, la paire (e^-/h^+) formés par photo excitation du photocatalyseur se combinent pour donner de la chaleur [28]. Cette étape limite considérablement l'efficacité de la photocatalyse hétérogène.



Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

II.4. Le Photo-catalyseur :

Les oxydes métalliques les plus utilisés pour la photocatalyse possèdent une structure électronique à bande interdite large. Le bon choix de photocatalyseur dépend de leur résistance à la photo corrosion, leur stabilité, sa non toxicité et la position énergétique de leur bande de valence et de conduction. Les semi-conducteurs peuvent être divisés en deux familles, les oxydes métalliques tels que : ZrO_2 , ZnO , CeO_2 , SnO_2 , Sm_2O_3 , TiO_2 , $SrTiO_3$...etc., et des calcogènes HgS , $CdSe$, $CdTe$, $ZnSe$, CdS , PbS et ZnS avec des énergies de la bande gap comprises entre 2,2 et 3,8 eV. Ils sont capables de libérer de l'énergie sous forme de paires électron (e_{BV}^-)/trou (h_{BC}^+). La récupération des catalyseurs en photocatalyse hétérogènes est plus simple et moins coûteuse que celle des catalyseurs homogènes [30].

II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :

Les principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène sont :

II.5.1. Concentration initiale en polluant :

La vitesse initiale ou le taux de dégradation des composés organiques augmente avec l'augmentation de la concentration initiale jusqu'à un certain niveau de concentration. Au-delà de ce niveau l'accroissement de la concentration entraîne la diminution de la vitesse ou du taux de dégradation. Deux hypothèses sont suggérées pour expliquer cette diminution d'efficacité à forte concentration en polluant [31].

1. La diminution de la quantité de photons disponibles pour le catalyseur.
2. La diminution des sites actifs.

II.5.2 .Modèle de Langmuir-Hinshelwood :

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé organique suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [32]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

concentrations. Il a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [33].

Le modèle L-H a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [34] pour décrire des réactions liquide-solide. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- ✓ A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- ✓ La vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution.
- ✓ Les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.
- ✓ Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- ✓ L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.

Si ces hypothèses sont vérifiées, le taux de récupération des polluants à la surface du catalyseur est proportionnel à la vitesse de photocatalyse V_0 , c'est-à-dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur [35]. L'expression linéarisée de ce modèle s'écrit donc :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{Ads}} * \frac{1}{C_{0\text{-cor}}} \quad (\text{Eq.II.1})$$

Avec :

K_{L-H} : Constante de Langmuir-Hinshelwood ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

K_{Ads} : Constante d'adsorption (l.mg^{-1}),

v_0 : La vitesse de la photo-dégradation initiale du polluant ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

II.5.2. Dose en catalyseur :

Les vitesses de réactions initiales sont directement proportionnelles à la masse (m) de catalyseur. Cependant, au-dessus d'une certaine valeur limite (m), les vitesses des réactions deviennent indépendantes de (m). À forte concentration en catalyseur, on aura une augmentation de l'opacité ce qui masque une partie de la surface photosensible [29].

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

II.5.3. Le flux lumineux :

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photocatalytiques et détermine le nombre des paires électrons trous (e^{-}, h^{+}) créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique. A faible intensité lumineuse, la vitesse d'oxydation du polluant est proportionnelle à l'intensité de la lumière. Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des réactions de recombinaison. Pour un flux photonique élevé, la probabilité de collision augmente entre les photons et les sites actifs sur la surface du photocatalyseur, ce qui améliore la vitesse de réaction photocatalytique, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire (e^{-}, h^{+}) au sein des particules du catalyseur [29].

II.5.4. pH de la solution :

Le pH de la solution influe sur la charge surfacique du catalyseur et sur les tailles des agrégats de particules dans l'eau. Ainsi une variation du pH de la solution modifiera le point isoélectrique ou la charge surfacique. Le plus souvent on utilise le terme de point de zéro charge (PZC) qui correspond à une charge neutre sur le catalyseur et à une condition optimale pour l'adsorption.

A $\text{pH} < \text{PZC}$ la surface est chargée positivement, elle exercera une attraction électrostatique sur les anions présents en solution et inversement si le $\text{pH} > \text{PZC}$. Le pH peut aussi agir sur la taille des particules, ainsi à $\text{pH} = \text{PZC}$ le catalyseur aura tendance à mieux s'agglomérer du fait de la diminution des rejets électrostatiques des particules [31].

II.5.5. Température :

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au-dessus de 80° , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée [36].

Chapitre II : la photocatalyse hétérogène

II.6. Domaines d'application de la photocatalyse :

La photocatalyse est utilisée dans de nombreux domaines à savoir :

- Le traitement de l'eau et la désodorisation.
- L'élimination des bactéries, des virus et des champignons.
- La purification de l'air intérieur et extérieur (l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO_x) qui provoquent des pluies acides).
- Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique.
- Le traitement du cancer.
- Production énergétique (le dihydrogène)

Chapitre III

Chapitre III : Hydroxydes Doubles Lamellaires

III.1. Introduction :

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) ou ce qu'on appelle l'argile anionique font partie des rares matériaux dans la nature mais leur préparation est facile en laboratoire et peut être d'une manière massive. En raison des propriétés remarquables des HDL (porosité, surface spécifique et cristallinité), plusieurs études ont été intéressées aux applications de ces matériaux dans l'élimination d'une grande variété des contaminants solubles par échange anionique, adsorption ou intercalation et oxydation [37-41].

III.2. Historique :

Les matériaux de type hydroxyde double lamellaire (ou les matériaux hydrotalcites) ont été découverts en 1842 par le scientifique suédois Hochstetter [42]. Dans la nature, ces minéraux se présentent sous la forme de plaques lamellaires ou sous forme de masses fibreuses de couleur blanc nacré.

En 1915, la première formule du composé naturel d'hydrotalcite a été proposée par le scientifique E. Manasse. En 1942, Feitknecht a synthétisé pour la première fois ce type de matériau par une simple méthode de coprécipitation [43]. La structure a ensuite été décrite par Almann et Taylor comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium et que des ions carbonates et des molécules d'eau occupent le domaine intercalaire [44].

III.3. Structure des hydroxydes doubles lamellaires :

Ce sont des composés solides composés à partir d'un empilement de plaques lamellaires bidimensionnelles contenant des cations métalliques (de valence différent) arrangés en octaèdre $M(OH)_6$ est d'un espace interlamellaire occupé par des molécules anioniques (figure III.1) [43].

La formule générale d'un HDL est : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{m-}_{x/m}.nH_2O]^{x-}$

Chapitre III : Hydroxydes Doubles Lamellaires

Où M^{II} est le cation divalent (Mg_2^+ , Zn_2^+ , Ni_2^+ , Mn_2^+ , Fe_2^+ . .) et M^{III} est le cation trivalent (Al_3^+ , Cr_3^+ , Fe_3^+ , Co_3^+ , Mn_3^+ . .) de la feuille et A sont les espèces d'anions du domaine interfoliaires (Cl^- , NO_3^- , ClO_4^{2-} , CO_3^{2-} . .). Cette formule générale montre qu'il est possible de synthétiser un nombre illimités de composés HDL et de tailles différentes [45].

Par rapport aux composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est proche de 3, et on trouve le rapport $x = [M^{III}] / ([M^{III}] + [M^{II}])$, teneur en métal trivalent, est de l'ordre de 0,25 pour les composés synthétiques afin d'obtenir une structure pure. Pour une bonne cristallinité, la valeur de x est comprise entre 0,20 et 0,33 [45].

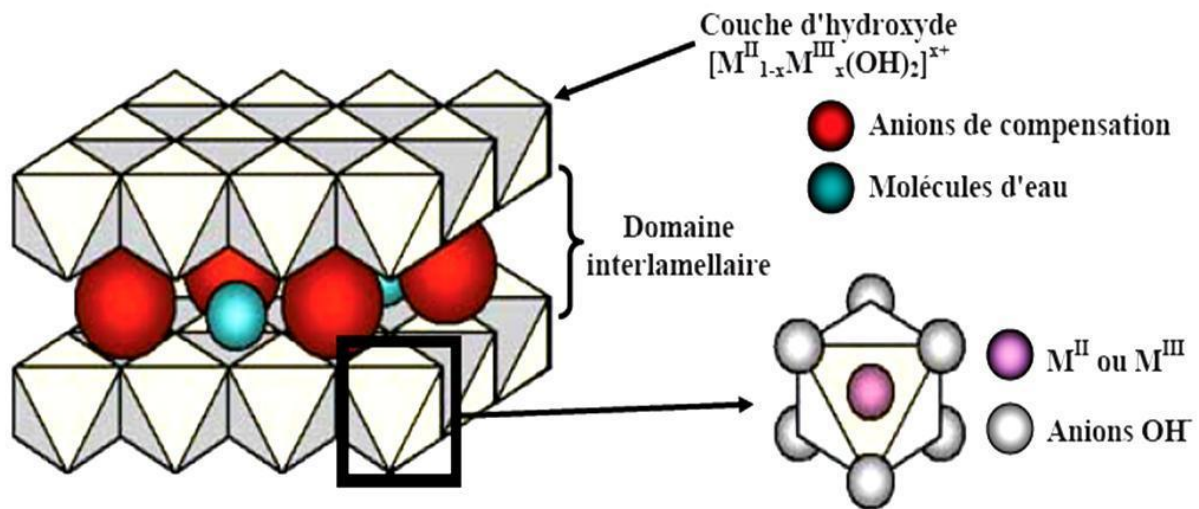


Figure III.1 : Structure des hydroxydes doubles lamellaires [46].

III.4. Méthodes de synthèse des HDL :

Pour obtenir la phase HDL plusieurs méthodes ont été développées, qui permettent d'améliorer une propriété spécifique telle que la taille et la morphologie des cristaux, la cristallinité, la surface spécifique...etc. Seuls les trois modes d'assemblage les plus fréquemment utilisés sont détaillés ici, et sont représentés dans la figure III.2.

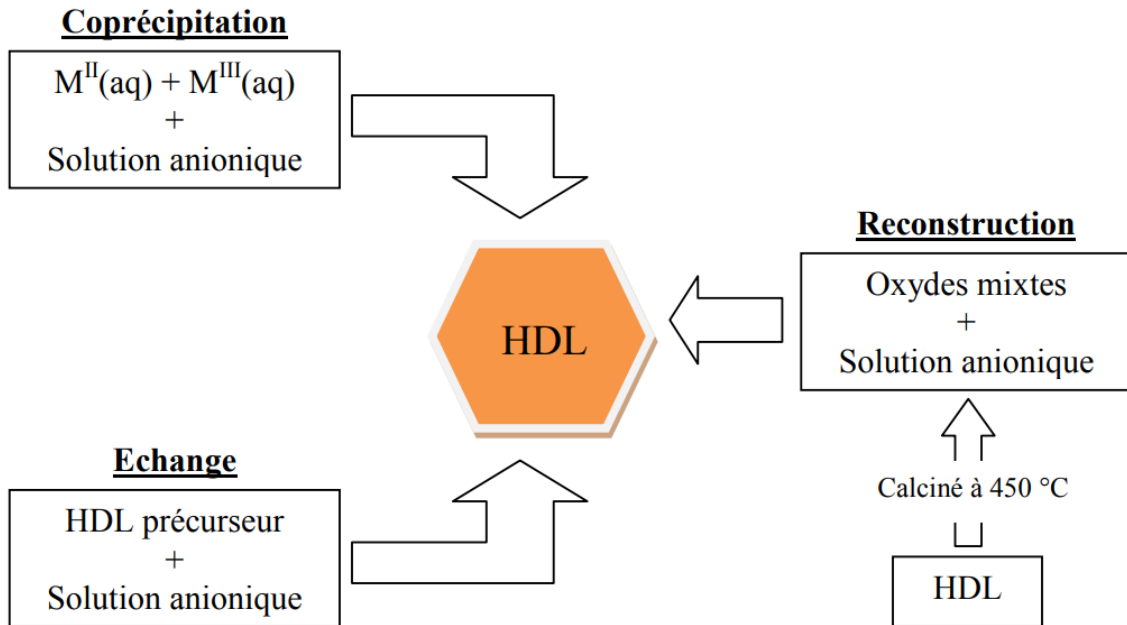


Figure III.2 : Méthodes de synthèse des HDL.

III.4.1. Coprécipitation :

Cette méthode est la plus utilisée et la plus facile à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter des sels minéraux en ajoutant une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite insérer). Elle permet d'obtenir une variété de structures anioniques et cationiques différentes et elle comprend deux types de co-précipitation : la co-précipitation à faible supersaturation et à super-saturation élevée [47].

- **Coprécipitation à faible supersaturation :**

C'est la méthode de fabrication HDL la plus courante où les agents basiques (NaOH et Na_2CO_3) sont mélangés lentement avec des sels minéraux (métaux divalents et trivalents) en maintenant le pH constant, selon les conditions suivantes : le pH doit être compris entre sept et dix avec la possibilité de changer la température, de 25°C à 70°C, et des débits d'écoulement des solutions qui restent très faibles [48].

Chapitre III : Hydroxydes Doubles Lamellaires

- **Coprécipitation à supersaturation élevée :**

Ce type consiste en l'addition directe de la solution basique à la solution cationique des sels métalliques. Cette méthode donne généralement de petits cristaux. La présence d'impuretés est courante dans cette méthode car le pH de la solution change tout au long du processus de synthèse, généralement accompagné de la formation d'hydroxydes simples ou des sels hydroxylés [47].

III.4.2. Echange anionique :

Cette méthode est d'une grande importance car elle est parfois la seule disponible pour obtenir de nouveaux HDL. La capacité d'échange des HDL est due notamment aux faibles liaisons entre les anions et la structure hôte permettant l'obtention de nouvelles matrices [42].

L'échange anionique se réalise par une simple suspension de la phase HDL primaire dans une solution aqueuse contenant l'anion à remplacer en excès maintenue pendant 24 heures d'agitation à la température ambiante. Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés [47].

- L'affinité de l'anion à intercaler.
- Le milieu réactionnel.
- Le pH du milieu.
- La composition chimique de la couche cationique.

III.4.3. Reconstruction :

Le processus de reconstruction est basé sur une propriété intéressante appelée "l'effet mémoire". L'HDL, après sa calcination où il se transforme en oxyde métallique mixte, a la capacité de former et restituer sa structure d'origine une fois qu'il est dispersé en solution contenant l'anion à intercaler [46]. La reconstruction dépend de deux facteurs importants : le choix de l'anion de départ et la température de calcination [47].

III.5. Applications des HDLs :

Les composés d'hydrotalcite suscitent beaucoup d'intérêt, grâce à leurs propriétés chimiques et physiques uniques, qui leur confèrent une application large et diversifiée, notamment dans les domaines médical et industriel. En plus de leur utilisation dans le domaine de l'élimination des polluants, les principaux domaines d'application sont mentionnés ci-dessous [49].

III.5.1. Applications dans le domaine médical :

Dans le domaine médical les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique grâce à leurs propriétés acido-basiques [43]. Par exemple, la phase [Mg-Al-CO₃] est utilisée pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. Des phases à base de Al, Fe et Mg se sont révélées efficaces pour le traitement et la prévention et des maladies associées à des déficiences en fer [50].

III.5.2. Applications en catalyse :

Les oxydes mixtes des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors du processus de calcination contrôlée à des température plus ou moins hautes [49].

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, conversion de gaz naturel, chimie environnementale, etc.). Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique [51]. Ils servent de catalyseurs pour la synthèse d'alcools et également utilisés comme précurseurs de catalyseurs pour la polymérisation de l'éthylène et d'oxydes de propylène et pour l'oligomérisation de cétone et d'aldéhydes [52].

III.5.3. Applications environnementales :

Les hydroxydes doubles lamellaires sont largement utilisés dans de nombreuses applications dans le domaine de l'environnement et du traitement de l'eau en raison de leur

Chapitre III : Hydroxydes Doubles Lamellaires

capacité à piéger les espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur flexibilité de surface intercalaire et leur surface à haute spécificité [53]. De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger anions inorganiques ou organiques par des réactions de reconstruction et pendant l'échange d'ions [54]. Il est également utilisé comme des photocatalyseurs pour la dégradation des polluants refractaires (colorant, tension actifs, pesticides...etc) [43].

Chapitre IV

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

IV.1. Introduction :

Les colorants de synthèse sont connus par leur structure complexe et stable contenant au moins un noyau benzénique. De plus leur toxicité plus ou moins élevée envers la faune et la flore aquatique a été prouvée par de nombreuses études. C'est la raison pour laquelle le colorant est choisi comme modèle de polluant dans ce travail. Le présent chapitre a pour but d'étudier la dégradation d'un colorant industriel qui est la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène sous les rayons solaire et ultraviolet. Le catalyseur utilisé est préparé par la méthode de co-précipitation à faible super-saturation à partir de trois métaux (zinc, aluminium et l'étain). La présentation des résultats et la discussion de l'influence de plusieurs paramètres tels que : la source d'irradiation, le temps d'exposition aux rayons, la concentration initiale en substrat et les radicaux participant à la dégradation ont été présentés. De plus, la possibilité de réutiliser le photocatalyseur est également investie pour trois cycles.

IV.2. Synthèse du matériau :

La préparation consiste à dissoudre des masses adéquates de chlorure de zinc $ZnCl_2$ et de chlorure d'aluminium $AlCl_3 \cdot H_2O$ et du chlorure d'étain $SnCl_2 \cdot H_2O$, afin d'avoir un rapport molaire de Zn^{2+} ($Al^{3+} + Sn^{2+}$) égale à 5/2. Les sels métalliques ont été dissous dans un volume de 220 ml d'éthanol et d'eau distillée. Une solution basique, préparée préalablement et contenant de carbonate de sodium et de soude, est ajoutée goutte à goutte à la solution métallique (sous agitation) jusqu'à l'obtention d'une valeur de pH égale à 8,5. Ensuite, la suspension blanche formée est maintenue sous une agitation douce pendant 1h à la température ambiante. Le solide obtenu est filtré, lavé plusieurs fois à l'eau distillée trièdre jusqu'à la disparition des ions chlorures (test au nitrate d'argent), séché à 80°C pendant une nuit, broyé et tamisé à 0,25 mm. Enfin, le matériau est calciné à 500°C pendant 3h et nommé S_1H_c (Figure IV.1).

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

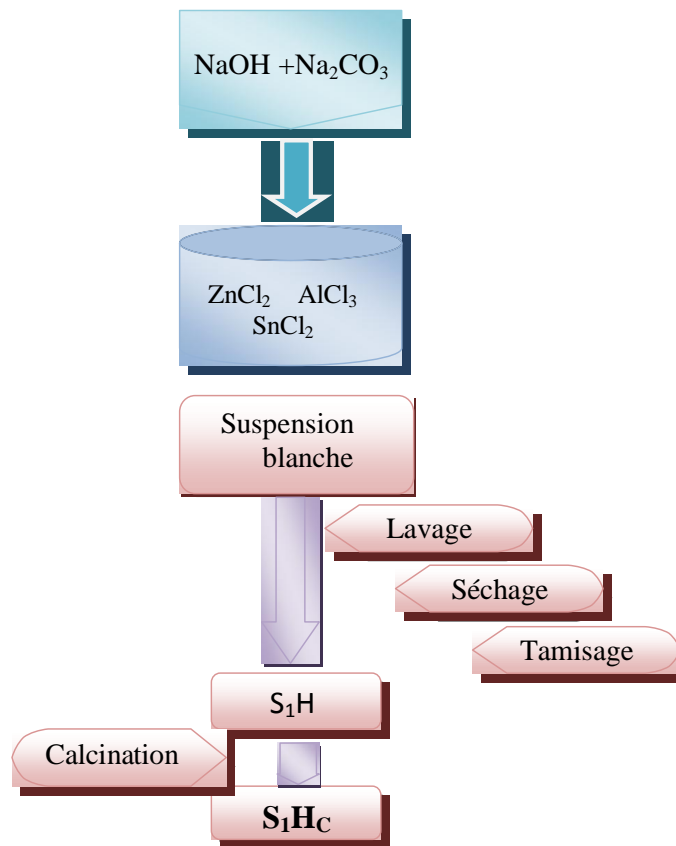


Figure IV.1: Organigramme de synthèse du photocatalyseur S₁H_C.

IV.3. Colorant étudié :

IV.3.1. Rhodamine B « RB » :

C'est un composé organique issu d'une synthèse de teinture rose en solution diluée et rouge en concentration plus élevée. Il se présente sous forme de cristaux vert foncé et il appartient à la classe des colorants xanthènes.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

IV.3.2. Propriétés physico-chimiques de la rhodamine B :

Les principales propriétés physico-chimiques de la rhodamine B sont résumées dans le tableau IV.I.

Tableau IV.1 : Propriétés physico-chimiques du Rhodamine B.

Propriétés		Références
Dénomination	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium	[55]
Formule brute	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	
Structure		
Masse molaire (mg/l)	479,02 g/mol	
Masse volumique	0,79 g·cm ⁻³	
Température de fusion	210–211 °C décomposition	
Solubilité dans l'eau (g/l) à 20°C	50 g/L à 20 °C dans l'eau	
pH (10 mg/l à 20 °C)	6,8	

IV.3.3. Toxicité de la rhodamine B :

La rhodamine B est nocive en cas d'ingestion par les êtres humains et les animaux. Il provoque une irritation de la peau, des yeux et voies respiratoires. De plus, leur effet accumulatif dans le corps au fil du temps peut même causer le cancer. En effets, certains pays

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

ont légiféré et interdit son application. Par exemple, au Etats-Unis l'organisation des « couleurs dans les règlements alimentaires » a classé la rhodamine B comme un colorant illégal. Ainsi que l'administration des aliments et des médicaments FDA, a maintenant réglementé l'utilisation de rhodamine B dans les industries cosmétiques, en raison de sa carcinogénèse [56].

IV.3.4. Utilisation et application de la rhodamine B :

La rhodamine B est un colorant largement utilisé dans les lasers et comme marqueur fluorescent dans la coloration biologique. Il a été très lourdement utilisé comme colorant pour teindre les fibres, les tissus (le coton, la laine, le cuir et la soie) et même dans la préparation de nombreux produits pharmaceutiques et cosmétiques. Il est également utilisé aussi comme un agent de traçage dans les études sur la pollution de l'eau [12].

IV.4. Détermination de la longueur d'onde maximale de la rhodamine B :

Pour déterminer la longueur d'onde maximale de la solution de la rhodamine B (RB), nous avons effectué un balayage pour la concentration de 3 mg/l dans la gamme de longueurs d'onde allant de 400 à 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV -Visible de type Jasco V-730 équipé d'une cuve en quartz avec un trajet optique de 1 cm.

La courbe obtenue est représentée dans la figure IV.2. La variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde montre que l'absorbance maximale du colorant RB correspond à la valeur de 553 nm ($\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$).

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

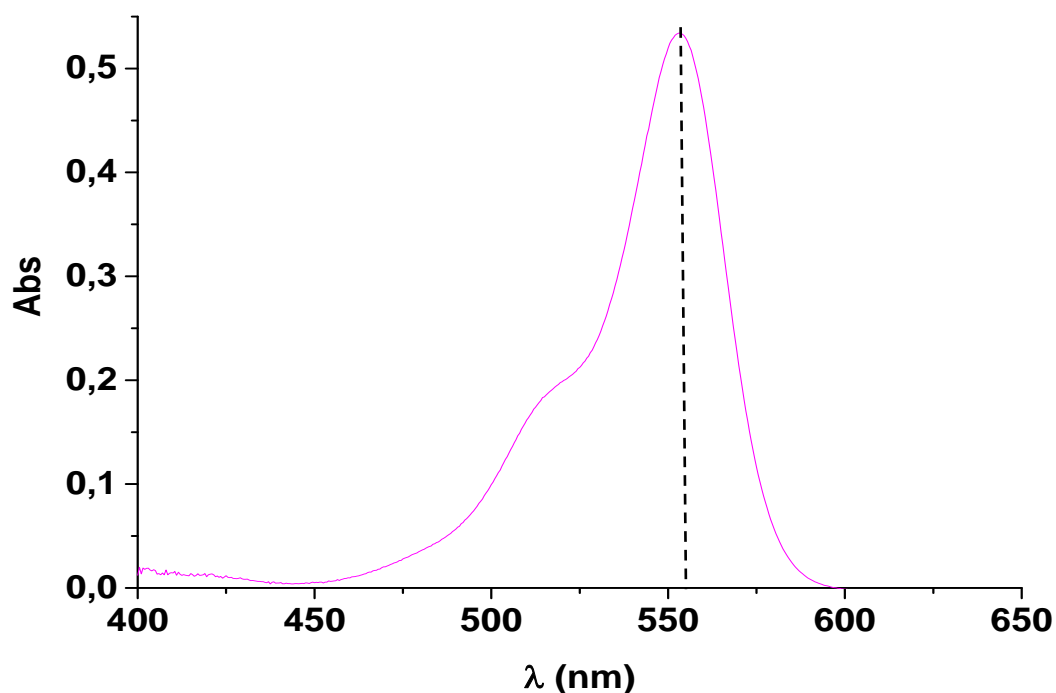


Figure IV.2 : Détermination de λ_{\max} de la rhodamine B ($C = 3 \text{ mg/l}$).

IV.5. Détermination de la courbe d'étalonnage :

La droite d'étalonnage permet de déduire la concentration résiduelle en substrat à partir des valeurs de l'absorbance. Cette courbe d'étalonnage a été obtenue en préparant plusieurs solutions étalons de concentration allant de 1 à 8 mg/l. L'absorbance de chacune des solutions est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde de 553 nm. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau IV.2 et représentés sur la figure IV.3.

Tableau IV.2 : Absorbance des solutions étalons de la rhodamine B.

Absorbance	0,203	0,383	0,765	1,139	1,555
Concentration (mg/l)	1	2	4	6	8

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

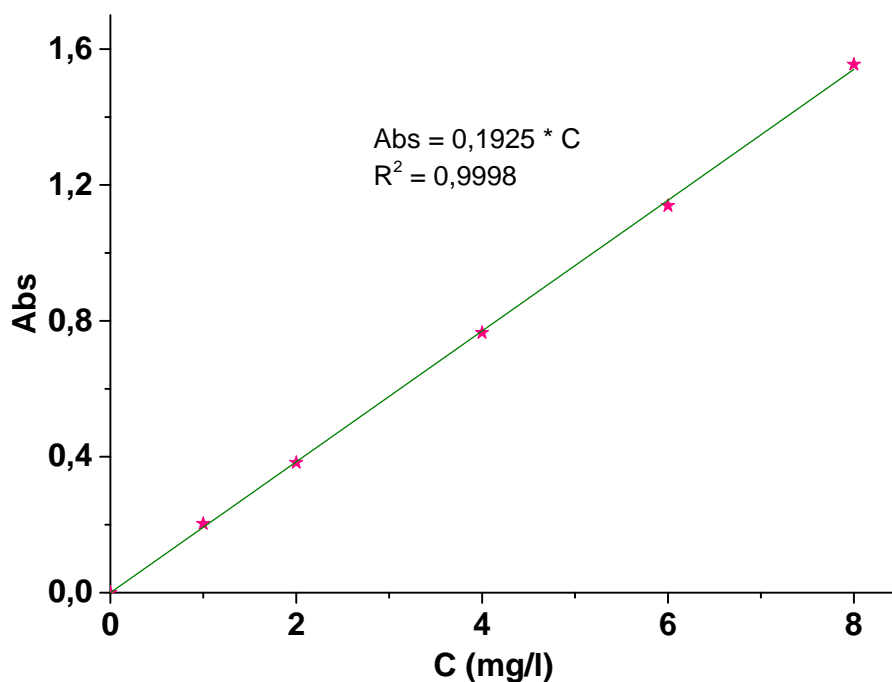


Figure IV.3 : Droite d'étalonnage de la rhodamine B.

Résultats et discussion :

Ce graphique présente les absorbances des solutions étalons du colorant dont l'allure obtenue est une droite passant par l'origine avec un coefficient de corrélation de 0,9998. Par conséquent, la loi de B er-Lambert est vérifiée dans ce domaine.

IV.6. Adsorption de la rhodamine B à l'obscurité :

IV.6.1. Cinétique d'adsorption :

L'étude de la cinétique d'adsorption dans l'obscurité est la première étape qui doit être faite avant de commencer le processus photocatalytique de dégradation du colorant RB. Elle nécessaire afin de connaître le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption.

20 mg du catalyseur S_1H_c est mis en suspension dans 20 ml de solution aqueuse de RB à une concentration de 10 mg/l. Les suspensions sont laissées sous agitation à l'obscurité dans des intervalles de temps d sir es. Ensuite les échantillons sont centrifug es (4000 rpm

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

pendant 10 minutes), et analysés par un spectrophotomètre UV-visible à 553 nm. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.4.

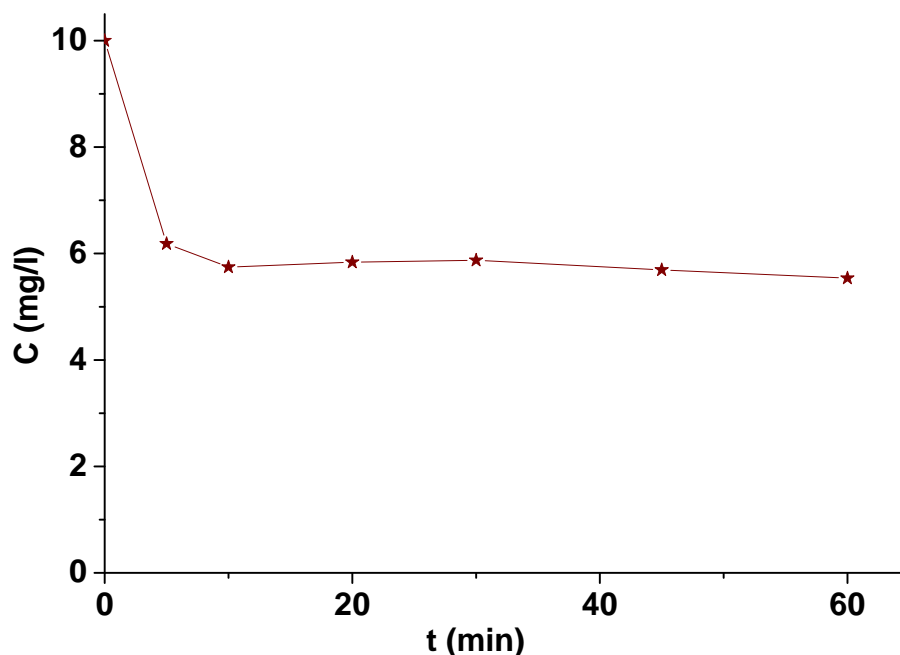


Figure IV.4 : Cinétique d'adsorption de RB par le matériau S_1H_c à l'obscurité.

Résultats et discussion :

Les expériences d'adsorption à l'obscurité de la rhodamine B par le matériau S_1H_c montrent que l'équilibre adsorbat-adsorbant est atteint après 10 min de contact avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 4,5 mg/g. Dans la suite de cette étude, le temps de d'adsorption/désorption in darck est fixé à 15 min.

IV.6.2. Isotherme d'adsorption à l'obscurité :

L'isotherme d'adsorption joue un rôle important dans la détermination de la capacité maximale et dans la détermination du type d'adsorption qui peut se produire. Les expériences ont été réalisées en gardant le même rapport solide/solution et avec variation de la concentration initiale du RB (de 5 à 50 mg/l). Les suspensions sont mises sous agitation in dark pendant 30 min pour donner un temps d'équilibre suffisant pour les solutions les plus concentrées. Les concentrations à l'équilibre sont déterminées de la même manière citée

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

précédemment. La représentation graphique de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de RB à l'équilibre est illustrée dans la figure IV.5. La capacité d'adsorption est calculée par la relation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (\text{Eq.IV.1})$$

Sachant que :

C_e : Concentration résiduelle du substrat à l'équilibre (mg/l).

C_0 : Concentration initiale du substrat (mg/l).

V : Volume de la solution (l).

m : masse d'adsorbant (g).

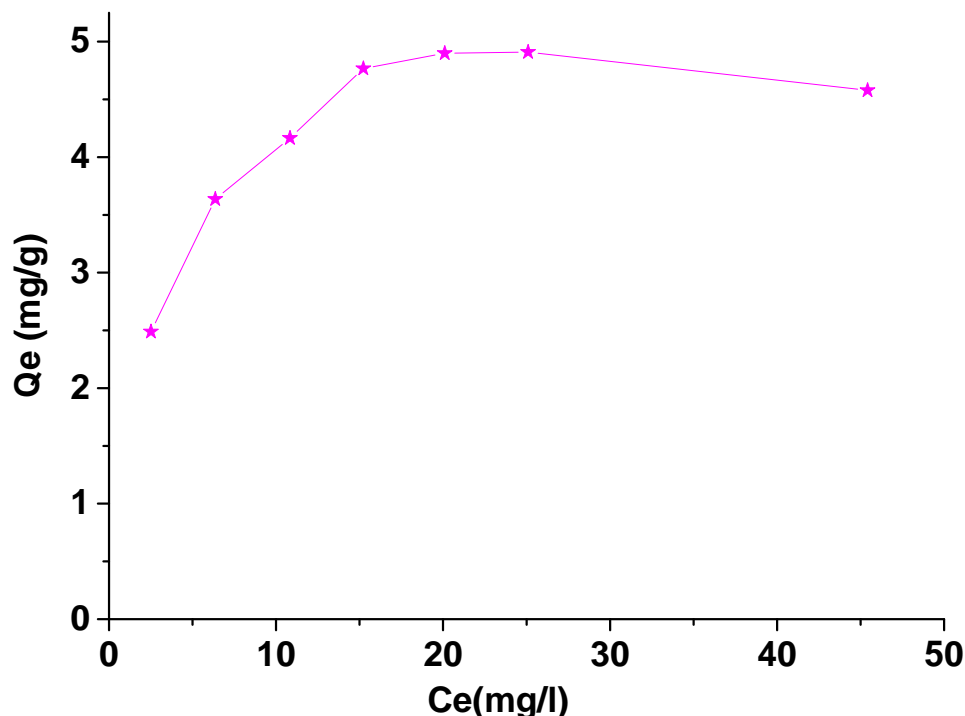


Figure IV.5 : Isotherme d'adsorption à l'obscurité de la rhodamine B par S_1H_c .

Résultats et discussion :

L'allure présentée dans la figure IV.5 montre une augmentation proportionnelle de la quantité adsorbée avec la concentration résiduelle jusqu'à une valeur maximale de l'ordre de 4,9 de RB fixée par 1 g de S_1H_c . Au-delà de cette valeur, la capacité d'adsorption reste constante indiquant la saturation du matériau.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

IV.7. Photolyse directe du RB :

Afin d'étudier l'efficacité de la photolyse sur la décoloration de la rhodamine B, une expérience a été réalisée en exposant 100 ml de RB à une concentration de 10 mg/l aux irradiations solaires et ultraviolettes pendant 90 minutes. Des aliquotes d'environ 5 ml sont prélevés à des intervalles réguliers de temps, puis analysés par spectrophotométrie UV-visible à la longueur d'onde de 533 nm. Les résultats de la photolyse directe sont présentés dans la figure IV.6.

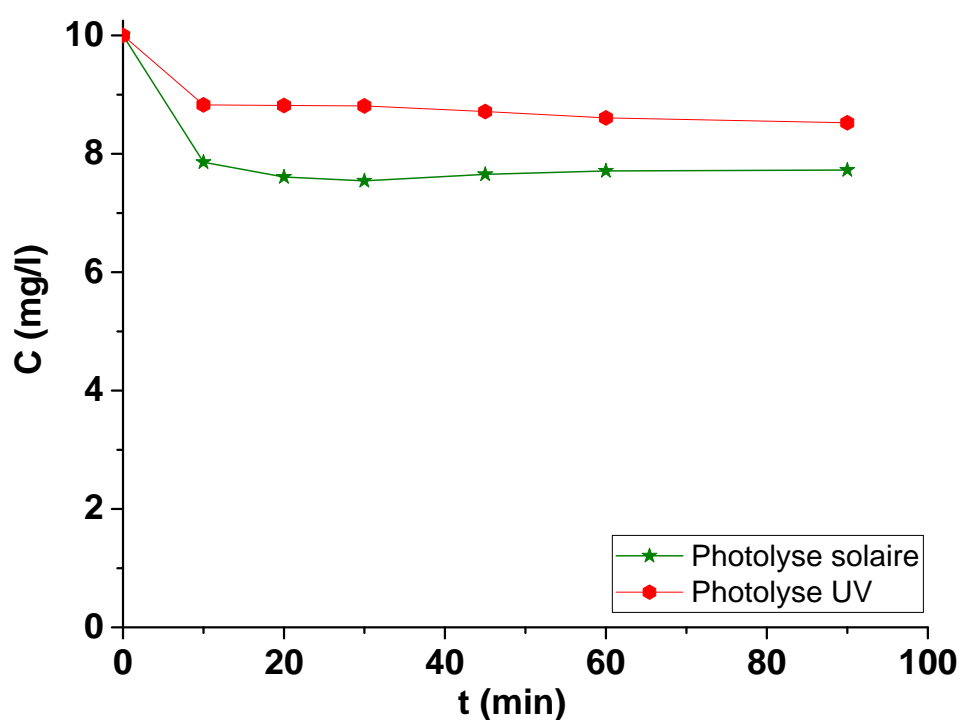


Figure IV.6 : Evolution de la décoloration du RB par la photolyse directe.

Résultats et discussion :

La courbe présentée dans la figure IV.6 montre une légère décoloration de la solution après 10 min de traitement. Ce taux de décoloration, qui est de l'ordre de 14,8 et 22,7% obtenu sous les rayons UV et solaire respectivement, ne s'améliore pas quel que soit le temps d'exposition aux irradiations. Ces résultats peuvent indiquer que la décomposition et/ou la dégradation des molécules de la rhodamine B est difficile dans la nature et elles présentent un caractère récalcitrant. Donc, l'oxydation de ce type de substrat nécessite l'introduction d'un photocatalyseur.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

IV.8 Photocatalyse sous les rayons UV et solaire :

Pour tester l'activité photocatalytique du catalyseur S_1H_c sur la dégradation du colorant RB, une suspension est préparée par l'introduction de 100 mg du matériau dans 100 ml de solution à une concentration de 10 mg/l en RB. Le mélange a été exposé aux rayons UV et solaires pendant 180 min après avoir laissée sous agitation pendant 15 min à l'obscurité. Les prélèvements réalisés à différents intervalles de temps, ont été centrifugés et la concentration résiduelle est déterminée par spectrophotomètre. Les résultats sont représentés dans la figure IV.7.

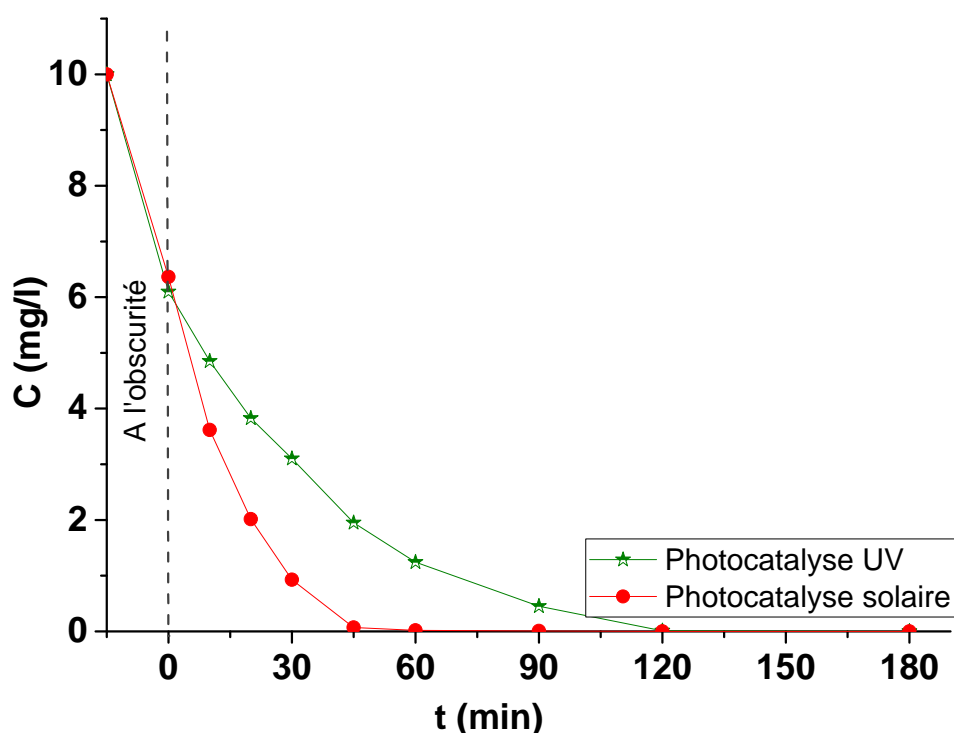


Figure IV.7 : Cinétique de décoloration de RB en présence S_1H_c sous les rayons UV et solaire.

Résultats et discussion :

D'après les résultats présentés dans la figure IV.7, le matériau S_1H_c montre son efficacité dans la dégradation du substrat. En effet, l'allure obtenue indique une diminution progressive de la concentration du colorant au cours du temps de traitement. Sous les rayons solaires, la rhodamine B se décolore totalement à 60 min d'exposition, par contre il a fallu de doubler ce temps sous l'irradiation UV afin d'avoir le même résultat. . Donc la dégradation

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

par les rayons solaires est meilleure et rapide que les rayons UV. Dans la partie suivante, l'étude de l'élimination de ce colorant est effectuée sous les rayons solaires.

IV.9. Décoloration de RB à différentes concentrations initiales :

Cette partie vise à examiner l'effet de la concentration initiale de substrat sur l'efficacité du photocatalyseur. Une quantité de 100 mg de S_1H_c est placée dans 100 ml d'une solution aqueuse de colorant rhodamine B à différentes concentrations allant de 5 à 50 mg/l.

Pour que l'adsorption se produise, les suspensions sont placées à l'obscurité pendant 30 minutes avant de les exposer aux rayons solaires. Des prélèvements ont été effectués à des temps désirés, puis ces échantillons ont été séparés à l'aide d'une centrifugeuse pendant 10 minutes. Les surnageants ont été analysés par un spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 553 nm. Les résultats obtenus sont illustrés à la figure IV.8.

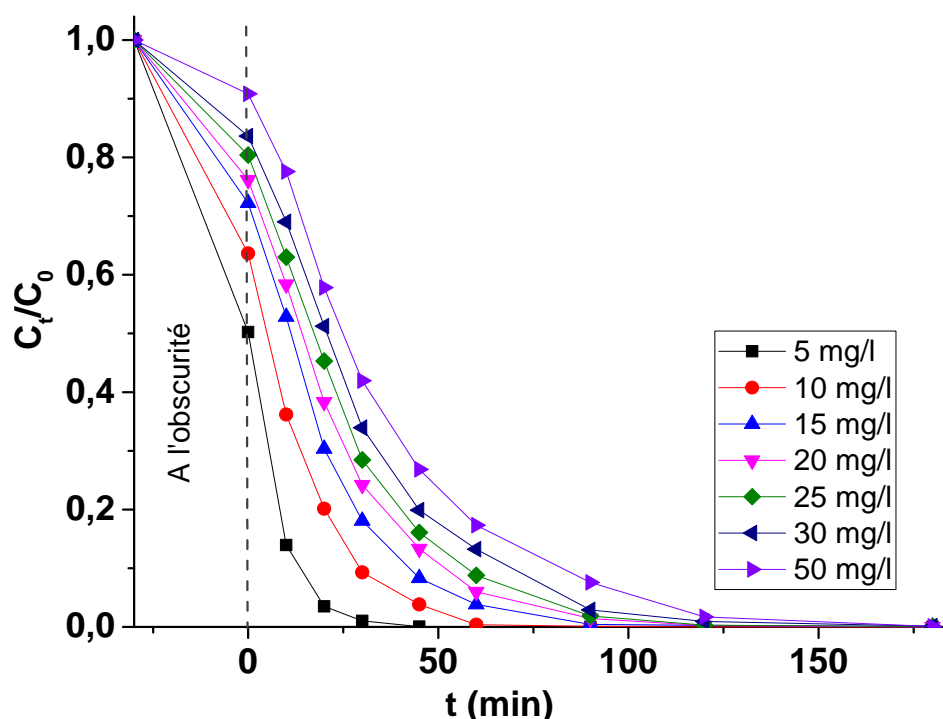


Figure IV.8 : Photo-décoloration de RB à différentes concentrations en présence du S_1H_c .

Résultats et discussion :

Les courbes présentées sur la figure montrent que le temps de traitement est proportionnel à la concentration initiale du colorant. L'augmentation de la quantité de la

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

matière du RB a nécessité un temps prolongé sous les rayons solaires. Par exemple, la concentration de 5 mg/l est décolorée complètement à 30 min, alors pour celle de 50 mg/l est décolorée à 120 min.

IV.10. Modalisation de la cinétique de la photo-dégradation :

De manière générale, la cinétique de dégradation des composés organiques par la photocatalyse hétérogène est modélisée par deux modèles cinétiques, le modèle du premier ordre (Eq.IV.2) et celui de Langmuir-Hinshelwood (voir chapitre II, Eq.II.1) [57].

L'équation linéarisée de la cinétique d'ordre un est exprimée par la formule suivante :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.\text{cor}}}{C_t}\right) = K_{\text{app}}t \quad (\text{Eq.IV.2})$$

Avec :

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

C_{0.cor} : Concentration du colorant après adsorption à l'obscurité (mg/l).

t : Temps d'irradiation (min).

C : Concentration du colorant à un instant t (mg/l).

La modélisation de ces résultats de la cinétique de décoloration de RB à différentes concentrations initiales en présence du catalyseur S₁H_c est représentée dans la figure IV.9.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

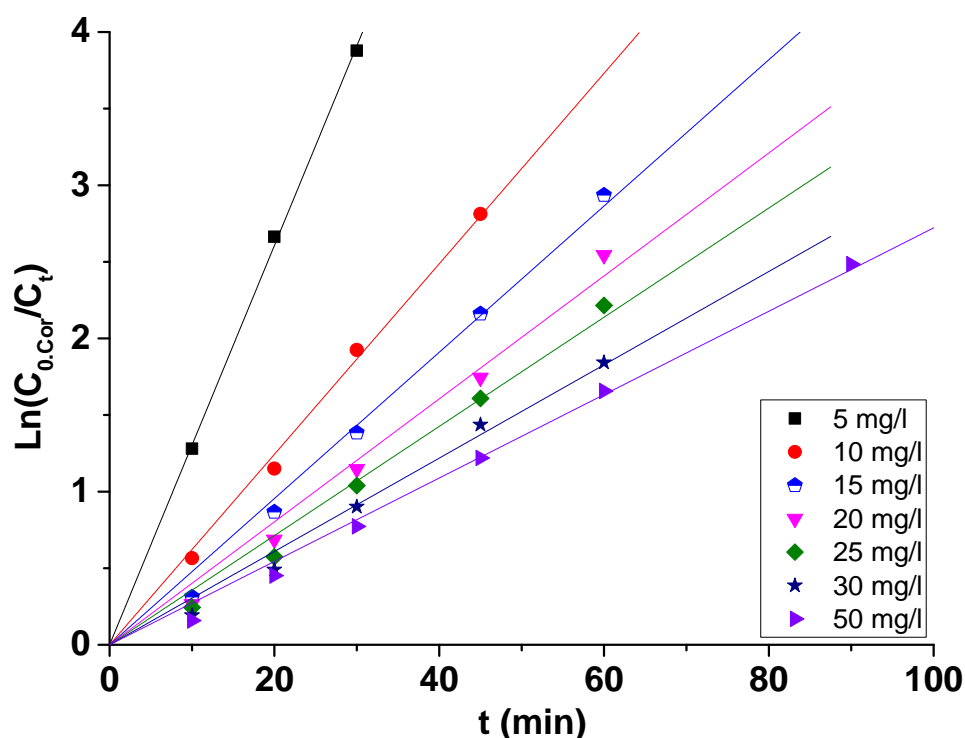


Figure IV.9 : Cinétique du premier ordre de la photo-décoloration catalytique de la rhodamine B sous les rayons solaires.

Résultats et discussion :

Les tracés de $\ln\left(\frac{C_{0.cor}}{C_t}\right)$ en fonction du temps, donnent des droites linéaires dont le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0,982 (tableau IV.3), ce qui indique l'adéquation de ce modèle sur nos résultats expérimentaux. De plus, les valeurs de la constante de vitesse K_{app} sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

Tableau IV.3 : Valeurs des paramètres de la cinétique d'ordre un de la photo-décoloration du RB en présence du S_1H_C .

C_0 (mg/l)	Equation	K_{app} (min^{-1})	R^2
5	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,13032 * t$	0,13032	0,998
10	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,06218 * t$	0,06218	0,994
15	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,04774 * t$	0,04774	0,99
20	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,4013 * t$	0,04013	0,982
25	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,03564 * t$	0,03564	0,984
30	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,03046 * t$	0,03046	0,983
50	$\text{Ln}\left(\frac{C_0.cor}{C_t}\right) = 0,02722 * t$	0,02722	0,993

Le tracé de l'inverse de la vitesse initiale V_0 en fonction de l'inverse de la concentration du RB après adsorption est présenté dans la figure IV.10 et les valeurs des constantes du modèle de Langmuir-Hinshelwood (K_{ads} et K_{L-H}) sont déterminés à partir de l'équation et regroupés dans le tableau IV.4.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

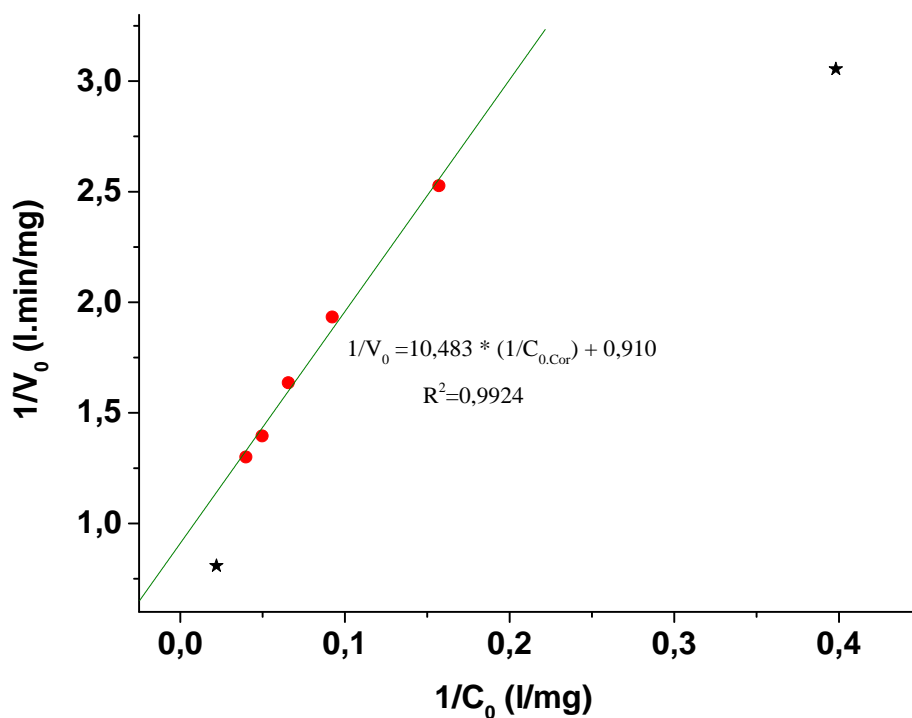


Figure IV.10 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la rhodamine B.

Tableau IV.4 : Paramètre du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood appliqué sur la photo-dégradation du RB traité par S_1H_C .

K_{L-H} (mg/l.min)	K_{ads} (l/mg)	R^2
1,099	0,0868	0,9924

Résultats et discussion :

A travers la figure IV.10, on remarque les points expérimentaux forment une droite avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,9924$) à l'exception de deux points correspondent à la plus faible et à la forte concentration (5 et 50 mg/l). Sur la base de ces résultats, le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit la dégradation de la rhodamine B sous les rayons solaires dans la gamme des concentrations initiales de 10 à 30 mg/l. Les constantes K_{L-H} et K_{ads} ont été déterminées pour ce modèle, où leur valeur (Tableau VI.4) montre que le phénomène de dégradation est plus rapide à celui d'adsorption.

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

IV.11. Étude de la dégradation de la rhodamine B :

Afin de mieux exploiter nos résultats, un suivi par spectrophotométrie de la cinétique de dégradation de RB en présence du semi-conducteur S_1H_c et sous l'effet d'irradiation solaire est réalisé. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure IV.11.

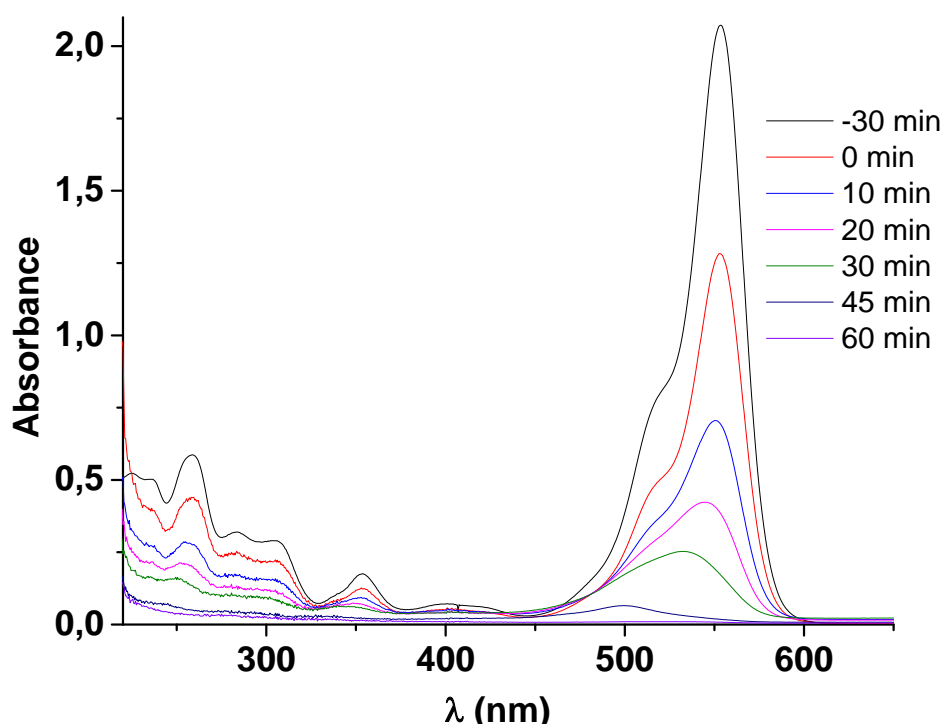


Figure IV.11 : Spectres de balayage de la Rhodamine B à 10 mg/l en présence de S_1H_c .

Résultats et discussion :

La figure IV.11 montre une diminution progressive des bandes d'absorption dans les régions UV et visible jusqu'à leur disparition après 60 min de traitement. Ces résultats peuvent indiquer que les molécules du polluant ont été dégradées en sous-produits acycliques et incolores. Pour confirmer la minéralisation de la rhodamine B une analyse du carbone organique totale (COT) est nécessaire.

IV.10. Effet scavengers :

La photo-dégradation catalytique des polluants organiques se base sur les différentes espèces radicalaires formées lors du traitement. Par l'ajout des produits piègeurs ou scavengers dans la solution, les radicaux participants au mécanisme de dégradation peuvent

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

être déterminés. L'étude d'identification de ces espèces a été réalisée en suivant le même protocole décrit récemment en ajoutant :

- Nitrate d'argent piègeurs des électrons à 0,01M et 0,001M.
- Ethanol et isopropanol à 0,1M piègeurs des radicaux hydroxyles (OH^\bullet).
- Acide acétique et dichromate de potassium à 0,1M piègeurs des radicaux superoxydes ($\text{O}_2^{\bullet-}$).

Des prélèvements ont été effectués, puis centrifugés et la concentration en colorant dans le surnageant a été déterminée par spectrophotométrie. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.12 et IV.13 et IV.14.

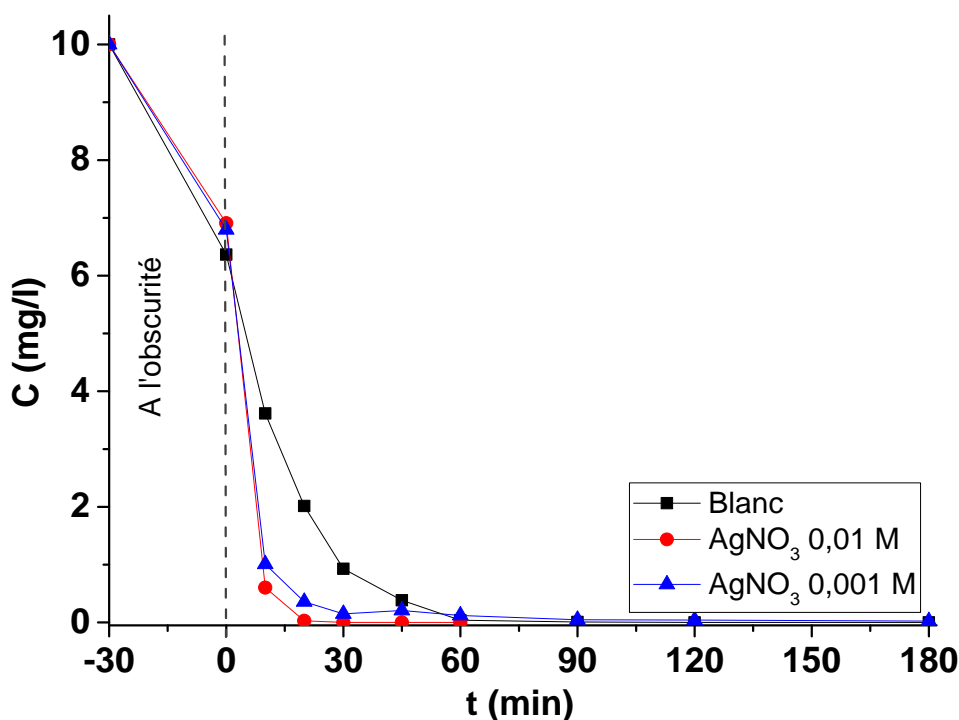


Figure IV.12 : Effet de piégeage de l'électron sur la dégradation photocatalytique du RB en présence de S_1H_c .

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

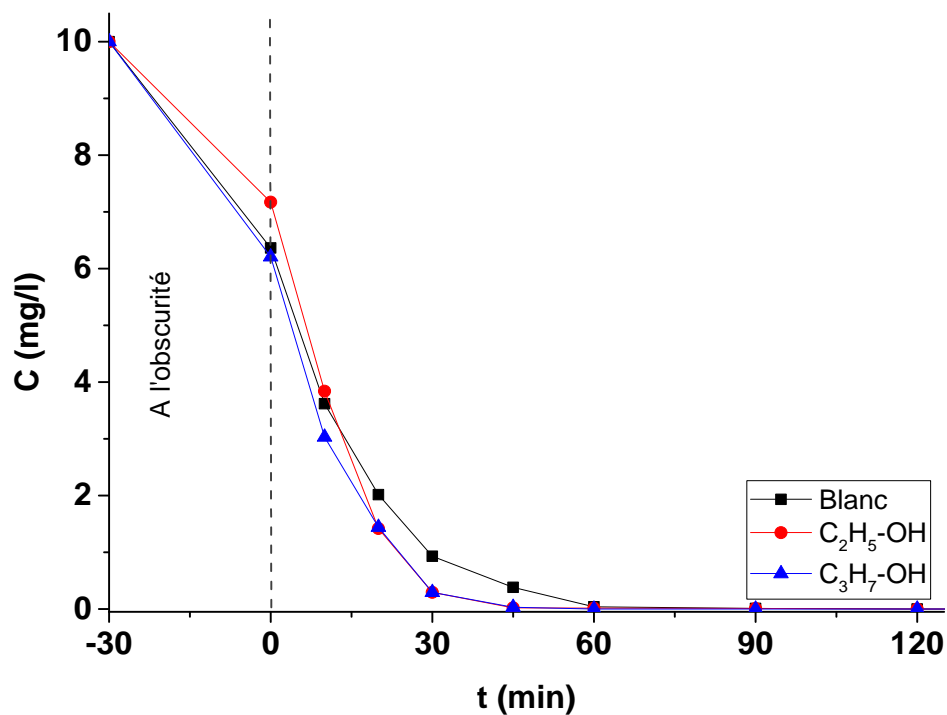


Figure IV.13 : Eeffet de piégeage des radicaux hydroxyles sur la dégradation du RB en présence de S_1H_c .

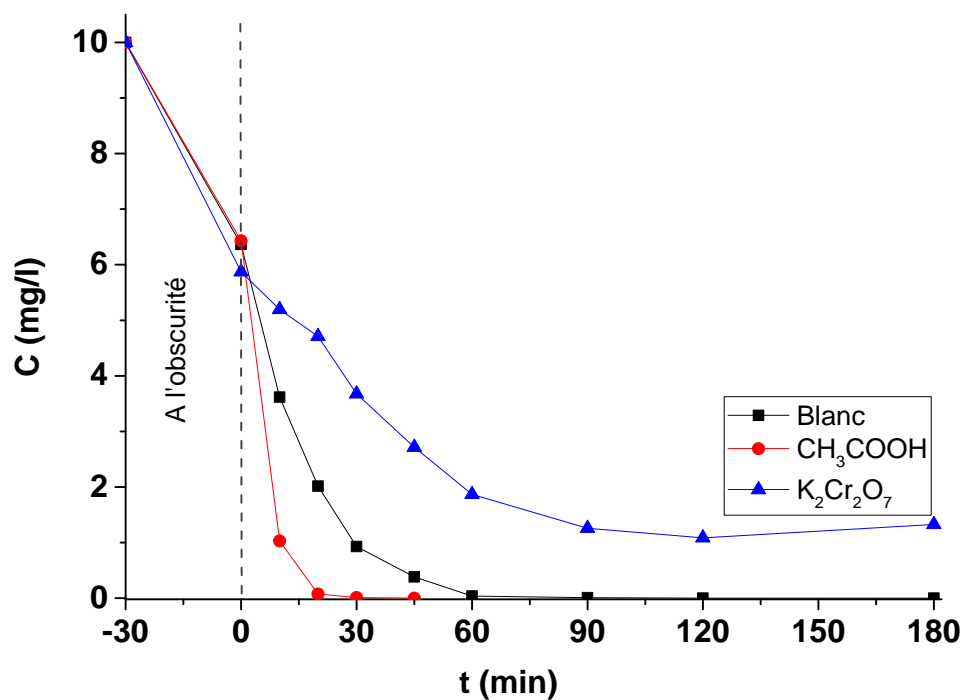


Figure IV.14 : Eeffet scavengers des radicaux superoxydes sur dégradation du colorant RB en présence de S_1H_c .

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

Résultats et discussion :

La présence de nitrate d'argent (piégeurs d'électron) a nettement amélioré le rendement de décoloration où il a été total après 20 min d'irradiation. Ce produit a limité la réaction de recombinaison électron-trou. Les courbes sans et avec addition de l'éthanol et isopropanol à la solution de RB sont presque identiques, ce qui peut indiquer que le radical OH^\bullet n'est pas impliqué dans le mécanisme d'oxydation du colorant. Le piégeage du radical superoxyde par l'acide acétique a accéléré la décoloration de substrat. Ce résultat est peut être expliqué par des interactions en cet acide et le colorant RB. En revanche, l'ajout du bichromate de potassium a réduit légèrement la vitesse de dégradation du RB ce qui probablement montre que le radicale $\text{O}_2^{\bullet-}$ participe aux réactions photocatalytiques.

IV.13. Réutilisation du photo-catalyseur :

Pour connaître dans quelle mesure le catalyseur conserve son activité catalytique, nous avons réalisé des expériences de réutilisation du matériau S_1H_c en suivant les mêmes étapes du travail susmentionnées pour trois cycles. Après la première utilisation, le photocatalyseur est séparé par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée puis séché à 80°C , et remis en suspension dans la solution de RB. La Figure IV.15 présente la variation du taux de décoloration en fonction du temps pour les trois cycles de réutilisation. Le taux de décoloration est calculé par l'équation suivante (Eq.IV.3) :

$$\text{Décoloration \%} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq.IV.3})$$

Avec : C_t et C_0 : Les concentrations de substrat à l'instant t et initiale (mg/l).

Chapitre IV : Dégradation solaire de la rhodamine B par la photocatalyse hétérogène

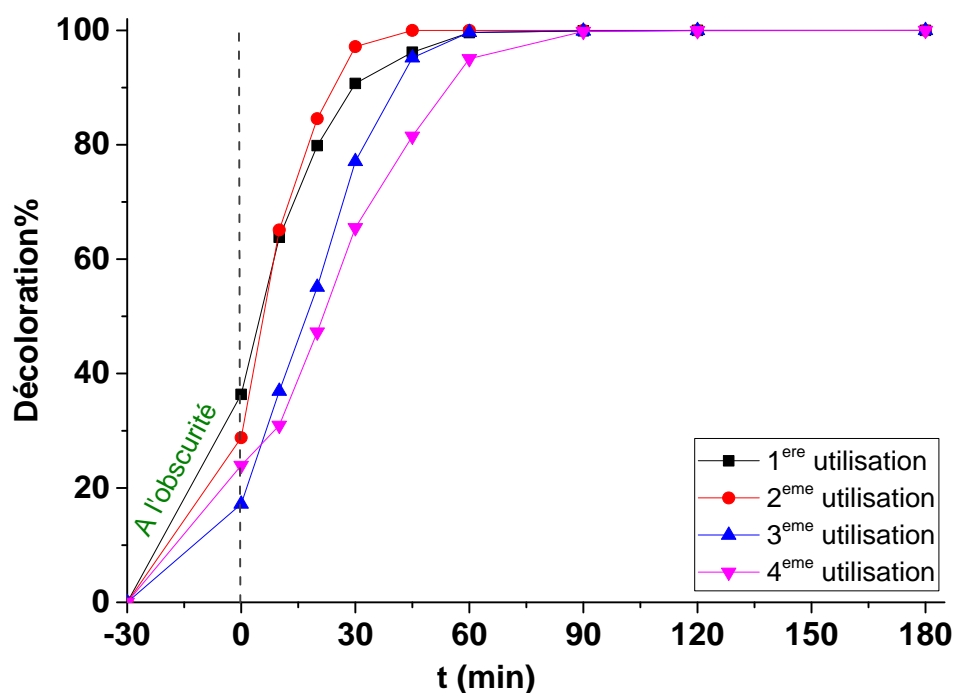


Figure IV.15 : Etude de la stabilité de S_1H_c dans la décoloration photo-catalytique de La rhodamine B pour quatre utilisations.

Résultats et discussion :

Les résultats présentés sur la figure IV.15 montrent que le photo-catalyseur (S_1H_c) garde son efficacité photo-catalytique après quatre utilisations successives. En effet, le taux de la photo décoloration est de 96,2 ; 100 et 95,2 et 81,5 % après 45 minutes d'irradiation pour les quatre réutilisations respectivement. Ces résultats montrent que le photocatalyseur S_1H_c possède une bonne stabilité tout en gardant son efficacité photocatalytique.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le respect et la protection de notre environnement est devenu un devoir à effectuer afin de faire face à la destruction et la dégradation de la qualité des eaux, de l'air et du sol. Ce travail a pour objectif de contribuer à la décontamination des eaux colorées. Les colorants sont des matières présentent une toxicité plus ou moins élevée envers les espèces vivantes et possède une résistance à la biodégradation naturelle. La présente étude a été réalisée au laboratoire de valorisation des matériaux « LVM » de la faculté des sciences et de la technologie de la wilaya de Mostaganem.

La rhodamine B est choisie comme modèle de polluant des eaux dont nous avons étudié leur dégradation par le procédé de la photocatalyse hétérogène en mode batch sous l'effet des rayons solaires. Le catalyseur utilisé est un hydroxyde double lamellaire calciné et préparé au sein du laboratoire LVM puis nommé S_1H_c . L'effet de plusieurs facteurs tels que : la source d'irradiation, la concentration du substrat et les espèces piègeurs a été étudié. De plus, la possibilité de réutiliser le matériau S_1H_c est également investie pour quatre utilisations. Les résultats obtenus révèlent les points suivants :

- ❖ L'exposition aux irradiations solaires et ultraviolettes a indiqué une faible décoloration de la rhodamine B (22,7 et 14,8% respectivement), ce qui indique que ce colorant est récalcitrant.
- ❖ La cinétique d'adsorption à l'obscurité de la rhodamine B par S_1H_c est rapide, car après 10 minutes de contact l'équilibre est atteint avec une capacité d'adsorption de 4,5 mg/g.
- ❖ La décoloration photocatalytique en présence S_1H_c est nettement accélérée où elle était totale à 60 et 120 min sous les rayons solaires et ultraviolet.
- ❖ La cinétique de dégradation à différentes concentrations a montré que le temps de la photo-décoloration est proportionnel à la concentration initiale de la rhodamine B.
- ❖ La cinétique de décoloration de la rhodamine B traité avec S_1H_c et sous les rayons solaires est bien décrite par le modèle d'ordre 1 et de Langmuir-Hinshelwood.
- ❖ Le suivi spectrophotométrique de la dégradation de la rhodamine B a montré que l'intensité des bandes d'absorption diminue progressivement dans les régions UV et visibles jusqu'à ce qu'ils disparaissent après 60 minutes de traitement, ce qui peut indiquer que les molécules de RB ont été dégradées.

Conclusion Générale

- ❖ L'étude de l'effet de scavengers a permis d'identifier l'espèce radicalaire participant à la dégradation du colorant RB, qui peut être le radical superoxyde (O_2^-).
- ❖ Le photocatalyseur a maintenu son activité catalytique dans la dégradation du colorant R B même après quatre utilisations.

L'efficacité du photocatalyseur S_1H_c dans l'oxydation de la rhodamine B a été confirmée. Ce catalyseur (semi-conducteur) peut être tester, dans d'autres application, dans l'oxydation différents polluants réfractaires présentes dans l'eau.

Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]. Gaya U. I, Abdullah A. H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology c:photochemistry reviews* (2008).
- [2]. Badaoui M. Etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs Bi₂O₃ et WO₃ synthétisés vis-à-vis la dégradation de l'orange II et de phénol. Thèse de doctorat. Université djillali liabes. (2018).
- [3]. Li Z, Zhang Q, He X, Chen M. Enhanced visible light photocatalytic activity of the mechanochemically prepared nanosized Zn_xCd_{1-x}S/Zn-Al layered double hydroxide precursor heterojunctions. *Appl Clay Sci* 151 (2018):201-210. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.10.012>.
- [4]. Mahendiran M, Mathen J.J, Racik M, Madhavan J. Investigation of structural, optical and electrical properties of transition metal oxide semiconductor CdO–ZnO nanocomposite and its effective role in the removal of water contaminants. *J Phys Chem Solids* 126 (2019):322-334. <https://doi.org/10.1016/j.jpics.2018.11.012>.
- [5]. Yu J, Kiwi J, Wang T, Pulgarin C, Rtimi S. Duality in the Mechanism of Hexagonal ZnO/Cu_xO Nanowires Inducing Sulfamethazine Degradation under Solar or Visible Light. *Catalysts* 9 (2019) :916-933. <https://doi.org/10.3390/catal9110916>.
- [6]. Zeghioud H, Nguyen-Tri P, Khezami L, Amrane A, Assadi A. A. Review on discharge Plasma for water treatment: mechanism, reactor geometries, active species and combined processes. *J Water Process Eng* 38 (2020) :101664. [Doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664](https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2020.101664).
- [7]. Cavani F, Trifirb F, Vaccari A. «Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. Elsevier science publishers b.v amsterdam (1991).
- [8]. Harun N. H, Rahman N. A, Kamarudin W. F. W, Irwan Z, Muhammad A, Akhir N. E. Photocatalytic degradation of congo red dye based on titanium dioxide using solar and UV lamp. *Journal of fundamental and applied sciences* (2018): 832-846.
- [9]. Loukili M. Etude de la dégradation des colorants de textile application sur le bleu de méthylène. *Innovative space of scientific research jour nals*. (2016) : 272-279.

Références Bibliographiques

- [10]. Boudia R. «Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants : naturelle et active. These de doctorat. Université djillali liabes. (2021).
- [11]. Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de co-précipitation». Mémoire de master. Université mouloud mammeri tizi ousou. (2012).
- [12]. Hamidi N, kacem M. Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène. Mémoire de master. Université abou bakr belkaid. (2017).
- [13]. Saidi F. Z. Elimination du bleu de méthylène par des procédés d'oxydation avancée. Tlemcen. Mémoire de magister. Université Abou Bakr Belkaid. (2013).
- [14]. Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université tunis el manar. (2008).
- [15]. Bentaleb S, Arfa S. Etude expérimentale d'adsorption d'un colorant cationique rhodamine B sur argile naturelle modélisation par application d'un plan factoriel. Mémoire de master. Université de Saida - dr moulay tahar. (2018).
- [16]. Clark M. Handbook of textile and industrial dyeing. (2011).
- [17]. Merrouani R. D. Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédé d'oxydation avancée (POA). Thèse de doctorat. Université abdehamid ibn badis de mostaganem. (2011).
- [18]. Abbaz M, Aba aaki R , El haouti R , Et-taleb S , Ez-zahery M , Lhanaf S. i. Elimination du bleu de méthylène dans l'eau par adsorption sur le sable titanifère. J. mater. environ. sci (2014): 2418-2425.
- [19]. Ararem F. Synthèse et caractérisation de biopolymères application au piégeage de colorants. Mémoire de magister. Université d'oran es-sénia. (2010).
- [20]. Rafiq A, Muhammad I , Ali S , Niaz F , Khan M , Khan Q ,. Photocatalytic degradation of dyes using semiconductor photocatalysts to clean industrial water pollution. Journal of industrial and engineering chemistry .(2021): 111-128.

Références Bibliographiques

- [21]. Yagub M. T, Sen T. K, Afroze S. H,. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: a review. *Advances in colloid and interface science*. (2014): 172-184.
- [22]. Bouafia S. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée. Thèse de doctorat. Université paris-est et saad dahlab. (2010).
- [23]. Arar S, A. Adsorption du colorant jaune d'alizarine sur différents biomatériaux. Mémoire de master. Université Larbi Ben Mhidi. (2016).
- [24]. Crepy M. N, C. Dermatoses professionnelles aux colorants. Fiche d'allergologie-dermatologie professionnelle hôpital Cochin. (2004).
- [25]. Islulf. Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants). *Revue scientifique*. (2008).
- [26]. Rawach D. Photocatalyseurs hétérogènes à base de nitrure de titane plasmonique pour le photoclivage de l'eau. Mémoire de master. Université de Sherbrooke. (2020).
- [27]. Dezani C, D. Photocatalyse hétérogène en réacteurs ouverts pour la gestion de la ressource solaire : expérimentations sur différents médias et modélisation. Thèse de doctorat. Université de Perpignan via Domitia. (2020).
- [28]. Elaziouti A, E. Elaboration et Caractérisation d'oxydes mixtes semi-conducteurs à Jonctions Hétérogènes de type p-n : application à la photocatalyse pour la dépollution.. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. (2014).
- [29]. Derradji C. Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas. (2012).
- [30]. Chuncheng C, Wanhong M, Zhao J. Semiconductor-mediated photodegradation of pollutants under visible-light irradiation. (2009).
- [31]. Badaoui M. Etude de l'activité photocatalytique des catalyseurs Bi₂O₃ et WO₃ synthétisés vis-à-vis la dégradation de l'orange II et de phénol. Thèse de doctorat. Université Djillali Liabes. (2018).

Références Bibliographiques

- [32]. Herrmann J.M. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53 (1999) 115–129
- [33]. Satterfield C.N, S. Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. MIT Press, Cambridge, MA (1970): 177–179.
- [34]. Ollis D. F, O. Contaminant degradation in water. *Environmental Science & Technology* 19 (1945): 480-484.
- [35]. Huchon R. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports(médias)-Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I. 2006.
- [36]. Helali S. «Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)». Thèse de Doctorat. Université Claude Bernard - Lyon I. (2012).
- [37]. Auxilio A. R., Andrews P. C., Junk P. C., Spiccia L. The adsorption behavior of C.I. Acid Blue 9 onto calcined Mg–Al layered double hydroxides, *Dyes and Pigments* 81 (2009) 103–112.
- [38]. Bouraada M, Belhafaoui F, Ouali M.S , Menorval L.C. Sorption study of an acid dye from aqueous solution on modified Mg–Al Layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 163 (2009) 463-467.
- [39]. Benselka-Hadj A.N, Bentouami A, Derriche Z, Bettahar N, Ménorval L.C, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 231–238.
- [40]. Puscasu CM, Carja G, Mureseanu M, Zaharia C . Mixed oxides derived from layered double hydroxides as novel catalysts for phenol photodegradation, *IOP Conf. Ser. Mater Sci Eng* 227 (2017) :1-8. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/227/1/012105>.
- [41]. Seftel EM, Popovici E, Mertens M, De Witte K, Van Tendeloo G, Cool P, Vansant EF . Zn–Al layered double hydroxides: synthesis, characterization and photocatalytic

Références Bibliographiques

- application. *Micropor Mesopor Mater* 113 (2008):296-304. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2007.11.029>.
- [42]. Mostarih R, M. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: etude de lamellaires intercalant des anions sulfate: etude de hygrometrique. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. (2012).
- [43]. Drici N. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de Doctorat. Université Sorbonne Paris Cité. (2014).
- [44]. Dussault L. Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour. (2005).
- [45]. Boutahala M, Djelloul B. Etude de l'iminon du Cr(VI) par l'oxyde mixte obtenu par calcination de l'hydroxyde double lamellaire MgAl. *Comptes Rendus Chimie*. (2014).
- [46]. Benselka N. H. A. Synthèses d'argiles anioniques ($MgFeCO_3$) par coprécipitation et dégradation thermique de l'urée et applications à l'élimination de colorants anioniques dans les effluents textiles Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie USTO Mohamed Boudiaf . (2015).
- [47]. Grégoire B, G. Relation composition-structure des hydroxydes doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat. Université de Lorraine. (2012).
- [48]. Laurent D. Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. Thèse de doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour. (2005).
- [49]. Legrouri L, Lakraimi M , Barroug A , DeRoy A , Chem J. M , Besse J. P ., Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2,4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc±aluminium-chloride layered double hydroxide (2000): 1007-1011.
- [50]. Miyata O.S. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties-the systems (1977): 14-18.

Références Bibliographiques

- [51]. Mahmoudi S. Synthèse des hydroxides doubles lamellaires (HDL) Application à l'élimination du lixiviat. Mémoire de master. Université de Blida 1. (2016).
- [52]. Reichle W. T. *Journal of Catalysis* 94 (1985): 547-557.
- [53]. Newman S. P, Jones W ., Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions (1999): 26-40.
- [54]. Goswamee R. L, Sengupta P, Bhattacharyya K. G, Dutta D. K. Adsorption of Cr VI in layered double hydroxides. *Applied Clay Science* (1998): 21-34.
- [55]. Snare M. j, Treloar F. E , Ghiggino K. P , Thistlethwaite P. J. THE PHOTOPHYSICS OF RHODAMINE B The Photophysics of Rhodamine B. (1982).
- [56]. Hamidi N, kacem M. «Dégradation photocatalytique de la rhodamine B en milieu hétérogène». Mémoire de master. Université abou bakr belkaid. (2017).
- [57]. Hentit H, Ghezzar M.R, Womes M, Jumas J.C, Addou A, Ouali M.S . Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphatemolecular sieves. (2014). <<https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.03.003>>.