



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE

UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Par

M^{elle} MANSOUR Meriem

**SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DE MATERIAUX A BASE
D'OXYDE DE BISMUTH. APPLICATION A L'ADSORPTION ET
LA PHOTO-CATALYSE**

Soutenue le 24/12/2020 devant le jury composé de :

Président	KHELIFA	Amine	Professeur	U. Mostaganem
Examineur	BENHAMOU	Abdellah	Professeur	U.S.T.O
Examineur	DJAFER	Abderrahmane	M.C.A	U. Chlef
Examineur	HASNAOUI	Abdelkrim	Professeur	U. d'Oran 1
Examineur	HENTIT	Hafida	M.C.A	U. Mostaganem
Directeur	BENTOUAMI	Abdelhadi	Professeur	U. Mostaganem

2019/2020

REMERCIEMENTS

A la mémoire du professeur **Mohand Said OUALI** qui nous a quittés le 13 février 2011.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par mon Encadreur **Abdelhadi BENTOUAMI** professeur à l'université de Mostaganem, Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour m'avoir dirigé cette thèse et avant de m'avoir dirigé le mémoire de magistère. La motivation et les connaissances scientifiques qu'il m'a transmises à l'élaboration de la thèse ainsi sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique m'a permis d'avancer et d'apprendre toujours plus tout au long de ce parcours. Qu'il trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements pour les discussions que nous avons eues ensemble, et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Je tiens à remercier Monsieur **Bruno BOURY** professeur et chercheur au laboratoire de chimie moléculaire et organisation du solide (CMOS) de l'université de Montpellier II pour son précieux aide qui m'a apporté tout le long de la préparation de ma thèse dans la caractérisation de matériaux préparés et les discussions fructueuses qui m'ont aidé à mieux comprendre les résultats obtenus.

Je tiens à remercier également Monsieur **Pierre Emmanuel LIPENS** professeur et chercheur au laboratoire de « AIME » de l'université de Montpellier II pour tout d'abord son accueil au sein de son équipe grâce au projet Tassili entre notre laboratoire et son équipe et aussi son aide dans la caractérisation de matériaux préparés.

Je tiens à remercier profondément Madame **Hafida HENTIT** Maitre conférence A et chercheur au laboratoire LVM à l'université de Mostaganem ainsi membre de projet TASSILI pour son précieux aide qui m'a apporté dans la caractérisation des matériaux préparés et les encouragements et les motivations qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également aux membres du jury qui ont voulu juger ce travail :

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

Monsieur **Abdallah BENHAMMOU**, Professeur à l'université Des Sciences et de la Technologie (USTO), Monsieur **Abdelkrim HASNAOUI**, Professeur de l'université d'Oran 1, Monsieur **Abderrahmane DJAFER**, Maitre de conférences « A » à l'université Hassiba Benbouali de Chlef, et Madame **Hafida HENTIT**, Maître de conférences « A » à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je remercie ma collègue et mon amie proche M^{elle} **Imane BENYAMINA**, Docteur en génie des procédés et membre au laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son soutien moral, ses motivations et ses conseils sur le plan expérimental et scientifique et de m'avoir donné son avis pour améliorer le contenu de la thèse.

Je tiens à remercier M^{lle} **Salima LARBAOUI** doctorante en génie des procédés et membre au laboratoire de recherche LVM à l'université de Mostaganem et membre de projet TASSILI pour son soutien moral et sa motivation durant notre séjour à l'ICGM de l'université de Montpellier II et de m'avoir répondu à toutes les questions durant la collecte des données et m'avoir transmis l'information pour l'élaboration de la thèse.

Je remercie Madame **Meriem DAOUD** l'ingénieur de laboratoire LVM à l'université de Mostaganem pour son aide sur le plan expérimental et son esprit d'équipe motivant.

Je remercie Monsieur **Ali BELAROUSSI** le technicien de laboratoire GP à l'université de Mostaganem pour son aide sur le plan expérimental et son esprit d'humour dans le travail.

Mes remerciements particuliers s'adressent à tous les membres de LVM, la liste est longue alors je préfère ne pas citer tous les noms.

Je remercie toute personne ayant manifesté un intérêt particulier à mon travail en lisant ce manuscrit.

DEDICACES

Merci à Dieu qui me protège et m'aide dans les épreuves de la vie.

Je dédie ce présent manuscrit :

A l'ame de mes chers parents qui mont manquent tellement,

Puisse Dieu Le Tout Puissant et Miséricordieux accorder au défunt Sa Sainte

Miséricorde et les accueillir en Son Vaste Paradis.

A mon petit frère Belkacem qui m'a soutenu et m'a encouragé tout le long de mon parcours de mes études doctorat, que dieu le protège et lui donne beaucoup de succès dans sa vie professionnel et personnel

A mon frere ainé Mohamed pour ses conseils de sagesse

A ma belle sœur Sakina pour son soutien moral dans les moments les plus difficiles

A ma sœur Siham qui me manque tellement.

A mes frere sofiane et Abdelhak

A mes petits neveux,

A tata zohra et tonton Abed pour leur générosité et tout le soutien et l'amour qu'il m'ont porté, Puisse Dieu, le Très Haut, leur accorder santé, bonheur et longue vie.

A machère Fethia pour sa gentillesse et sont esprit de souplesse.

A mes proches qui s'investissent pour moi.

A mes collègues de travail et le reste de mes amies , Meriem, Hassiba, Nassira et salima.

Merci pour toutes ces ondes positives que je reçoive qui font palpiter mon cœur et qui me rendent toujours plus heureuse.

« Le commencement de toutes les sciences, c'est l'étonnement de ce que les choses sont ce qu'elles sont. » *Citation de célébrité*

Aristote (-384/-322), La Métaphysique

« La vérité scientifique sera toujours plus belle que les créations de notre imagination et que les illusions de notre ignorance ». *Citation de célébrité*

Claude Bernard (1813 - 1878)-Biologiste, Médecin, Physiologiste, Scientifique

« Je suis de ceux qui pensent que la science est d'une grande beauté. Un scientifique dans son laboratoire est non seulement un technicien : il est aussi un enfant placé devant des phénomènes naturels qui l'impressionnent comme des contes de fées ». *Citation de célébrité*

Marie Curie (1867-1934)- physicienne scientifique

Résumé

Dans notre travail, nous avons tout d'abord synthétisé le BiOI supporté sur laine de verre (GW) par voie solvothermale (STP) suivi d'un traitement thermique à 400 °C. Après la caractérisation du photocatalyseur, l'efficacité photocatalytique a été évaluée dans la dégradation d'un polluant organique, le carmin indigo (un colorant anionique) en comparaison avec BiOI non supporté. le photocatalyseur a été également testé dans la photodégradation d'un colorant cationique la rhodamine B(RhB), le matériau a présenté une efficacité médiocre sous lumière visible. A la recherche d'une efficacité meilleurs par rapport aux matériaux dans la littérature, nous avons étudié l'efficacité photocatalytique des composites BiOBr/BiOI en les combinant avec le polyvinylpyrrolidone (PVP) comme un agent structurant et la laine de verre (GW) comme support lors de synthèse par méthodes solvothermale (STP) et hydrothermale (HTP). Les matériaux préparés ont été caractérisés par XRD, SEM, XPS, UV-Visible DRS, BET, EDX, ATG et IRTF.

Les cinétiques de la photodégradation de carmin indigo vis-à-vis le BiOI-GW400 sont plus rapide qu'avec BiOI400. En effet, une dégradation de Carmin Indigo (20 mg.L⁻¹) a été obtenue après 10 min et 20 minutes en présence de BiOI-GW400 et BiOI400 respectivement.

L'identification des espèces responsables de la photodégradation a été menée en présence de différents inhibiteurs (scavengers). Les résultats de l'étude indique que l'espèce responsable de la photodégradation est le radical superoxyde d'oxygène O₂^{•-} avec une contribution modérée et minime de h⁺. L'activité photocatalytique des photocatalyseurs a été testée dans la photodégradation de Carmin Indigo (16 mg.L⁻¹) par S-PVP-GW et S-PVP. En effet, les cinétiques de la photodégradation complète en colorant vis-à-vis S-PVP-GW et S-PVP ont été obtenues après 15 min et 60 min respectivement. D'autre part, l'efficacité de matériaux a été évaluée dans la dégradation de la rhodamine B (RhB) sous lumière visible. En effet, les matériaux préparés par STP donne une meilleure efficacité photocatalytique en comparaison avec ceux préparés par HTP. En outre la présence de PVP et GW améliore de manière remarquable la performance photocatalytique dans les matériaux préparés par STP. Par conséquent, la dégradation totale de RhB (20.mg.L⁻¹) a été obtenue au bout de 18 et 20 minutes en présence de S-PVP-GW et S-PVP. Le mécanisme de photodégradation a été proposé par l'identification des espèces radicalaires responsables de la dégradation. Ce résultat indique tout abord que les trous h⁺ est l'espèce active responsable majoritairement de la décoloration pour les deux matériaux et avec une contribution modérée de O₂^{•-} en présence de S-PVP et avec une contribution modéré de O₂^{•-} et HO[•] en présence de S-PVP-GW.

Mots Clés: Hétéro-composite ; Semi-conducteur ; Photodégradation ; Rhodamine B ; Carmin Indigo; Oxyhalogénures de Bismuth

Abstract

In our work, we first synthesized BiOI supported on glass wool (GW) by solvothermal route (STP) followed by heat treatment at 400 ° C. After characterization of the photocatalyst, the photocatalytic efficiency was evaluated in the degradation of an organic pollutant, indigo carmine (an anionic dye) in comparison with unsupported BiOI. The photocatalyst was also tested in the photodegradation of a cationic dye Rhodamine B (RhB), the material exhibited low efficiency under visible light. In search of better efficiency compared to materials in literature, we studied the photocatalytic efficiency of BiOBr / BiOI composite by combining polyvinylpyrrolidone (PVP) as a structuring agent and glass wool (GW) as a support during synthesis by solvothermal (STP) and hydrothermal (HTP) methods. The materials prepared were characterized by XRD, SEM, XPS, UV – Visible DRS, BET, EDX, ATG and IRTF.

The indigo carmine photodegradation kinetic with BiOI-GW400 was faster than with BiOI400. Indeed, a discoloration of Indigo Carmine (20 mg L⁻¹) was obtained after 10 min and 20 minutes in the presence of BiOI-GW400 and BiOI400 respectively.

The identification of the species responsible for the photodegradation was carried out in the presence of different inhibitors (scavengers). The results of the study indicate that the responsible species for the photodegradation is the O₂^{•-} species with a moderate and minimal contribution of h⁺. The photocatalytic activity of the photocatalysts was tested in the photodegradation of Indigo Carmine (16 mg.L⁻¹) by S-PVP-GW and S-PVP. In fact, the kinetics of the complete photodecoloration by dyeing vis-à-vis S-PVP-GW and S-PVP were obtained after 15 min and 60 min respectively. On the other hand, the efficiency of materials was evaluated in the degradation of rhodamine B (RhB) under visible light. In fact, the materials prepared by STP give better photocatalytic efficiency in comparison with those prepared by HTP. In addition, the presence of PVP and GW remarkably improves the photocatalytic performance in the materials prepared by STP. Therefore, complete discoloration of RhB (20 mg.L⁻¹) was obtained after 18 and 20 minutes in the presence of S-PVP-GW and S-PVP. The mechanism of photodegradation has been proposed by identifying the radical species responsible of degradation. This result firstly indicates that the h⁺ holes are the active species responsible mainly for the discoloration for the two materials and with a moderate contribution of O₂^{•-} in the presence of S-PVP and with a moderate contribution of O₂^{•-} and HO[•] in the presence of S-PVP-GW.

Keywords: Hetero-composite; Semiconductors; Photodegradation; Rhodamine B; Indigo Carmine; Bismuth oxyhalids

الملخص

في عملنا البحثي، قمنا أولاً بتحضير BiOI مودوعاً على الصوف الزجاجي (GW) باستعمال طريقة solvothermale (STP) تليها المعالجة تحت درجة حرارة 400 درجة مئوية. بعد توصيف المحفز الضوئي، تم تقييم كفاءة التحفيز الضوئي في معالجة الملوث العضوي، الكارمين النيلي بالمقارنة مع BiOI المحضر بدون الصوف الزجاجي. تم اختبار المحفز الضوئي أيضاً في معالجة الرودامين B (RhB) تحت الضوء المرئي، والتي أنتج كفاءة ضعيفة. بحثاً عن كفاءة أفضل مقارنة بالمواد الموجودة في المراجع، قمنا بدراسة كفاءة التحفيز الضوئي للمركب BiOBr/BiOI من خلال جمعه مع البولي فينيل بيروليديون (PVP) كعامل هيكلي والصوف الزجاجي (GW) المضاف باستعمال الطريقتين solvothermale (STP) و hydrothermale (HTP). تم توصيف المواد المحضرة بـ XRD و SEM و UV - Visible DRS و BET و EDX و ATG و IRTF.

تعتبر حركيات التفكك الضوئي بالنسبة للكارمين النيلي باستعمال BiOI-GW400 أسرع من BiOI400، تم اختفاء اللون الكامل للكارمين النيلي (16 مغ/ل) بعد 10 دقائق و 20 دقيقة في وجود BiOI-GW400 و BiOI400 على التوالي. تم تحديد العناصر المسؤولة عن التفكك الضوئي في وجود مثبطات مختلفة (كاسحات). تشير نتائج الدراسة إلى أن العنصر المسؤول عن التفكك الضوئي هو $O_2^{\bullet-}$ بمساهمة متوسطة ومحدودة من h^+ . تم اختبار النشاط التحفيزي الضوئي للمحفزات الضوئية في التفكك الضوئي للكارمين النيلي (20 مغ/ل) بواسطة S-PVP و S-PVP-GW. في الواقع، تم الحصول على حركية التفكك الضوئي باستعمال S-PVP و S-PVP-GW بعد 15 دقيقة و 60 دقيقة على التوالي. من ناحية أخرى، تم تقييم كفاءة المواد في تفكك رودامين ب تحت الضوء المرئي. في الواقع، تعطي المواد التي أعدها باستعمال STP كفاءة أفضل مقارنة بتلك التي أعدها ب HTP.

بالإضافة إلى ذلك، فإن وجود PVP و GW يحسن أداء التحفيز الضوئي بشكل ملحوظ في المواد التي أعدها بطريقة STP. تم الحصول على تفكك كامل لرودامين ب (20 مغ/ل) بعد 18 و 20 دقيقة في وجود S-PVP و S-PVP-GW. تم اقتراح آلية التفكك الضوئي من خلال تحديد العناصر النشطة. تشير النتيجة إلى أن h^+ هو العنصر النشط المسؤول بشكل أساسي في نشاط المادتين مع مساهمة معتدلة من $O_2^{\bullet-}$ ، بالإضافة إلى مساهمة معتدلة من HO^{\bullet} في وجود S-PVP-GW فقط.

الكلمات الدالة: مركب مغاير؛ أشباه الموصلات؛ تفكك ضوئي؛ رودامين ب؛ كارمن نيلي؛ أوكسي هاليدات البزموت

TABLES DES MATIERES

Résumé	6
TABLES DES MATIERES.....	1
LISTE DES FIGURES.....	1
LISTE DES TABLEAUX	1
Introduction Générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène	4
I-1 : Introduction.....	4
I-2 : Historique.....	5
I-3 : L'application de la photocatalyse hétérogène.....	5
I-3-1 : Traitement anti-buée.....	6
I-3-2 : Éclairage autonettoyant dans les tunnels.....	7
I-3-3 : Carrelage bactéricide et antiviral.....	8
I-3-4 : Purification de l'air	8
I-4 : Définition d'un semi-conducteur.....	8
I-5 : Principe de la photocatalyse hétérogène	10
I-6 : L'effet des paramètres opérationnels sur l'activité photocatalytique	14
I-6-1 : L'effet de pH	14
I-6-2 : Effet de la masse du semi-conducteur	14
I-6-3 : Effet de la concentration initiale de colorant	15
I-6-4 : Influence de l'intensité lumineuse.....	15
I-7 : Utilisation des semi-conducteur dans la photocatalyse sous lumière visible	16
I-7-1 : Elargissement du spectre d'absorption de TiO ₂ vers les longueurs d'onde du visible.....	16

a) L'utilisation d'un sensibilisateur	16
b) Dopage de TiO ₂	16
c) Formation d'hétéro-structures.....	19
I-8 : Semi-conducteurs oxydes à base de bismuth.....	20
I-9 : Oxyhalogénures de bismuth.....	21
I-9-1 : Oxyiodures de bismuth	22
I-9-2 : Oxybromure de bismuth.....	23
I-9-3 : Oxyhalogénures de bismuth hétérojonction	24
Chapitre II : Matériaux et Méthodes.....	29
II-1 : Synthèses des photocatalyseurs	29
II-1-2 : Produits et réactifs	29
II-1-3 : Traitement de la laine de verre (GW) par la soude	29
II-1-4 : Synthèse de l'Oxyiodure de bismuth (BiOI) supporté et non supporté par laine de verre (GW).....	30
II-1-5 : Synthèse des composites d'oxyhalogénure hétéro-structures de bismuth supporté et non supporté par laine de verre (GW).....	32
II-1-6 : Synthèse céramique de M-S-PVP-GW	34
II-2 : Techniques d'analyses des matériaux préparés	34
II-2-1 : Par DRX.....	34
II-2-2 : Par IRTF.....	35
II-2-3 : Par Spectroscopie UV-vis réflectance diffuse(DRS)	36
II-2-4 : Par mesure de la texture.....	36
II-2-5 : Analyse thermogravimétrique (ATG)	37
II-2-6 : Par Microscope Electronique à Balayage (MEB)	38
II-2-7 : Spectroscopie des photoélectrons induits par RX	38
II-3 : Caractérisation des colorants utilisés dans la photodégradation	39

II-3-1 : Colorant anionique le carmin indigo.....	39
II-3-2 : Colorant cationique la Rhodamine B (RhB)	41
II-3-3 : Toxicité et les dangers causés par les colorants.....	44
a) Eutrophisation.....	44
b) Couleur, turbidité, odeur.....	45
c) La persistance	45
d) Bioaccumulation.....	45
e) Effet sur la santé	45
II-4 : Source d'irradiation	46
II-5 : Modélisation d'adsorption et de photodégradation de carmin indigo et RhB par les matériaux préparés.....	47
II-5-1 : Cinétique d'adsorption	47
II-5-2 : Modèles Cinétiques d'adsorption.....	47
II-5-3 : L'isotherme d'adsorption	48
II-5-4 : Modeles d'isotherme d'adsorption	49
a) Modèle de Langmuir.....	49
II-5-5 : Cinétique de la photodégradation.....	51
II-5-6 : Identification des espèces responsables à la photodégradation de carmin indigo par BiOI-GW400	51
Chapitre III : Résultats et Discussions	52
III-1 : Synthèses et sélections des matériaux.....	52
III-2 : Caractérisations des Matériaux Préparés	53
III-2-1 : Analyse par DRX	53
a) L'analyse par DRX des matériaux préparés par HTP et STP:.....	55
b) Diffractogramme des matériaux préparés à différent rapport molaire Br/I:.....	57
c) Diffractogramme des matériaux préparés à différents % wt de GW:	58

d) Diffractogramme des matériaux préparés à différent %wt de PVP :	59
III-2-2 : Par IRTF	60
III-2-3 : Par Spectroscopie UV-vis réflectance diffuse (UV-Vis DRS).....	62
III-2-4 : Par mesure de la texture	65
III-2-5 : Analyse thermogravimétrique (ATG)	70
III-2-6 : Par Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	70
III-2-7 : Spectroscopie des photoélectrons induits par RX.....	74
III-3 : Étude de l'activité photocatalytique	78
III-3-1 : Etudes comparatives entre les matériaux préparés.....	78
a) Photodégradation de colorant anionique le carmin indigo.....	78
b) Etude de la cinétique de photodégradation de carmin indigo par S-PVP- GW et S-PVP	80
c) Photodégradation de colorant cationique la RhB	81
III-3-2 : Etude d'adsorption et de photodégradation du carmin indigo par BiOI- GW400 et BiOI400	85
a) Etude d'adsorption.....	85
b) Etude de la cinétique de photodégradation.....	90
c) Application du model cinétique de premier ordre dans la cinétique de photodégradation	91
d) Application du model Langmuir Hinshelwood de cinétique de photodégradation	93
e) Identification des espèces responsable à la photodégradation de carmin indigo par BiOI-GW400	94
f) L'étude de la réutilisation du photocatalyseur	96
III-3-3 : Etude d'adsorption et de photodégradation de RhB par S-PVP-GW et S- PVP	97
a) Etude cinétique d'adsorption.....	97

b) Etude de photodégradation de la RhB par S-PVP-GW et S-PVP.....	101
c) Identification des espèces responsable à la photodégradation de RhB	107
d) L'étude de la réutilisation du photocatalyseur	108
e) Diffractogramme de S-PVP-GW après utilisation dans la dégradation photocatalytique de RhB à 20 mg L ⁻¹	109
Conclusion Générale.....	110
Références Bibliographiques	116

LISTE DES FIGURES

Chapitre I :

Figure I- 1 : représente l'application des semi-conducteurs dans le domaine de la photocatalyse à base de dioxyde de titane.....	6
Figure I- 2 : Revêtements antibuée utilisant la super hydrophic du dioxyde de titane activé....	7
Figure I- 3 : Schéma représentant la création de paire électron-trou par photon	9
Figure I- 4 : Schéma représentant la structure de bande de différents matériaux	9
Figure I- 5 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec semi-conducteur	11
Figure I- 6 : Structure cristalline de BiOBr [71].	24
Figure I- 7 : Les structures atomiques relâchées de l'hétéro-couche BiOX ₁ / BiOX ₂ .(a) vue de haut niveau, (b) vue de côté. Les boules violettes, rouges, vertes et brunes représentent les atomes Bi, O, X ₁ (I) et X ₂ (Br) respectivement[107]	25

Chapitre II :

Figure II- 1 : Représentation en organigramme et nomenclature des synthèses des matériaux par la méthode solvothermale.....	31
Figure II- 2 : Représentation en organigramme les nomenclatures et synthèses des matériaux par méthodes solvothermale et hydrothermale.....	34
Figure II- 3 : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.....	35
Figure II- 4 : Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L.....	40
Figure II- 5 : Courbes d'étalonnages obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour le Carmin Indigo à différents (λ_{\max} =610 nm).....	41
Figure II- 6 : Structure et spectre UV-vis de RhB à 4 mg/L	41
Figure II- 7: Etalonnage des solutions du colorant RhB par spectrophotométrie à λ_{\max} =553 nm.....	42

Figure II- 8 : Illustration des différentes formes de la RhB en solution aqueuse selon le pH [153].	42
Figure II- 9 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la Rhodamine B[154]	43
Figure II- 10 : Evolution de l'absorbance d'une solution de RhB sous irradiation visible, a) par destruction de la structure chromophore, b) en présence d'un processus de N-dé-éthylation. La flèche modélise l'évolution du maximum d'absorbance au cours du temps [71].	44
Figure II- 11 : Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM [148].	46
Figure II- 12 : Modèle d'adsorption en monocouche.	49

Chapitre III :

Figure III- 1 : Diffractogrammes des matériaux préparés avec et sans GW, non calciné (NC) et calciné à 400°C/1h.	54
Figure III- 2 : Diffractogrammes des matériaux préparés : (A) avec et sans GW préparés par méthode hydrothermale en présence de PVP et GW (B) avec et sans GW ; avec et sans PVP ; BiOBr ; BiOI préparés par méthode solvothermale	57
Figure III- 3 : Diffractogrammes et images en poudre : GW, des matériaux préparés : S-BiOI-PVP-GW, S-BiOBr-PVP-GW et à différents rapport molaire de Br/I : (1 :3)-(2 :2)-(3 :1).	58
Figure III- 4 : Diffractogrammes de GW, S-PVP et différents % massiques de GW (%wt: 2, 3, 5, 6, 8%) ajoutés lors la synthèse de composite S-PVP-GW.	59
Figure III- 5 : Diffractogrammes de S-PVP-GW à différents % massiques (%wt) de PVP : 3, 4, 5, 6, 7, 9 % ajoutés lors la synthèse des composites	60
Figure III- 6 : Spectres d'IRTF de S-PV et H-PVP supporté et non supporté sur GW préparés.	61
Figure III- 7 : (a) Spectroscopie UV-vis par Réflectance Diffuse (UV-vis DRS), (b) Racine carré de Kubelka-Munk en fonction $h\nu$ des matériaux préparés	62
Figure III- 8 : (a) Spectroscopie UV-vis par Réflectance Diffuse (UV-vis DRS), (b) Racine carré de Kubelka-Munk en fonction $h\nu$ des matériaux préparés	64

Figure III- 9 : Isotherme d'Adsorption-Désorption de N ₂ à 77 K par le composite BiOI/NC, BiOI/400, BiOI-GW/NC et BiOI-GW/400 synthétisé par voie solvothermale.....	65
Figure III- 10 : Isotherme d'Adsorption-Désorption de N ₂ à 77 K par les composites supportés et non supportés par GW synthétisé par voie hydrothermal et solvothermale.....	67
Figure III- 11 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) de BiOINC et BiOI-GWNC sous air.	70
Figure III-12 : Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de BiOI400 et BiOI-GW400.	71
Figure III-13 : Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de H-PVP-GW, H-PVP, S-PVP-GW et S-PVP.	73
Figure III- 14 : Spectre XPS général des quatre matériaux préparés par les deux procédés HTP et STP	74
Figure III- 15 : Spectre XPS de niveau de cœur de Bi 4 f des quatre matériaux	75
Figure III- 16 : Spectre XPS de niveau de cœur de I 3d f des quatre matériaux.....	76
Figure III- 17 : Spectre XPS de niveau de cœur de Br 3d des quatre matériaux	77
Figure III- 18 : Spectre XPS de niveau de cœur de O 1s des quatre matériaux.....	77
Figure III-19 : Récapitulatif en histogramme de temps de photodécoloration complète de Carmin indigo par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, [CI]= 20 mg/L, pH naturel = 6,1)	79
Figure III- 20 : Effet de la température de calcination sur le temps de la photodécoloration de carmin indigo à 20 mg/L.	79
Figure III- 21 : Etude de la cinétique de photodécoloration de carmin indigo par les matériaux préparés ([C.I]= 20 mg L ⁻¹ , pHi= 6,1, rapport solide/solution : 1 g L ⁻¹).....	81
Figure III- 22 : Récapitulatif en histogramme des valeurs de K _{app} de photodégradation de la RhB par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, [RhB]= 20 mg/L, pH naturel=4,44)	82
Figure III- 23 : Récapitulatif en histogramme des valeurs de K _{app} de Photodécoloration de RhB sous visible en fonction des composite à différents rapports molaires Br/I	83
Figure III- 24 : Cinétique d'adsorption du Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400.....	85

Figure III- 25 : Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption du carmin indigo par BiOI400 et BiOI-GW400.....	86
Figure III- 26 : Application du modèle cinétique du second ordre à l'adsorption du carmin indigo par BiOI400 et BiOI-GW400.....	86
Figure III- 27 : Isotherme d'adsorption du Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400	88
Figure III- 28 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l'adsorption du carmin Indigo par BiOI400 et BiOI-GW400.....	88
Figure III- 29 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du carmin Indigo par BiOI400 et BiOI-GW400.....	89
Figure III- 30 : Cinétiques de dégradation de carmin indigo sous irradiation visible en absence de matériau ([C.I] = 5 mg/L, V=100 ml, lampe visible de 500 w, pH naturel 6,1)	90
Figure III- 31 : Cinétique de dégradation photocatalytique à différents concentration de carmin indigo par (A) BiOI400 et (B) BiOI-GW400.....	91
Figure III- 32 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation du carmin indigo par les deux matériaux.	92
Figure III- 33 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration du carmin indigo par BiOI-GW400 et BiOI400 sous l'irradiation visible (pH initial= 6,1, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	94
Figure III- 34 : Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photodécoloration carmin indigo à 16mg/L sous la lumière visible en présence de BiOI-GW400.	95
Figure III- 35 : Etude de la stabilité de BiOI-GW400 dans la décoloration photocatalytique du carmin indigo après six utilisations sous la lumière visible, (Ci = 30 mg/L, pH = 6,1, rapport solide/solution = 1g/L).	96
Figure III- 36 : Cinétique d'adsorption de la RhB B par les deux matériaux.....	97
Figure III- 37 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux.	98
Figure III- 38 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux.	99
Figure III- 39 : Isotherme d'adsorption de RhB par les deux matériaux	100

Figure III- 40 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich(a) et Langmuir(b) à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux	100
Figure III- 41 : Cinétiques de dégradation de la RhB sous irradiation visible en absence de matériau ([RhB] = 10 mg/L, V=100 ml, lampe visible de 500 w, pH naturel = 4,44).....	102
Figure III- 42 : Application du modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation de la RhB à différents concentrations par (a) : S-PVP et (b) : S-PVP-GW respectivement, et le balayage de l'évolution spectral de dégradation de la RhB à 20 mg/L sous lampe visible à différents temps par (c) : S-PVP et (d) : S-PVP-GW (pHi=4,44 , 1 g L ⁻¹).	103
Figure III- 43 : Application du modèle linéaire de la cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation sous visible de la RhB à différents concentrations par (a) : S- PC-PVP et (b) : S- PC-PVP (pHi=4.44 and 1 g L ⁻¹ of solid/solution ratio).....	104
Figure III- 44 : Tracé du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de la RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial= 4,44, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	105
Figure III- 45 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de la RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial= 4.44, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	106
Figure III- 46 : Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photodégradation de RhB à 20 mg/L sous la lumière visible en présence de S-PVP et S-PVP-GW.....	108
Figure III- 47 : Etude de la stabilité des deux matériaux dans la décoloration photocatalytique de RhB après huit utilisations sous la lumière visible, (Ci = 20 mg/L, pH = 4,44, rapport solide/solution = 1g/L).	109
Figure III- 48 : Diffractogramme DRX de S-PVP-GW avant et après utilisation dans la photodégradation de RhB sous lumière visible.....	109

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I :

- Tableau I- 1 : Potentiel d'oxydoréduction (E°) pour différents oxydants dans l'eau ($T=25^\circ\text{C}$) 4
- Tableau I- 2 : présente les différents familles d'oxydes de bismuth les plus performant dans la photocatalyse sous irradiation visible [71].] 21
- Tableau I- 3 : Présente les résultats comparatifs de photodécoloration de RhB par différents photocatalyseurs selon la littérature. 27

Chapitre II :

- Tableau II- 1 : Nom de matériaux préparés avec ou sans GW et calcinés à différentes température..... 31
- Tableau II- 2 : Nom des matériaux préparés, mode de synthèses avec et sans GW, avec et sans PVP ajouté lors de synthèse, H pour hydrothermal et S pour solvothermale. PC est le photocatalyseur préparé correspondant au rapport molaire BiOBr/BiOI (3:1) donnant ainsi une meilleurs performance photocatalytique sous lumière visible. 33
- Tableau II- 3 : Représentation des longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces éthylées de la RhB. Les chiffres se rapportent aux molécules détaillées dans la figure II-9[154]. 43

Chapitre III

- Tableau III- 1 : présente les paramètres de mailles des matériaux préparés 54
- Tableau III- 2: présente les énergies de gap et diamètres moyens des cristallites des matériaux préparés 63

Tableau III- 3: présente les énergies de gap et diamètres moyens des cristallites des matériaux préparés	64
Tableau III- 4 : Propriétés texturales par adsorption-désorption de N ₂ à 77K des matériaux supporté et non supporté sur GW et calciné et non calciné à 400°C synthétisés par voie solvothermale préparés.....	66
Tableau III- 5 : Propriétés texturales des composites supporté et non supporté sur GW synthétisés par voie solvothermal et hydrothermal préparé par adsorption-désorption de N ₂ à 77K	68
Tableau III- 6 : Propriétés texturales par adsorption-désorption de N ₂ à 77K de composite S-PVP-GW à différent rapport molaire Br/I : (3:1), (2:2), (1:3).	68
Tableau III- 7 : Propriétés texturales par adsorption-désorption de N ₂ à 77K de composite S-PVP-GW préparés à différent % wt de GW ajoutés lors de synthèse.	69
Tableau III- 8 : Propriétés texturales des composites S-PVP-GW à différent % wt de PVP préparés par adsorption-désorption de N ₂ à 77K	69
Tableau III- 9 : Représente la composition élémentaire par analyse XPS et EDX des matériaux préparés	78
Tableau III- 10 : Regroupe l'image en poudre des échantillons à différents % massiques de GW (%wt) ajoutés lors la synthèse de composite BiOI-GW400	80
Tableau III- 11 : Regroupe les quantités en mol de KBr et KI, K _{app} , rapport molaire : Br/I et image en poudre des matériaux préparés.	83
Tableau III- 12 : Regroupe l'image en poudre des échantillons à différents % massiques de GW (%wt) ajoutés lors la synthèse de composite S-PVP-GW	84
Tableau III- 13 : Regroupe l'image des échantillons en poudre à différents % massiques de PVP (%wt) ajoutés lors de synthèse de composite S-PVP-GW.....	84
Tableau III- 14 : les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400	87
Tableau III- 15 : les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par BiOI400 et BiOI-GW400	89
Tableau III- 16 : L'effet de la concentration initiale de carmin indigo et de matériau sur la cinétique de la photodégradation.....	93

Tableau III- 17 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration du carmin indigo par BiOI400 et BiOI-GW400 sous l'irradiation visible.	94
Tableau III- 18 : Paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux.	99
Tableau III- 19 : les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la RhB par les deux matériaux	101
Tableau III- 20 : L'effet de la concentration initiale de RhB et des matériaux sur la cinétique de la photodégradation	105
Tableau III- 21 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration de RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible	107

Introduction Générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro-industrielles, ont provoqué un accroissement dans la consommation en eau. Les réserves naturelles en eau sont devenues en conséquence de plus en plus menacées par l'épuisement. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois, l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les normes en vigueur qui sont de plus en plus drastiques.

Le respect des normes de rejet repose sur la qualité des traitements appliqués aux eaux de rejets. Les différents traitements utilisés dépendent de la qualité et de la quantité de la pollution. En effet, certains polluants peuvent être facilement éliminés et d'autres au contraire sont difficilement inséparables. Par ailleurs, d'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques (la coagulation-floculation, l'adsorption la filtration sur membrane, oxydation chimique, traitement aérobie et anaérobie...etc.). Ces traitements s'avèrent inefficaces dans le traitement des eaux usées contenant de faibles concentrations en polluants. Cependant, chacune de ces méthodes présente des avantages et des inconvénients.

Au cours de la dernière décennie, la recherche des méthodes de traitements a fait l'objet de le développement d'une nouvelle technologie qui conduise à la décomposition de la molécule organique bio-récalcitrante en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O : Il s'agit de la photocatalyse hétérogène qui fonctionne à température ambiante et pression atmosphérique.

Sachant que la lumière visible présente 44% du spectre solaire [1–4] Plusieurs travaux se sont dirigés vers l'efficacité des photocatalyseurs sous la lumière visible. L'efficacité des semi-conducteurs repose sur leur stabilité chimique et leur bande étroite. Parmi lesquels les oxyhalogénures de bismuth (BiOX), en particulier BiOBr et BiOI. Ces derniers, séparément, présentent une efficacité photocatalytique meilleure à celle des autres semi-conducteurs. En outre, la combinaison de ces deux oxyhalogénures de bismuth dans des proportions adéquates (entre le brome et iode) pourrait conduire à leur performance photocatalytique.

Comme pour tout processus photocatalytique, l'efficacité du photocatalyseur dépend également d'une part, de paramètres de texture tels que la surface spécifique, le volume et le diamètre des pores, et d'autre part, de paramètres structuraux tels que la cristallinité, la taille des cristaux et les défauts.

Afin d'optimiser ces paramètres, deux voies de synthèses sont généralement choisies, le procédé hydrothermal (HTP) et le procédé solvothermal (STP). Ce dernier étant fréquemment cité pour ces qualités de précipitations et de cristallisation d'hydroxyde et/ou d'oxyde de métaux donnant ainsi une bonne efficacité et une bonne stabilité photocatalytique par rapport aux matériaux obtenus par la méthode hydrothermale.

Par ailleurs, le support du photocatalyseur est désormais un élément supplémentaire choisi selon ces différents objectifs tels que : i) éviter la libération de nano-à-macro particules en relation avec l'impact environnementales, ii) limiter la quantité de matériau fine couche déposée sur le support et/ou iii) augmenter l'efficacité par interaction photocatalyseur/support. La combinaison entre le semi-conducteur et un support, optiquement inactif contribue parfois à améliorer l'adsorption et la dégradation photocatalytique du polluant.

L'objectif de notre travail était de comparer trois méthodes de synthèse entre l'hydrothermale, solvothermale et céramique (mécano-chimique) en vue d'optimiser les performances photocatalytiques du semi-conducteur en réduisant l'énergie de la bande de gap, en provoquant la séparation des charges photo-générées (e^-/h^+) et en même temps en réduisant leur recombinaison.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse par méthode HTP et STP des oxyhalogénures hétéro-structures supportés sur GW en présence de PVP comme agent structurant afin d'améliorer ces propriétés photocatalytique sous l'irradiation visible.

L'efficacité photocatalytique de ces matériaux a été vérifiée par leurs applications à la photodégradation sous une lampe visible d'un colorant anionique (le carmin indigo) et d'un colorant cationique (la RhB) en comparaison avec d'autres semi-conducteurs comme TiO₂ P25, Bi₂O₃, BiOI et BiOBr.

Cette thèse comporte trois parties (chapitres), le premier chapitre présente un aperçu bibliographique sur l'application et les travaux publiés relatifs à la photocatalyse hétérogène étudiée avec différents semi-conducteurs ainsi que les principales méthodes de synthèse des différents oxyhalogénures de bismuth. Le deuxième chapitre présente la partie expérimentale intitulé «Matériaux et méthodes », dans ce chapitre sont présentés les différentes synthèses des matériaux préparés, les techniques de caractérisation ainsi que les méthodes expérimentales de l'application de la photocatalyse des matériaux préparés. Le troisième chapitre illustre les résultats et discussion des caractérisation structurale effectuée et d'application des différents matériaux obtenus. Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats obtenus dans ce travail.

Chapitre I : Synthèse bibliographique sur la photocatalyse hétérogène

I-1 : Introduction

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée (POAs). Ce dernier repose sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives telles que le radical hydroxyle HO^\bullet . En effet, le radical OH^\bullet possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , H_2O_2 ou O_3 (Tableau I-1). Il est d'autre part relativement non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques (constante de vitesse de l'ordre de 10^6 à $10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$) [5]. Sa réaction, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de 10^9 à $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ [6].

Tableau I- 1 : Potentiel d'oxydoréduction (E°) pour différents oxydants dans l'eau ($T=25^\circ\text{C}$) [7]

Réaction rédox	E° (V/ENH)
$\text{XeF} + \text{e}^- \rightarrow \text{Xe} + \text{F}^-$	3,40
$2\text{OF}_2(\text{g}) + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2(\text{g}) + 4\text{HF}$	3,29
$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
$\text{HO}^\bullet + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}^-$	2,33
$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O}$	1,57
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
$\text{HO}_2^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1,44
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}_2$	1,23

D'autres oxydants tels que XeF et OF_2 ne sont pas exploitables pour la dépollution de l'eau malgré leur extrême réactivité. Sous forme réduites, ils forment des trihalométhanés considérés comme cancérigènes.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants (tableau I-1) [7] parce qu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigence :

- N'induisant pas de polluants secondaires,
- Non toxiques,
- Non corrosifs pour les équipements,
- Les plus rentables possibles,

-Relativement simples à manipuler.

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes applications de la photocatalyse en environnement ensuite son principe de fonctionnement. Enfin nous présentons quelques travaux et les connaissances acquises à ce jour sur la photocatalyse hétérogène utilisée avec différents semi-conducteurs absorbants dans l'UV et le visible.

I-2 : Historique

La photocatalyse hétérogène a été découverte au Japon par le professeur Akira Fujishima. En 1969 Fujishima et Honda [4,5] observent que, sous irradiation par une source lumineuse, l'utilisation d'une électrode de TiO_2 dans une cellule électrochimique permet de dissocier l'eau, même sans imposer de tension externe (énergie électrique). Cette expérience a mis en évidence une autre propriété électrochimique du dioxyde de titane : son activité photocatalytique, ouvrant par là un nouveau champ d'application.

Depuis 1977, quand Frank et Bard [6,7] ont démontré qu'il est possible d'utiliser le TiO_2 pour décomposer le cyanure dans l'eau, de nombreux auteurs et des chercheurs s'intéressent de plus en plus à travailler sur le domaine de la photocatalyse hétérogène à base d'oxyde de titane, essentiellement pour des applications environnementales [8, 9].

Et c'est naturellement là-bas que les premières réalisations utilisant le procédé ont été développées dans les années 90. Le Japon conserve aujourd'hui une longueur d'avance dans l'utilisation de ce procédé même si aujourd'hui, laboratoires et industriels européens et nord-américains planchent sur cette technologie.

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

I-3 : L'application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée émergente qui trouve de nombreux domaines d'application. La plupart d'entre eux utilisent des matériaux semi-conducteurs. Pour toutes les applications commerciales, le photocatalyseur utilisé est TiO_2 car il est abondant, peu coûteux, non toxique et thermiquement et chimiquement stable. Il présente également un très fort pouvoir oxydant sous irradiation UV. Cela nous amène à

considérer plus en détails le processus photocatalytique afin de mettre en avant les caractéristiques que doit présenter un photocatalyseur pour offrir de bonnes performances photocatalytiques. La figure I-1 présente un organigramme récapitulatif des applications environnementales de ces matériaux pour la purification de l'air ou de l'eau ou pour les applications autonettoyantes.

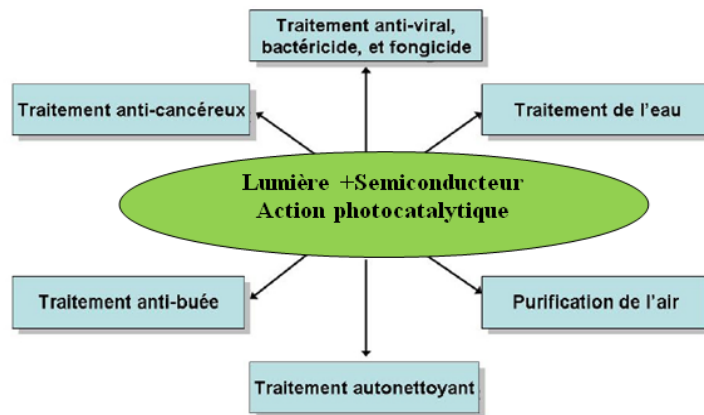


Figure I- 1 : représente l'application des semi-conducteurs dans le domaine de la photocatalyse à base de dioxyde de titane

Les applications pour le traitement de l'eau, bien que moins développées que pour le traitement de l'air, couvrent les polluants inorganiques et organiques (pesticides, colorants, HAP,...). La désinfection (de l'eau ou de l'air) par photocatalyse (élimination de micro-organismes tels que bactéries, virus, champignons) est un domaine très exploré dans de nombreux laboratoires de recherche, même si la compréhension des mécanismes d'action contre les micro-organismes doit encore être approfondie. Les principales applications pour le traitement de l'air concernent l'élimination des oxydes d'azote NO_x en extérieur par des matériaux photocatalytiques de type béton, ciments, céramiques et peintures, et le traitement des COV pour l'air intérieur avec des dispositifs actifs (ventilateurs photocatalytiques, traitement de l'air conditionné) ou passifs (revêtements, peintures, carrelages... photocatalytiques).

I-3-1 : Traitement anti-buée

En général, lorsque l'air très humide entre en contact avec une vitre, de petites gouttes d'eau se forment et la vitre devient embuée. Cependant, sur des vitres recouvertes d'une couche de dioxyde de titane, les minuscules gouttelettes d'eau se regroupent pour former une

sorte de fine nappe d'eau plane et continue. Ceci est dû aux propriétés super-hydrophiles du semi-conducteur.

Le caractère hydrophile ou non d'un matériau se mesure grâce à l'angle de mouillage, c'est-à-dire l'angle que fait la goutte avec la surface du matériau. Plus cet angle est faible, plus le caractère l'hydrophile est important. Avant exposition au rayonnement ultraviolet, cet angle est de 40° pour les couches minces de dioxyde de titane, ce qui permet à l'eau de s'organiser sous forme de petites gouttes. En revanche, lorsque le dioxyde de titane est irradié, cet angle augmente jusqu'aux environs de 180° et l'eau prend alors la forme d'un film fin et étendu. Cette fine couche d'eau a alors un comportement optique proche de celui d'une feuille de verre. Lorsque le dioxyde de titane est utilisé seul, cet effet super-hydrophile disparaît dès que l'exposition aux ultraviolets cesse.

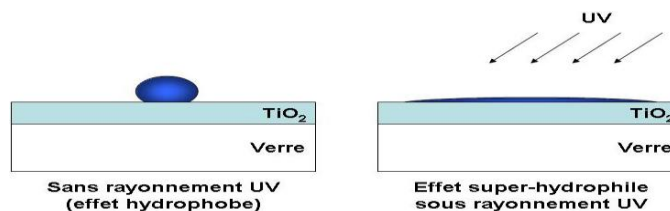


Figure I- 2 : Revêtements antibuée utilisant la super hydrophic du dioxyde de titane activé

I-3-2 : Éclairage autonettoyant dans les tunnels

Les miroirs qui recouvrent les lampes dans les tunnels sont particulièrement exposées aux particules émises par les pots d'échappement des voitures. Il en résulte une opacification rapide et progressive de ces glaces ce qui peut diminuer jusqu'à 70 % la luminosité des lampes installées. Une solution à ce problème consiste à déposer une couche de dioxyde de titane à la surface des verres protecteurs. La lumière nécessaire à l'activation du dioxyde de titane est alors directement issue des lampes elles-mêmes. On a pu voir précédemment que le pouvoir autonettoyant d'une couche de dioxyde de titane était très faible en intérieur et a fortiori dans un tunnel à cause de l'absence de rayonnement ultraviolet solaire. Cependant, les verres protecteurs étant presque en contact avec la lampe, ils reçoivent une intensité lumineuse suffisante pour que des réactions photocatalytiques se produisent. De plus, un verre protecteur peut ne pas être parfaitement transparent ce qui assouplit les contraintes liées au dépôt de la couche de dioxyde de titane.

I-3-3 : Carrelage bactéricide et antiviral

Les bactéries et les virus peuvent être décomposés à la surface de carrelages recouverts d'une couche de dioxyde de titane grâce au fort pouvoir oxydant de ce dernier. Cette propriété est notamment utilisée dans les salles d'opération de certains hôpitaux. En effet, en recouvrant les murs et le sol de carrelage possédant une couche de dioxyde de titane à leur surface, les bactéries et les virus présents dans l'air ambiant sont tués dès qu'ils arrivent au contact du carrelage. On assainit de cette manière non seulement les murs et le sol mais aussi l'air ambiant.

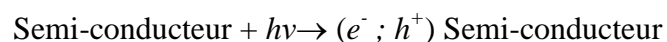
I-3-4 : Purification de l'air

Les propriétés bactéricides vues dans l'application précédente peuvent aussi être utilisées pour purifier l'air. Pour cela, il suffit d'incorporer le TiO_2 au filtre d'un purificateur d'air. Les bactéries, germes et autres polluants sont alors piégés par ce filtre et il suffit d'irradier le dioxyde de titane afin que les réactions photocatalytiques qui s'ensuivent démarrent. Cette irradiation est facile à mettre en œuvre en incorporant au système une ou plusieurs lampes ultraviolettes. Il n'y a alors aucun risque d'exposition des usagers aux rayons ultraviolets produits par ces lampes, puisque ces dernières sont enfermées à l'intérieur même des systèmes d'aération. Ces purificateurs d'air peuvent être destinés à assainir une petite pièce mais aussi incorporés à des systèmes d'aération beaucoup plus imposants, comme ceux présents dans les hôpitaux ou dans les grands immeubles.

I-4 : Définition d'un semi-conducteur

Un semi-conducteur est caractérisé par une bande de valence occupée et une bande de conduction vide.

Lorsque le semi-conducteur absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de la bande interdite, des paires électrons-trous sont créées par le passage d'un électron de l'orbitale la plus haute en énergie de la bande de valence entièrement remplie à la bande de conduction complètement vide.



La différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction détermine l'énergie de Gap (Figure I-3).

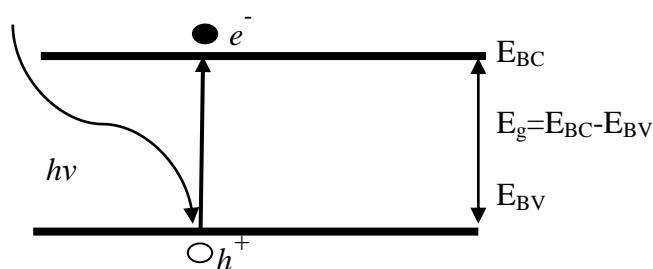


Figure I- 3 : Schéma représentant la création de paire électron-trou par photon

Entre les conducteurs et les isolants se trouve 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.

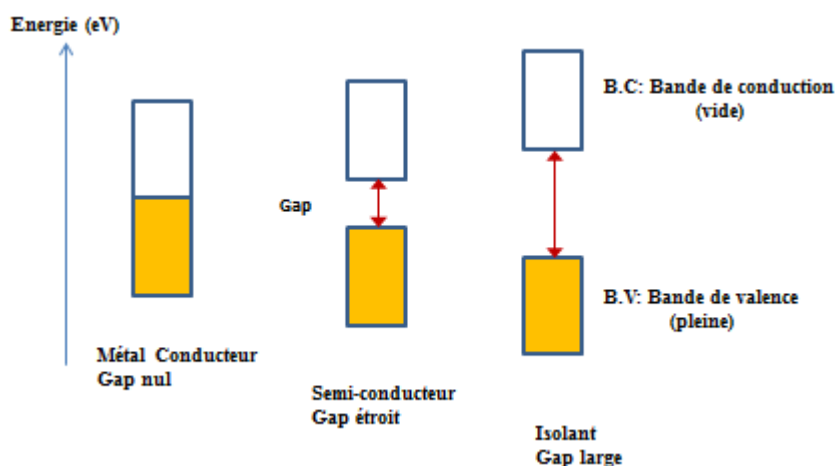
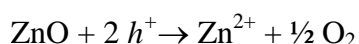
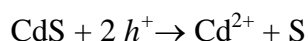


Figure I- 4 : Schéma représentant la structure de bande de différents matériaux

Les semi-conducteurs oxydes (TiO_2 , ZnO et CdS ,...) sont les plus étudiés dans la photocatalyse hétérogène. Ils montrent également leurs efficacités sur la décoloration et minéralisation de plusieurs colorants en utilisant UV et/ou rayonnement solaire.

Neppolian et al.[13] ont effectué des études de dégradation photocatalytique en solutions aqueuses des colorants textiles : Jaune réactif 17, Bleu réactif 4 et Rouge réactif 2 sur différents semi-conducteurs. Ils ont démontré que le TiO_2 P25 Degussa est plus efficace que: TiO_2 (Merck), ZnO , ZrO_2 , WO_3 et CdS . Aussi bien l'irradiation solaire naturelle que UV pourrait dégrader les colorants de manière efficace.

Le dioxyde de titane reste néanmoins le plus photo-actif et le plus approprié pour l'application environnementale grâce à son efficacité par rapport aux autres semi-conducteurs d'une part et d'autre part pour les raisons suivantes : (i) ZnO se dissout en milieu acide en formant des ions Zn^{+2} et (ii) CdS libère dans la solution des ions Cd^{+2} induisant ainsi une grande toxicité dans le milieu.



Le TiO_2 présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants mais uniquement sous lumière ultraviolet. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre (en suspension) soit en couche mince déposée sur différents matériaux [14]. En outre, le TiO_2 présente une difficulté à se décanter.

I-5 : Principe de la photocatalyse hétérogène

Le principe de la photocatalyse se base sur la production de paires électron-trou (e^- ; h^+) sur la surface du semi-conducteur par absorption des photons lumineux d'énergie supérieure ou égale à la bande de gap. Les entités e^- et h^+ participent à la formation des radicaux dans le milieu en réagissant avec les molécules adsorbées telles que les polluants, l'oxygène, l'eau et des ions hydroxydes pour former des radicaux libres tels que : $\text{O}_2^{\bullet -}$ et HO^\bullet .

Les trous peuvent réagir avec les ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxydes, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par

les molécules d'oxygènes pour générer des radicaux $O_2^{\bullet-}$ ou de peroxyde d'hydrogène en présence de protons [11–13].

A l'interface du photocatalyseur, les trous et les électrons photo-générés peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques. Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photocatalyseur.

Les trous et les électrons photo-générés peuvent (i) soit se recombiner à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou bien à sa surface en dégageant de la chaleur, (ii) soit se séparer pour réagir avec des espèces adsorbées à la surface du semi-conducteur.

Ces porteurs de charge séparés vont ensuite réagir avec des espèces chimiques en surface du matériau, l'électron donnant lieu à une réduction et le trou à une oxydation.

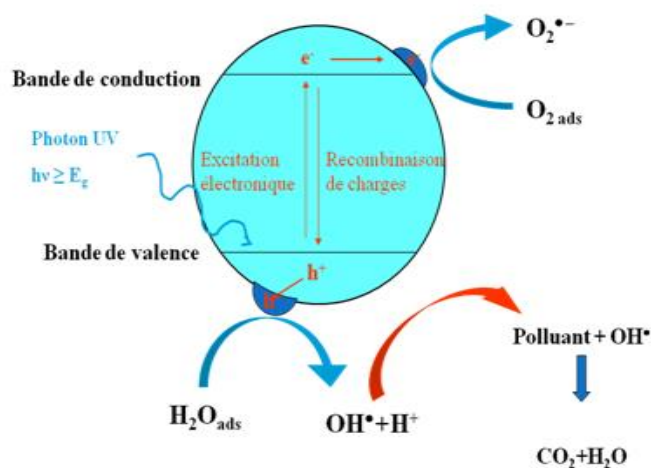


Figure I- 5 : Principe de la photocatalyse hétérogène avec semi-conducteur

On peut résumer les réactions photocatalytiques en phase hétérogène selon les étapes suivantes :

(1) production de paires d'électron « e^- »/ trou « h^+ » par irradiation d'un semi-conducteur avec des photons ayant une énergie supérieure à sa bande interdite ;

(2) séparation des électrons et des trous photo-générés dû au piégeage par les espèces adsorbées (l'eau, l'oxygène et le polluant) sur la surface du semi-conducteur ;

(3) réactions redox entre les électrons, les trous et les adsorbats ;

(4) désorption et éloignement des produits de réactions de la surface du semi-conducteur. Généralement, les sous-produits de la dégradation photocatalytique à terme (minéralisation) sont le dioxyde de carbone (CO_2) et l'eau (H_2O).

Un photon de fréquence ν ayant une énergie $h\nu$ au minimum égale au gap « E_g », peut en cédant cette énergie faire passer un électron de la bande de valence vers la bande de conduction :

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda} \geq E_g$$

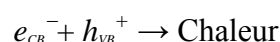
Où λ est la longueur d'onde du photon et c la vitesse de la lumière. La longueur d'onde maximale susceptible de contribuer à la création de porteurs s'obtient avec l'équation :

$$\lambda \leq \frac{hc}{E_g} = \frac{1240}{E_g}$$

Où λ est donné en nm et E_g en eV.

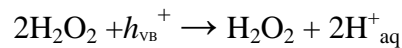
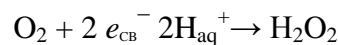
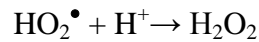
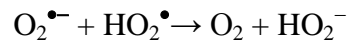
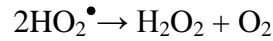
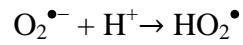
En effet, la formation d'espèces très réactives à la surface du semi-conducteur est le résultat d'une interaction entre les molécules d'eau, les groupements hydroxyle et les molécules d'oxygène adsorbées à la surface du photocatalyseur. Dans d'autres études [8, 11, 12], l'hypothèse de l'attaque du polluant par les radicaux super oxydes a été étayé. Dans la description globale de la réaction de photocatalyse, le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood s'avère comme le formalisme le plus probable. Certains auteurs notent qu'il existerait d'autres hypothèses pour expliquer les résultats cinétiques observées.

Les espèces radicalaires formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats (colorants) en solutions. En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h_{VB}^+ et HO^\bullet selon Hoffmann et al [12] et Wen et al [15]. Les réactions mises en jeu sont les suivantes :

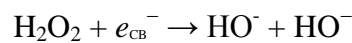
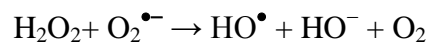
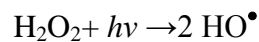


Cependant, la recombinaison des électrons et des trous limite les vitesses d'oxydation des substrats organiques et réduit l'efficacité de la photocatalyse.

En milieu aqueux, la réaction qui génère OH^\bullet à partir des groupes OH à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, de peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution ou à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes [15]:



Le radical HO^\bullet peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène, selon les réactions [18] ci-dessous et augmente l'efficacité du procédé.



Les paires électrons-trous e^-/h^+ participent à la formation de radicaux à la surface du semi-conducteur. En effet, les trous par exemple peuvent réagir avec les ions hydroxyles ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par les molécules d'oxygènes pour générer les ions superoxyde radicalaire $\text{O}_2^{\bullet-}$ ou du peroxyde d'hydrogène en présence de protons.

D'une manière générale, l'activité photocatalytique de semi-conducteur dépend principalement de trois facteurs :

- La capacité de génération des électron-trou; avec une recombinaison faible ou nulle
- L'efficacité de séparation (piégeage) de paire de charge photo-générée;
- Et la capacité d'adsorption bonne pour un bon transfert de charge des électrons-trous aux composés adsorbés.

I-6 : L'effet des paramètres opérationnels sur l'activité photocatalytique

Les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergies et les potentiels d'oxydoréduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction, seront des paramètres critiques dans les réactions d'oxydation photocatalytiques.

Il a été établi en laboratoire, ou plus récemment à l'échelle préindustrielle, que cinq facteurs influencent les cinétiques d'oxydation photocatalytiques en solution aqueuse :

- La masse de catalyseur mise en jeu,
- La longueur d'onde et rayonnement lumineux,
- L'intensité du rayonnement lumineux,
- La concentration initiale en polluant,
- La forme géométrique du montage photocatalytique,
- La température de la solution,
- La concentration de l'additif ajouté (exemple : H_2O_2).

En pratique, d'autres facteurs dépendant des conditions expérimentales ont aussi un effet sur la cinétique de dégradation photo catalytique : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices [18].

I-6-1 : L'effet de pH

Le pH est une variable opérationnelle importante dans le traitement des eaux usées. Le pH a un grand effet sur l'efficacité de la photodégradation des colorants à la surface de semi-conducteur. La surface de ce dernier est constituée de zones amphotères qui peuvent devenir chargés positivement ou négativement selon le pH de la solution. En effet, la surface du photocatalyseur est chargée positivement à $pH < pH_{PZC}$, chargée négativement à $pH > pH_{PZC}$ et neutre quand le pH prend la valeur du point zéro charge (PZC).

I-6-2 : Effet de la masse du semi-conducteur

L'augmentation de la quantité de catalyseur augmente réellement le nombre des sites actifs sur la surface de photocatalyseur provoquant ainsi une augmentation dans le nombre de radicaux libres, qui jouent un rôle important dans la décoloration/dégradation de la solution colorante. Pour une certaine valeur limite de masse, la vitesse de réaction atteint un sommet. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photo-réacteur.

Les caractéristiques microstructurales (taille des grains, porosité) et optiques (coefficient d'absorption) jouent également un rôle primordial. Les limites de vitesse d'oxydation correspondent à la quantité maximale de photocatalyseur pour laquelle toutes les particules – c'est-à-dire toute la surface exposée – sont totalement illuminées. Pour des quantités plus élevées de photocatalyseur, la vitesse de dégradation diminue et ceci due à une agglomération et sédimentation des particules qui provoque une diminution de sa surface spécifique, de l'efficacité d'absorption des photons, par suite, une réduction des sites actifs offerts à la dégradation photocatalytique [19].

I-6-3 : Effet de la concentration initiale de colorant

En photocatalyse hétérogène, la dégradation est fortement influencée par la concentration initiale du polluant, le processus est favorable aux faibles concentrations. En ce qui concerne les colorants, des résultats semblables ont été rapportés pour l'oxydation photocatalytique du Méthyle Orange (MO), la Rhodamine 6G (R6G) [20], le Bleu Directe 53, le noir réactif 5[21] et le Rouge Réactive 198 [22]

Par conséquent, quand la concentration en colorant augmente la quantité de colorant adsorbée sur la surface du catalyseur augmente. En effet, à des concentrations élevées, les molécules du colorant peuvent absorber une quantité significative de lumière à la place du catalyseur, réduisant ainsi la production de paires e^-/h^+ [19,20], ce qui a pour effet de diminuer son activité catalytique.

I-6-4 : Influence de l'intensité lumineuse

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.

En résumé, la vitesse de réaction est décrite par une relation non linéaire de la forme suivante (Équation I-1) :

$$r = K I^n \qquad \text{Eq. I- 1}$$

L'équation I-1, tend à être du 1^{er} ordre (flux environ égal à 25 mW/cm²). 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, [25]. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire (e^-/h^+) au sein des particules du catalyseur. Notons ici que l'augmentation des processus de recombinaison est dominante par rapport aux processus de transfert de charges [22, 23].

I-7 : Utilisation des semi-conducteur dans la photocatalyse sous lumière visible

Pour répondre au sujet du développement des photocatalyseurs actifs sous lumière visible, deux stratégies ont été proposées : La première consiste à modifier le TiO_2 pour élargir son domaine d'absorption au visible. La seconde, s'intéresse à des semi-conducteurs autres que TiO_2 présentant des propriétés d'absorption dans le visible.

I-7-1 : Elargissement du spectre d'absorption de TiO_2 vers les longueurs d'onde du visible

La majorité des études portant sur l'élaboration de photocatalyseurs dans le visible a été consacrée à la modification de TiO_2 . Elles peuvent être regroupées en trois catégories : l'utilisation de sensibilisateur moléculaire, le dopage, et la formation d'hétéro-structures.

a) L'utilisation d'un sensibilisateur

L'utilisation d'un sensibilisateur exploite les propriétés d'absorption optique de molécules (colorants organiques, complexes métalliques) adsorbés à la surface de TiO_2 . Ces molécules passent dans un état excité par absorption de la lumière visible et il en résulte un transfert de charge vers TiO_2 . Ces charges agissent ensuite comme des charges propres à TiO_2 et participent aux réactions de surface. La régénération du sensibilisateur est assurée par des donneurs d'électrons dans le milieu, comme l'isopropanol [24,25]. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être sensible à la compétition d'adsorption en surface entre le sensibilisateur et les molécules à dégrader. Le sensibilisateur peut également être affecté par le processus photocatalytique [30].

b) Dopage de TiO_2

L'utilisation de dioxyde de titane dans le domaine de la photocatalyse sous l'irradiation visible peut être réalisée en modifiant les propriétés physico-chimiques du matériau. Ceci est possible en le dopant avec d'autres éléments.

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

Il existe de nombreuses méthodes pour synthétiser les particules de TiO_2 : procédé au sulfate classique [31], au chlorure [32], pyrolyse ou hydrolyse en phase vapeur de titane composés organiques [33], et procédé sol-gel [34].

➤ Dopage par les anions non métalliques

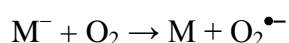
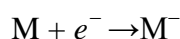
Depuis 2001, de nombreux travaux portent sur le dopage par anion non métalliques en utilisant des éléments tels que S, C, N, F, Cl, Br. Cependant, le dopage de TiO_2 ne doit pas être trop important. En effet, si les ions insérés dans la maille sont à l'origine d'une absorption accrue dans le visible, ils pourront également jouer le rôle de centre de recombinaison des paires électron-trou, ce que confirment les résultats de la littérature.

Plusieurs travaux indiquent que le dopage de TiO_2 par les non métaux, tel que N [35], S [36], C [37], I [38], Br et Cl [39] diminue l'énergie de la bande interdite et permet encore un déplacement de la bande d'absorption vers la gamme spectrale du visible.

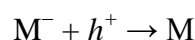
➤ Dopage par les cations métalliques

Les cations métalliques ont également été choisis pour le dopage d'oxyde de titane, en effet, de nombreux travaux relatifs au dopage par les métaux nobles et de transitions ont été publiés. Le dopage se fait par déposition de vapeurs métalliques, par les procédés sol-gel ou par implantation au plasma. L'objet de toutes ces études étant l'extension de la bande d'absorption vers le domaine du visible et la diminution de la recombinaison des paires électrons-trous.

Le plus connu c'est le dopage de TiO_2 par les métaux nobles. En effet, à une concentration optimale (très souvent inférieure à 1%), les métaux nobles (Ag, Au, Rh, Pt) [36-38] améliorent les propriétés photocatalytiques du dioxyde de titane. Ils agissent alors comme des pièges à électrons et des séparateurs de charges. Un tel dopage permet une diminution du taux de recombinaison des charges photo générés selon les équations suivantes:



Cependant, un taux de dopage trop élevé crée des centres de recombinaison. En effet, la réaction d'oxydation du métal réduit par les trous entre en compétition avec les réactions des équations précédentes :



De plus, un déplacement de l'absorption du dioxyde de titane vers le visible est observé puisque des niveaux d'énergie sont créés dans la bande interdite du semi-conducteur. Des transitions électroniques à des longueurs d'onde du domaine du visible ont donc lieu entre la bande de valence du semi-conducteur et ces niveaux.

Dans un travail publié par Sakthivel et al. [42] relatif au dopage de TiO₂ par le Palladium (Pd) et l'or (Au) l'extension vers le domaine du visible a été observée. En effet, l'absorption à $\lambda > 450$ nm et $\lambda > 430$ nm a été obtenue pour Pd-TiO₂ et Au-TiO₂ respectivement.

Une réduction de 0,3 eV de la bande interdite a été rapportée par Sun et al.[43] après dopage d'une poudre de rutile par le platine à un taux de 6 %.

Sen et al.[44] ont dopé un sol de TiO₂ par Ag(NO₃) à des pourcentages atomiques allant de 9 à 23 % et l'absorption de lumière observée correspond à une bande interdite de plus faible énergie (de 1,9 à 3,1 eV).

A quelques exceptions près, les mêmes observations ont été apportées pour le TiO₂ dopé par les métaux de transition. Une étude réalisée par Choi et al. [45] portant sur le dopage de TiO₂ par 21 éléments permet d'établir quelques règles sur l'influence du dopant. Il a été démontré dans cette étude que l'élément dopant puisse piéger à la fois les électrons et les trous, sinon, les charges non piégées se recombineraient rapidement avec la charge piégée, ce qui mènerait à une diminution de l'activité photocatalytique. Par ailleurs, l'élément dopant doit donc posséder deux couples rédox, dont les potentiels sont situés dans la bande interdite de TiO₂. En ce sens, les ions Fe(III), V(IV) et Mo(V) semblent être les plus favorables à la photocatalyse. Des études expérimentales sur les effets de dopage induits par ces éléments ont bien confirmé des augmentations d'activité photocatalytique ^[42-44].

Par ailleurs, si doper un semi-conducteur est favorable à la photocatalyse, le doper trop fortement peut nuire à son activité photocatalytique lorsque le dopage conduit à la formation de niveaux discrets dans la bande interdite. En effet, dans ce cas, la distance moyenne entre un

électron et un trou sera suffisamment faible pour que les interactions coulombiennes favorisent une recombinaison.

Le bismuth est l'élément dopant le plus approprié car il permet d'élargir la gamme spectrale d'absorption de TiO_2 ainsi d'améliorer la photo-réactivité. Lv et al. [49] réalisent le co-dopage de TiO_2 par Bi^{+3} , SCN^- par une co-précipitation sol-gel. Ils ont prouvé l'efficacité du co-dopage du cation et l'anion sur l'oxyde de titane. Le matériau obtenu a été appliqué dans la photodécoloration de la RhB sous l'irradiation UV et visible. Ils ont trouvé que $(\text{Bi,SCN})\text{-TiO}_2 > \text{Bi-TiO}_2 > \text{TiO}_2 > \text{TiO}_2 \text{ P25}$ classés par ordre décroissant de l'efficacité photocatalytique.

c) Formation d'hétéro-structures

La formation de l'hétéro-structure consiste à créer une jonction entre TiO_2 et un semi-conducteur qui absorbe dans le visible. Ce photocatalyseur, possède une bande de valence plus basse en énergie que TiO_2 afin de rendre possible le transfert des trous vers la bande de valence de TiO_2 [42,43]. En effet, dans la formation de jonction, les charges sont physiquement séparées et l'absorption dans le visible est associée à un taux de recombinaison plus faible. En revanche, la présence de défauts au niveau de la jonction ou par un trop grand nombre de jonction limite le transfert des charges et favorise la recombinaison [43]. Sur le même principe, la jonction de TiO_2 avec les métaux nobles comme l'argent, l'or ou le platine a été utilisé afin d'exploiter la résonance plasma de surface et la capacité à piéger les électrons des métaux nobles, mais le mécanisme générant une activité sous irradiation visible est plus complexe [44–47].

La modification de TiO_2 conduit à des matériaux généralement peu efficaces sous lumière visible. Les composés obtenus absorbent dans le visible mais cette absorption est parfois faible et ne permet pas de contrebalancer l'accentuation de la recombinaison électrons-trous. C'est pourquoi les chercheurs se sont intéressés à d'autres semi-conducteurs absorbant directement dans le visible, et de composition et structure complètement différentes de TiO_2 .

L'intérêt pour les matériaux photocatalytiques actifs sous irradiation visible n'a cessé de croître ces dernières années. Actuellement, de nombreux photocatalyseur d'oxyde de bismuth, tel que BiVO_4 [50], $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_6$ [51], Bi_2MoO_6 [52], BiPO_4 [53], Bi_2O_3 [54] et oxyhalogénure de bismuth BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) [51, 52] ont été synthétisés, ces photocatalyseurs montrent une

bonne activité ainsi une stabilité pendant la réaction photocatalytique en raison de leurs propriétés électroniques et structurales.

I-8 : Semi-conducteurs oxydes à base de bismuth

Les oxydes de bismuth répondent particulièrement bien aux différents critères correspondant aux matériaux photo-actifs sous irradiation visible :

- 1) Une faible bande interdite entre 1,6 et 3,1 absorbant dans le visible. Les photocatalyseurs oxydes à base des métaux de transitions sont plus performants sous irradiation visible [57]. En effet, on a montré que leur orbitale $6s^2$ pouvait s'hybrider avec l'orbitale $2p^6$ de l'oxygène au niveau de la bande de valence, ce qui augmente l'énergie du haut de la bande de valence et diminue la largeur de la bande interdite. De plus, ce recouvrement conduit à une bande de valence très dispersée, impliquant une meilleure mobilité des trous [54,55].
- 2) Une position des bandes de valence et de conduction permettant l'oxydation et la réduction d'un grand nombre de molécules. L'un des défis ici est de trouver un bon compromis entre l'absorption dans le visible et la perte de pouvoir oxydant et réducteur qui résulte de la faible largeur de bande interdite.
- 3) Une bonne cristallinité et une petite taille afin d'assurer une bonne mobilité des charges. La cristallinité permet de diminuer le nombre de défauts qui sont des centres de recombinaison [60]. La taille des particules régit le temps de parcours des charges dans le matériau. Plus celui-ci est court, plus la probabilité de recombinaison diminue [61].
- 4) De bonnes propriétés d'adsorption des réactifs grâce à une grande surface spécifique et une morphologie facilitant la diffusion des réactifs et des produits de la réaction catalytique.
- 5) Une bonne stabilité sous irradiation, une inertie chimique, et une non toxicité permettant d'envisager leur industrialisation. Ce critère élimine par exemple les oxydes de plomb ou de cadmium toxiques, ainsi que les composés non oxygénés comme CdS ou CdSe du fait de leur corrosion sous irradiation [58-61].

Les oxydes de bismuth peuvent être classés en 4 familles : l'oxyde simple Bi_2O_3 , les oxydes mixtes avec les alcalino-terreux tels que NaBiO_3 [66], avec les métaux de transition tel que $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [67] et Bi_2WO_4 [68] (les plus étudiée) et enfin avec les halogènes. Le bismuth peut également former des oxydes avec certains atomes du bloc p comme le soufre ou le silicium (Bi_2S_3 , $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, Bi_2SiO_5 [65, 66]), mais ceux-ci restent très peu étudiés. Le tableau

I-2 regroupe les matériaux les plus performants pour la photocatalyse sous irradiation visible pour les différentes familles d'oxydes de bismuth.

Tableau I- 2 : présente les différents familles d'oxydes de bismuth les plus performant dans la photocatalyse sous irradiation visible [71].]

Oxyde simple	Oxyde mixte avec les alcalino-terreux	Oxyde mixte avec les métaux de transition	Oxyde mixte avec les halogènes
Bi_2O_3	Na BiO_3 (corrosion en milieu acide, photo-oxydation)	$\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$	BiOBr
	CaBi_2O_4 (température de synthèse élevée)	BiVO_4	BiOI (plus faible pouvoir oxy-réducteur car bande interdite étroite)
	Sr_6BiO_9 (température de synthèse élevée)	Bi_2MoO_6	

L'intérêt porte sur les matériaux de BiOX ($X : \text{I}, \text{Br}$) n'a cessé de croître et de nombreux travaux ont mis en évidence les performances photocatalytiques de BiOX sous irradiation visible pour la dégradation de molécules organiques présentes dans l'eau [68-74]. Cette activité photocatalytique repose sur une structure cristalline et électronique particulièrement adaptée pour la photocatalyse dans le visible.

Selon la littérature, l'oxyhalogénure de bismuth sont synthétisés en général par méthode solvothermale [75], hydrothermale [77,78] en utilisant un autoclave à haute température ou par précipitation [74-76].

I-9 : Oxyhalogénures de bismuth

Les photocatalyseurs BiOX ($X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) appartenant aux nouveaux photocatalyseurs avec une structure lamellaire de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ intercalé par des atomes d'halogène en double couche.

Les premiers travaux concernant l'utilisation des oxyhalogénures pour la photocatalyse sous irradiation UV ont été réalisés en 2006 sur BiOCl reporté par Wang et al. [82]. Les auteurs ont obtenu une meilleure activité photocatalytique de BiOCl en 3 cycles de réutilisation dans la dégradation de méthyle orange (MO) sous lumière UV en comparaison avec TiO_2 P25 dans les mêmes conditions expérimentales. Le système de réaction photocatalytique muni d'un réacteur et lampe à mercure à haute pression de puissance 300W avec maximum d'émission à 365 nm.

En raison de la bande de gap de BiOCl ($E_g=3,46$ eV). Les propriétés optiques de BiOCl permettent son absorption uniquement dans la région d'ultraviolet qui présente environ 3% du spectre solaire. En raison de cette limitation inhérente, la partie visible abondante de l'énergie solaire ne peut pas être utilisée efficacement sur le BiOCl. Il est donc indispensable de développer des photocatalyseurs efficaces et fonctionnant sous la lumière visible.

Selon la littérature, les photocatalyseurs BiOI et BiOBr possèdent une meilleure efficacité photocatalytique ainsi meilleure absorption dans le visible avec une bande gap respectivement (entre 1,7 et 1,9 eV) pour BiOI [68,69] (entre 2,64 et 2,91eV) pour BiOBr [70,71], elles sont étroites en comparaison avec celle de BiOCl (entre 2,92 et 3,46 eV) [67, 72].

I-9-1 : Oxyiodures de bismuth

Le BiOI possède une meilleure efficacité photocatalytique ainsi meilleure absorption dans le visible avec une bande gap (1,7-1,9 eV) [68, 69, 116] étant faible en comparaison à celles de BiOBr (2,64-2,91eV) [70,71] et BiOCl (2,92-3,46) eV [67,72]. Ce qui prouve sa forte activité photocatalytique sous irradiation visible.

Plusieurs travaux publiés ont été reportés sur la dégradation photocatalytique des polluants organiques en particulier les colorants tel que MB, RhB, MO [103,104,107] par BiOI synthétisés.

Les Oxyiodures de bismuth sont exprimée par la formule chimique : $[M_2O_2][I_m]$ ($m= 2$) [100 –102] ont prouvé leur efficacité dans le domaine de photocatalyse hétérogène en raison de leur faible bande d'énergie interdite (1,77-1,92 eV) et une forte absorption dans le visible.

Récemment, l'Oxyiodure de bismuth BiOI à différent morphologie tel que les structures hiérarchiques 3D [68,103,104], des nano-feuillets [70,105] et des nano-lamelles [95] ont été préparés par différents méthodes de synthétises. Ces matériaux ont donné activité photocatalytique dans la dégradation de méthyle orange (MO), bleu de méthylène (BM), la RhB, pentachlorophénol de sodium (PCP-Na) et le phénol.

Plusieurs travaux portant sur l'utilisation des oxyiodures de bismuth (BiOI) supporté et non supporté en raison de leur stabilité chimique ainsi leur synthèse facile. L'application de ces matériaux a été effectuée dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques sous l'irradiation visible.

Lei et al. [95] ont synthétisé une structure hiérarchique de BiOI en forme des fleurs 3D et étudié son processus de formation et son activité photocatalytique sur la dégradation des polluants organiques.

Xiao et al. [89] ont obtenu le BiOI en forme microsphère 3D uniformes en utilisant éthanol-eau comme un solvant dans la synthèse. Ils ont évalué également l'activité photocatalytique de BiOI préparé dans la dégradation et la minéralisation de phénol.

Li et al. [96] ont synthétisé par une méthode facile le BiOI immobilisé sur la diatomite (BiOI/Diatomite). La performance du photocatalyseur a été étudiée dans la photodégradation de RhB et bleu de Méthylène (MB) sous lumière visible. Le composite BiOI/Diatomite a montré des résultats photocatalytiques plus performants que le BiOI non supporté.

Selon la littérature, les auteurs Cao et al. [90] ont synthétisé des nanoparticules sous forme de nano-fleurs de BiOI en présence de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, KI et DEG en utilisant un autoclave à 180°C pendant 12 heures. Ils ont étudié également la performance de ce matériau préparé dans la dégradation photocatalytique de RhB (24 mg L^{-1} , $0,8 \text{ g L}^{-1}$). En effet, Ils ont obtenu la photodécoloration complète au bout de 50 minutes. D'autre part, Liao et al.[97] ont obtenu des feuillets de BiOI déposé sur des nano-fibre de TiO_2 et l'ont appliqué également dans la photodégradation de RhB (20 mg L^{-1} , 1 g L^{-1}). En effet, ils ont observé un taux de décoloration totale (100 %) sous lumière visible après un temps de 135 minutes. Ce qui peut être expliqué par le fait que le BiOI n'a pas donné une efficacité satisfaisante dans la photodégradation de RhB.

I-9-2 : Oxybromure de bismuth

L'intérêt porté sur le BiOBr n'a cessé de croître et de nombreux travaux ont mis en évidence les performances photocatalytiques de BiOBr sous irradiation visible dans la dégradation de molécules organiques présentes dans l'eau ou dans l'air [67,68]. Cette photoactivité repose sur une structure cristalline et électronique particulièrement adaptée pour la photocatalyse dans le visible.

La structure cristalline de BiOBr est tétragonale, constituée d'une alternance de feuillets de $[\text{Bi}_2\text{O}_2]^{2+}$ et de Br^- (Figure I-6). Sa structure lamellaire induit un champ électrique perpendiculaire aux plans : (001) ou (102) et (110) qui favorise la mobilité des charges et l'adsorption des molécules grâce aux oxygènes présents en surface et donc l'activité photocatalytique [98].

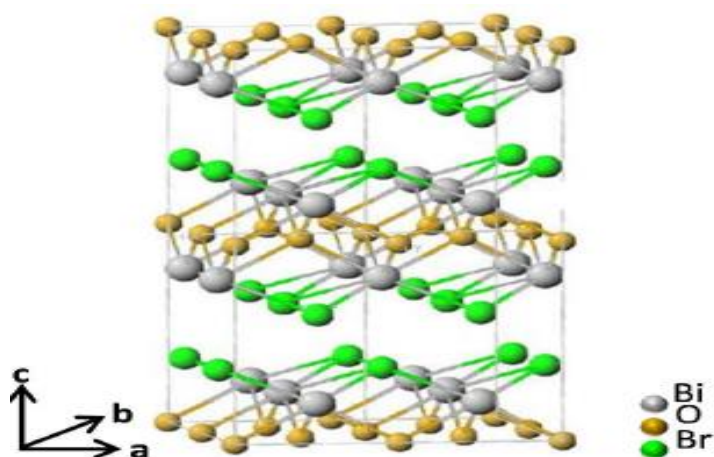


Figure I- 6 : Structure cristalline de BiOBr [71].

Selon littératures, on a montré que la face la plus stable est la face (001) [99]. La structure cristalline de BiOBr conduit alors préférentiellement à une morphologie plaquettaire exposant les plans (001) en face basale [96, 97]. Des micro-fleurs composées de plaquettes enchevêtrées peuvent également être obtenues [98 , 99].

Dans la bande de valence de BiOBr, l'hybridation entre O 2p et Bi 6s permet de réduire la bande de gap conduisant à une bonne absorption dans le visible [100]

Cependant, l'activité photocatalytique de BiOBr est encore loin d'être efficace pour les applications pratiques. Pour améliorer ses performances photocatalytiques, diverses stratégies ont été utilisées, telle que l'hétérojonction entre BiOBr et BiOI pour former un composite, ce qui peut limiter considérablement la recombinaison des paires électron-trou par séparation des charges photo-générés.

I-9-3 : Oxyhalogénures de bismuth hétérojonction

Les premiers travaux concernant l'utilisation des oxyhalogénures de bismuth pour la photocatalyse sous irradiation visible ont été réalisés en 2008 sur $x \text{ BiOBr} - (1-x) \text{ BiOI}$ reporté par Wang et all. [87]. Les auteurs ont révélé le fort potentiel photocatalytique du composite BiOBr/BiOI (avec rapport molaire : 0,75/0,25 respectivement) pour la photodégradation de méthyle orange (MO) (10 mg L^{-1} , rapport solide/solution : $0,5 \text{ g L}^{-1}$) sous lumière visible. En effet, ils ont obtenu une constante cinétique $K_{app} = 0,576 \text{ h}^{-1}$ pour le composite $\text{BiOBr}_{0,75}/\text{BiOI}_{0,25}$ qui est plus supérieure à celle de BiOBr : $K_{app} = 0,084 \text{ h}^{-1}$ avec un taux de photodécoloration de 92,1% et 33,4 % respectivement après 5 heures d'irradiation sous lumière visible. Ce qui peut expliquer que le BiOBr/BiOI est plus performant que le BiOBr seul.

Des études récentes sur la forme double-couche oxyhalogénures de bismuth (BiOX , X : Br, I) ont fait l'objet d'études particulièrement dans la séparation des charges électron/ trou (e^-/h^+) du domaine de la photocatalyse hétérogène. Cependant, les BiOX double-couche ont été reportées dans des études publiés [68, 70, 71] prouvent leur efficacité photocatalytique sous l'irradiation visible. Cependant, les auteurs Cao et al. [105] ont montré que les résultats expérimentaux de photodégradation de méthyle orange (MO) par BiOBr/BiOI sont plus efficaces de ceux de BiOI et BiOBr séparément.

Récemment de nouveaux matériaux synthétisés, il s'agit des hétéro-couches de $\text{BiOX}_1/\text{BiOX}_2$ (X_1 et X_2 sont des halogènes différents) [106], montrent que la séparation des charges photo-générées est supérieur à celles de double-couche. La Figure I-7 montre la structure cristalline hétéro-structure de $\text{BiOX}_1/\text{BiOX}_2$ [107].



Figure I- 7 : Les structures atomiques relâchées de l'hétéro-couche $\text{BiOX}_1 / \text{BiOX}_2$.(a) vue de haut niveau, (b) vue de côté. Les boules violettes, rouges, vertes et brunes représentent les atomes Bi, O, X_1 (I) et X_2 (Br) respectivement[107]

Parmi les BiOX , le BiOI (E_g : 1,7-1,92 eV) [68, 69,116] et le BiOBr ($E_g = 2,64$ -2,91 eV) [77, 78] qui absorbent dans le visible et qui sont efficaces dans le domaine de photocatalyse hétérogène. Selon des études publiés, l'hétéro-structure de $\text{BiOX}_1/\text{BiOX}_2$ ($X_1, X_2 = \text{Br, I}$) améliore l'activité photocatalytique. En outre, plusieurs paramètres ont été étudiés pour améliorer la performance de ces photocatalyseurs en modifiant leurs diamètres des particules, la morphologie et la structure sur la base de réaliser des synthèses faciles et stable chimiquement [66,117].

Une amélioration supplémentaire peut être obtenue en combinant BiOI/BiOBr avec d'autres matériaux photo-actifs tels que le nitrure de carbone graphitique [104, 105], l'oxyde de graphène [106,107], l'oxyde de graphène réduit [113], l'oxyde de Fer [114] qui permettent une meilleure séparation électron-trou, empêchant la recombinaison en augmentant leur efficacité par rapport au mélange d'oxyhalogénure de bismuth.

Par ailleurs, le support du photocatalyseur améliore sa performance. En effet, l'utilisation des fibres de carbone comme support de BiOX permet d'améliorer l'efficacité photocatalytique par rapport au photocatalyseur seul [110–113]. En outre, d'autres fibres sans propriétés optiques ont également été testées comme support pour BiOX, telles que les fibres de Luffa [119], la fibre céramique à base d' Al_2O_3 [115,116], la fibre de verre tissu [122] et fibre de cellulose [123].

La combinaison entre le semi-conducteur et un support optiquement inactif contribue parfois à améliorer l'adsorption et la dégradation photocatalytique de polluants.

Beaucoup de travaux portant sur l'utilisation des oxyhalogénures de bismuth hétéro-structure en particulier BiOBr/BiOI supporté et non supporté dans la dégradation photocatalytiques des polluants organiques en particulier la RhB sous le visible (tableau I-3). Parmi ces travaux on peut citer :

Du et al. [124] ont synthétisé un composite supporté sur la cellulose nano-fibreuse par méthode de précipitation à 80°C pendant 4 heures, il s'agit de BiOBr_{90%}/BiOI_{10%}/Cellulose. L'efficacité photocatalytique a été testée dans la dégradation de RhB sous lumière visible à une concentration en colorant de 25 mg/L avec rapport solide/solution : 0,4 g/L. Ils ont observé que la photodécoloration a été achevée après 30 min d'irradiation par le matériau composite BiOBr_{90%}/BiOI_{10%}/Cellulose, et ce en comparaison avec BiOBr/Cellulose, BiOI/Cellulose et BiOBr_{90%}/BiOI_{10%} non supporté qui ont marqué un taux de décoloration photocatalytique de 76%, 49%, 43% respectivement après le même temps d'irradiation (30 min).

Lin et al. [125] ont synthétisé BiOBr/BiOI à différents rapports molaires par la méthode solvothermale en présence de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), polyvinylpyrrolidone (PVP), KI et KBr en utilisant l'éthylène glycol comme solvant, le mélange a été mis en agitation pendant 30 minutes ensuite transporté dans une autoclave à $160^\circ\text{C}/12$ heures, refroidi à température ambiante et enfin séché à $65^\circ\text{C}/6$ heures. Les auteurs ont évalué la performance de matériau dans la dégradation de RhB. ils ont constaté que BiOBr/BiOI (50%/50%) a un meilleur résultat photocatalytique en comparaison avec BiOI, BiOBr (10%/90%), BiOBr (90%/10%) et BiOBr avec un taux de photodécoloration : 100%, 66,3%, 92,8%, 93,1% et 86,7% respectivement au bout de 40 minutes d'irradiation sous lumière visible.

Hou et al.[126] ont synthétisé α/β Bi_2O_3 en utilisant un précurseur (FTO) par méthodes hydrothermale à différent température de réaction (90, 120, 150, 180, 210 et 240°C pendant 24 heures) en présence de nitrate de bismuth ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) et benzyle alcool. Le mélange a été mis en réaction dans une autoclave, ensuite lavé, séché et subit par la suite un traitement thermique à 300°C/5h pour la formation nanostructure de Bi_2O_3 . En effet, le matériau α/β Bi_2O_3 en utilisant un précurseur (film de FTO déposé sur le verre) préparé à 210°C a donné de meilleurs résultat photocatalytique dans la dégradation de RhB après 60 minutes d'irradiation.

Tableau I- 3 : Présente les résultats comparatifs de photodécoloration de RhB par différents photocatalyseurs selon la littérature.

Photocatalyseur	S_{BET} m^2/g	[RhB] (mg/L)	Rapport (g/L)	Taux Déc. %	Temps (min)	Méthode de synthèse	Réf.
S-PVP-GW	63,45	20	1	100	18	Solvothermale (PVP/GW)	Notre travail [127]
S-PVP	48,08	20	1	100	20	Solvothermale (PVP)	Notre travail [127]
BiOBr/BiOI/cellulose	116,5	25	0,4	100	30	Précipitation à 80 °C	[123]
BiOBr/BiOI(80%/20%)	----	14,4	1	90	60	Solvothermale	[128]
BiOBr/BiOI(50%/50%)	24,44	15	0,4	100	40	Solvothermale	[125]
BiOBr _x I _{1-x} (x=0.8)	10,8	20	0,33	99	90	Hydrothermale	[129]
15% Br-BiOI	8,62	14,4	1	100	150	Précipitation à 80 °C	[130]
α/β Bi_2O_3	----	4,8	1	92,6	210	Solvothermale	[131]
α/β $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{FTO}$	44	4,8	2	98	60	Hydrothermale	[126]
β Bi_2O_3	9	4,8	2	85	60	(210°C/24 h)	
BiOBr/BiOF	----	10	1	100	25	Hydrothermale	[132]
ZnO/BiOBr//BiOI(20%)	32,1	4,8	0,4	100	90	Précipitation sous reflux	[133]
$\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{BiOBr}/\text{BiOI}$	48,30	20	0,35	99,2	80	Solvothermale	[134]

Dans l'un de nos récents travaux, nous avons démontré la présence de laine de verre (GW) à 2 % augmente 40% de l'efficacité d'un nano-à-macro du photocatalyseur $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ qui contribue à l'augmentation de paramètres texturaux de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ supporté par GW. Cependant, l'impact de ce support optiquement transparent mais inactifs sur la texture de $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ et l'interaction de ce dernier avec GW dans le processus photocatalytiques sont deux caractéristiques importantes qui restent à discuter [135].

Ces résultats nous ont incités à étudier la possibilité d'améliorer l'activité photocatalytique du composite BiOI/BiOBr en utilisant la laine de verre (GW) comme

support fibreux vue son faible cout, non toxique et chimiquement stable, transparent à la lumière visible, un point décisif dans le cas du composite de BiOI/BiOBr.

En outre il a été signalé que le polyvinylpyrrolidone (PVP), un agent tensioactif soluble dans l'eau, agit comme agent structurant et d'orientation dans la synthèse de BiOX, ce qui conduit à différents morphologie et à une amélioration de l'efficacité photocatalytique éventuellement [130–134].

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés d'explorer l'association d'un agent structurant (le PVP) et un matériau amorphe comme support et leur effet sur les propriétés photocatalytiques des oxyhalogénures de bismuth synthétisés par différentes méthodes hydrothermale (HTP) et solvothermale (STP) en particulier.

Les matériaux obtenus ont été testés dans la photodégradation d'un colorant anionique le carmin indigo (C.I) et un colorant cationique la RhB sous lumière visible en comparaison à d'autres photocatalyseurs. Parmi différents polluants modèles pour être plus précis, la RhB est un colorant classique difficilement dégradable et qui permet de faire les comparaisons.

Chapitre II : Matériaux et Méthodes

II-1 : Synthèses des photocatalyseurs

Dans ce chapitre sont présentés les produits chimiques et matériels utilisés dans les différentes synthèses, solvothermale et hydrothermale ainsi les différentes méthodes d'analyses pour caractériser les matériaux préparés.

II-1-2 : Produits et réactifs

Le bromure de potassium le KBr (Merck), l'iodure de potassium le KI ((Merck), le nitrate de bismuth $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Merck), la laine de verre(GW) traitée par NaOH (10M), le PolyVinylPyrrolidone (PVP, masse molaire au environ de 36000 g/mol, l'hydroxyde de sodium (NaOH, Merck), l'éthylèneglycol (EG, Merck), diéthylène glycol (DEG, Merck), Ethanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Merck), l'acide nitrique (HNO_3 , Merck), l'eau distillée.

II-1-3 : Traitement de la laine de verre (GW) par la soude

La laine de verre est un isolant thermique de consistance laineuse obtenu par fusion à partir de sable et verre recyclé. En 1938 John H. Thomas [141] et G. Slayter [142] ont fabriqué les premières fibres de laine de verre par un appareil. La forme particulière de l'appareil est adaptée à la fabrication de fibres de verre sous une forme communément connue dans le commerce sous le nom de laine de verre, dans laquelle les fibres sont cumulées sous une forme plus ou moins mate. A cette époque, l'invention comprenait une nouvelle méthode et un appareil comprenant un élément de filature, de préférence de forme annulaire, qui est mis en rotation horizontale à une vitesse élevée, sur lequel un courant de verre fondu ou de matériau similaire a été amené à s'écouler.

Par la suite en 1950, Arthur S. Iberall [143] a décrit la laine de verre comme un matériau poreux approprié car elle est relativement inactive chimiquement, non hygroscopique, ses fibres sont solides et élastiques, formant en vrac une masse résiliente qui conservera ses caractéristiques, et les fibres peuvent être fabriquées dans une gamme presque illimitée de tailles. Il est donc possible d'obtenir une large gamme de perméabilité qui est absolument essentielle pour latitude dans la conception des débitmètres. En outre, la laine est peu coûteuse et facile à obtenir.

Actuellement, la laine de verre est utilisée abondamment pour l'isolation thermique, l'isolation phonique et la protection incendies de tous type de bâtis.

La laine de verre utilisée dans notre travail a été traité par une solution de NaOH de concentration 10 M avec rapport solide (GW)/ solution NaOH : 5g/L. le mélange a été mis en agitation pendant 2 heures à température ambiante. Ensuite, la laine de verre a été récupérée, lavée par filtration et enfin séchée à 80 °C pendant 24 heures.

II-1-4 : Synthèse de l'Oxyiodure de bismuth (BiOI) supporté et non supporté par laine de verre (GW)

La préparation de BiOI avec ou sans GW a été effectuée par une simple méthode solvothermale suivant les étapes suivantes :

Solution A : 5 mmole de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous par ultrasons dans 10 ml d'DEG pendant 60 minutes.

Solution B : 100 à 250 mg de GW ont été dispersés dans 10 ml de DEG à l'aide d'un appareil à ultrasons.

Solution C : 10 mmole de KI ont été dissout dans 10 ml de DEG par ultrason

La solution B a été ajoutée doucement au mélange de la solution A, en agitant pendant 5minutes. La solution C a été ajoutée goutte à goutte au mélange de la solution (A+B) et en continuant l'agitation pendant 30 min, puis le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon et placé dans l'étuve à 160 °C pendant 24heures. Ensuite, le réacteur a été refroidi à température ambiante, le précipité a été récupéré par centrifugation et lavé avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre et lavé par la suite avec de l'éthanol et enfin séché à 60-80 °C pendant 24 heures. Les matériaux préparés ont subi par la suite un traitement thermique à différent température. Les matériaux obtenus ont été codifiés comme indiqué dans le tableau II-1.

Tableau II- 1 : Nom de matériaux préparés avec ou sans GW et calcinés à différentes température.

Nom de matériau	Température de calcinations (°C)	GW
BiOI	Non calciné	Sans
BiOI/400	Calciné à 300°C/1h	Sans
BiOI/300	Calciné à 400°C/1h	Sans
BiOI/500	Calciné à 500°C/1h	Sans
BiOI-GW	Non calciné	Avec
BiOI-GW/400	Calciné à 400°C/1h	Avec

La figure II-1 représente le schéma l’organigramme des différentes étapes de synthèse et traitement thermique de BiOI, BiOI-GW et BiOI400, BiOI-GW400 respectivement par méthode solvothermale.

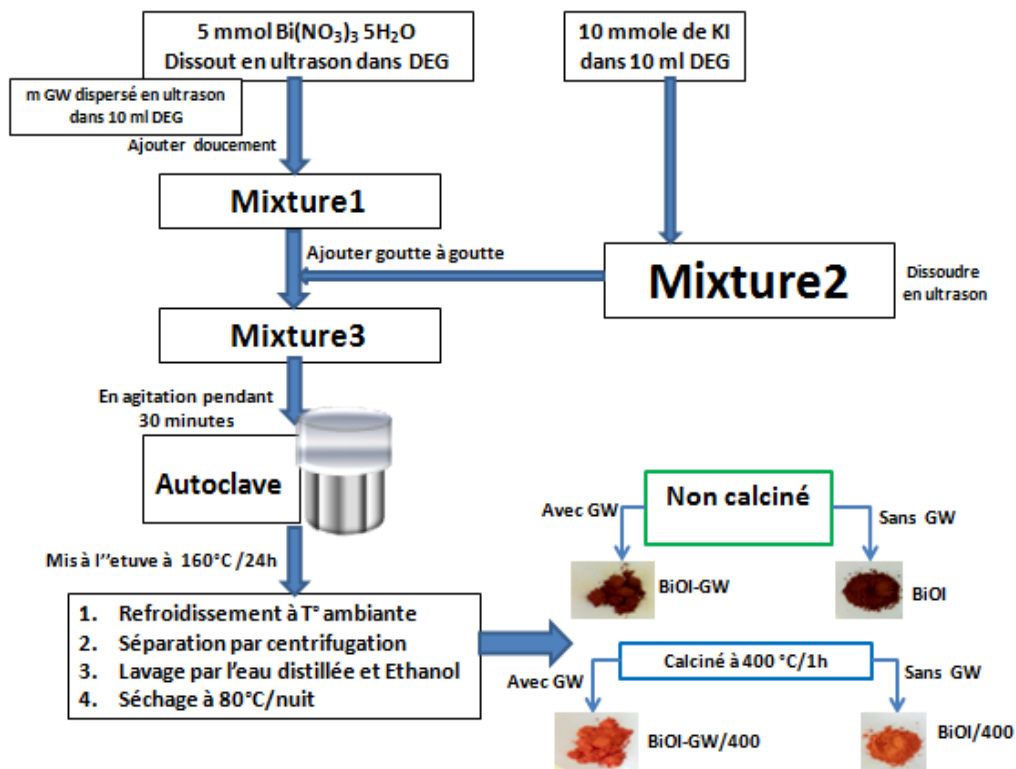


Figure II- 1 : Représentation en organigramme et nomenclature des synthèses des matériaux par la méthode solvothermale.

II-1-5 : Synthèse des composites d'oxyhalogénure hétéro-structures de bismuth supporté et non supporté par laine de verre (GW)

La préparation des composites purs BiOBr, BiOI et BiOBr/BiOI avec ou sans GW et avec ou sans PVP a été effectuée par la méthode solvothermale. Prenons l'exemple de la synthèse de BiOBr, avec ou sans GW et avec ou sans PVP.

Solution A : 5 mmole de $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été dissous par ultrasons dans 10 ml d'EG pendant 60 minutes.

Solution B : 50 à 250 mg de GW ont été dispersés dans 10 ml de DEG à l'aide d'un appareil à ultrasons.

Solution C : 100 à 300 mg de PVP ont été dissous par chauffage dans 10 ml d'EG. Ajouter de 5 mmole de KBr dans le mélange (PVP+EG), puis dissoudre tout le mélange par ultrasons pendant 60 minutes.

La solution B a été ajoutée doucement au mélange de la solution A, en agitant pendant 5 min. La solution C a été ajoutée goutte à goutte au mélange de la solution (A+B) et en continuant l'agitation pendant 30 min, puis le mélange obtenu a été transféré dans un autoclave en acier inoxydable revêtu de téflon et placé dans un four à 160 °C pendant 24 heures. Ensuite, le réacteur a été refroidi à température ambiante, le précipité a été récupéré par centrifugation et lavé avec l'eau distillée jusqu'à pH neutre et lavé par la suite avec de l'éthanol et enfin séché à 60-80 °C pendant 12 heures. Dans le cas de la synthèse hydrothermale, l'EG a été remplacé par H_2O . De même, les composites purs BiOI et BiOBr/BiOI avec ou sans GW et avec ou sans PVP ont été obtenus par le même procédé de préparation mais en ajoutant une certaine quantité de KI et de KBr. Les matériaux obtenus ont été codifiés comme indiqué dans le tableau II-2.

Tableau II- 2 : Nom des matériaux préparés, mode de synthèses avec et sans GW, avec et sans PVP ajouté lors de synthèse, H pour hydrothermale et S pour solvothermale. PC est le photocatalyseur préparé correspondant au rapport molaire BiOBr/BiOI (3:1) donnant ainsi une meilleurs performance photocatalytique sous lumière visible.

Nom des matériaux	voies de synthèses	GW	PVP
H-PVP-GW	Hydrothermale	Avec	Avec
H-PVP	Hydrothermale	Sans	Avec
S- PC	Solvothermale dans EG	Sans	Sans
S-GW	Solvothermale dans EG	Avec	Sans
S-PVP	Solvothermale dans EG	Sans	Avec
S-PVP-GW	Solvothermale dans EG	Avec	Avec
S-BiOBr-PVP-GW	Solvothermale dans EG	Avec	Avec
S-BiOI-PVP-GW	Solvothermale dans EG	Avec	Avec
S-BiOBr	Solvothermale dans EG	Sans	Sans
S-Bi₂O₃-PVP	Solvothermale dans EG	Sans	Avec
M-S-PVP-GW	Mélange céramique	Avec	Avec
S-BiOI	Solvothermale dans EG	Sans	Sans

La représentation schématique sous forme d'organigramme des différentes étapes de synthèse de S-PVP-GW, S-PVP, H-PVP-GW, H-PVP respectivement par méthode solvothermale et hydrothermale est montrée dans la figure II-2.

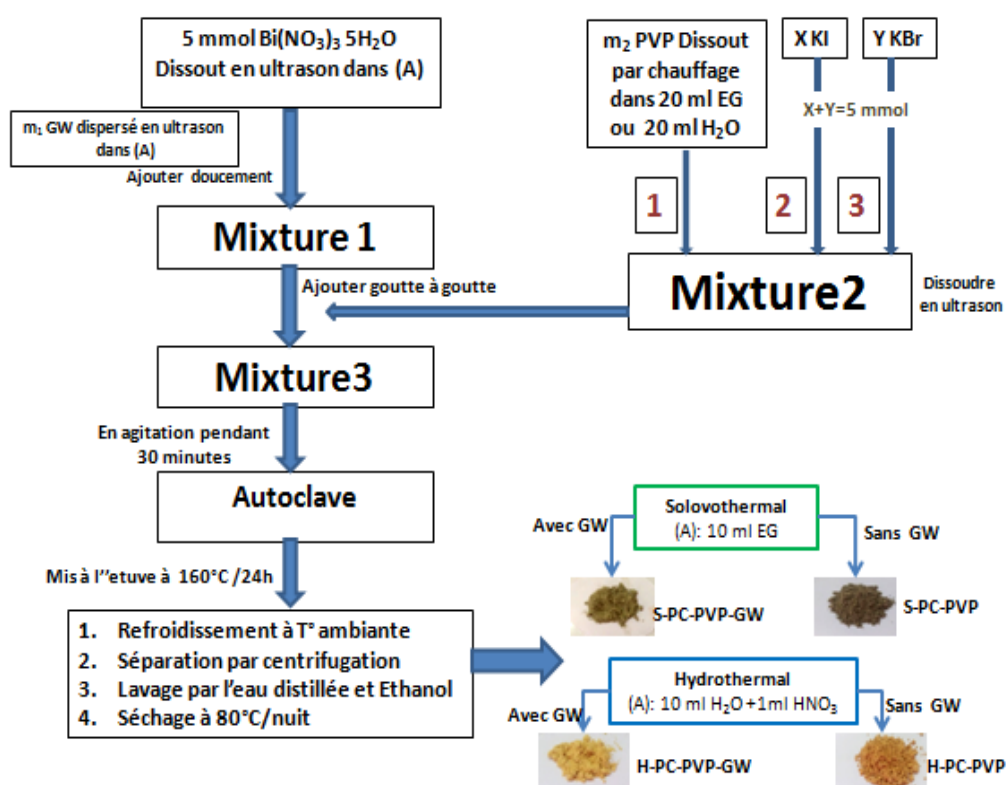


Figure II- 2 : Représentation en organigramme les nomenclatures et synthèses des matériaux par méthodes solvothermale et hydrothermale

Les matériaux préparés ont été caractérisés par différentes techniques : la diffraction de rayons X sur poudre (DRX) , la spectroscopie ; IRTF, ATG, UV-vis DRS, XPS, par MEB et par l'adsorption et désorption de N_2 à 77 K pour le calcul des propriétés de surfaces à savoir la surface S_{BET} , le diamètre moyen et le volume moyen des pores.

II-1-6 : Synthèse céramique de M-S-PVP-GW

Le mélange céramique de S-PVP-GW a été obtenu à partir de proportion bien définie par l'analyse d'EDX de mélange des matériaux préparés suivants : Bi_2O_3 -PVP, S-BiOI-PVP et S-BiOBr-PVP correspondant aux proportions massiques respectivement : 0,26 ; 0,24 ; 0,887.

II-2 : Techniques d'analyses des matériaux préparés

II-2-1 : Par DRX

La diffractométrie de rayons X est une technique d'analyse basée sur la diffraction des rayons X par la matière cristalline.

Les corps cristallins sont représentés comme des assemblages de plans réticulaires parallèles dont les indices de Miller sont hkl et la distance inter-planaire d_{hkl} . Du fait de la périodicité de leur structure interne, lorsqu'un faisceau de rayons X parallèle et monochromatique de longueur d'onde λ frappe les plans hkl sous un certain angle d'incidence θ_{hkl} , il y a diffraction du faisceau (Figure II-3) [144].

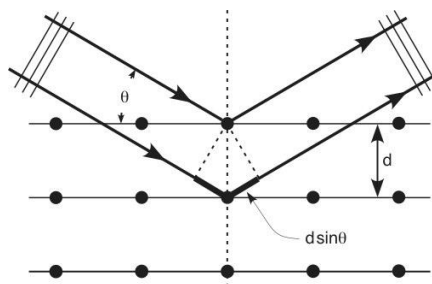


Figure II- 3 : Représentation schématique d'un faisceau de rayons X diffracté par un réseau cristallin.

Pour que les faisceaux réfléchis émergent en un mono-faisceau détectable, les conditions de diffraction à respecter sont données par la relation de Bragg, qui relie l'espacement entre les plans cristallographiques (d_{hkl}) à l'angle d'incidence, est défini par :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl}$$

d : distance inter-réticulaire

θ_{hkl} : angle de Bragg

n : ordre de diffraction

λ : longueur d'onde des rayons X

L'analyse par diffractions des rayons X a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre automatique de marque XPERT PRO PHILIPS travaillant sur la radiation monochromatique $K\alpha_1$ du Cu ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) au laboratoire « AIME » de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier 2 (France).

II-2-2 : Par IRTF

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Nicolet Avatar 330 FTIR sur une gamme de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} au laboratoire de Chimie Moléculaires et Organisation des solides (CMOS) de l'institut Charles Gerhardt de l'université Montpellier II (France).

II-2-3 : Par Spectroscopie UV-vis réflectance diffuse(DRS)

L'analyse UV-Vis DRS a été utilisée pour déterminer les propriétés optiques et l'énergie de la bande interdite des matériaux synthétisés. Elle mesure également la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide et le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées aux différents d'absorption du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression:

$$(F(R)h\nu)^{\frac{1}{n}} = \beta(h\nu - E_g) \quad \text{Eq. II- 1}$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. II- 2}$$

Où $F(R)$, h , ν , β et E_g sont respectivement la fonction de Kubelka-Munk, la constante de Planck (J.s), la fréquence de la lumière (s^{-1}), le coefficient de proportionnalité et l'énergie de la bande interdite (eV). La constante « n » dépend du type de transition électronique entre les deux bandes de valence et de conduction et sa valeur peut être 1/2 ou 2 pour une transition directe ou indirecte respectivement.

Selon la littérature [83–85] la présentation graphique de la fonction modifiée Kubelka-Munk est similaire à celle de la relation de Tauc.

L'analyse par spectroscopie de la réflectance diffuse a été effectuée dans la région 300 – 800 nm par un spectrophotomètre UV-visible JASCO V670 utilisant une sphère d'intégration JASCO PIN au $BaSO_4$. Cette analyse montre les propriétés d'absorption optique d'un matériau dans les deux régions UV et visible.

II-2-4 : Par mesure de la texture

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

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

$$S_{BET} = \frac{\text{surface développée par la poudre}}{\text{masse de la poudre}} \quad \text{Eq. II- 3}$$

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

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

$$\phi = \frac{6}{S_{BET} \cdot \rho} \quad \text{Eq. II- 5}$$

Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface de la poudre ou du solide. Il rend possible une mesure de la texture géométrique sans modification de l'échantillon ainsi que la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts, accessible aux molécules de gaz extérieures.

La surface spécifique des matériaux préparés a été déterminée par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption de diazote gazeux à 77 K. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules de diazote.

Les mesures texturales ont été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2010 Tristar du Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation des Solides (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier II (France).

Les échantillons ont été soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($<10^{-2}$ Torr) et à une température 100° C pendant quinze (15) heures.

II-2-5 : Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

l'échantillon et une référence inerte permet d'observer la perte ou la prise de masse par l'échantillon [148].

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée en utilisant un thermo-analyseur NETZESCH STA449F1A-02, au laboratoire «AIME» de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier 2 (France), dans une gamme de température de 25-1200°C, avec une vitesse de chauffage de 10°C/minute.

II-2-6 : Par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

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

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

II-2-7 : Spectroscopie des photoélectrons induits par RX

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

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}}$$

Eq. II- 6

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

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

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

II-3 : Caractérisation des colorants utilisés dans la photodégradation

II-3-1 : Colorant anionique le carmin indigo

Le colorant utilisé dans cette étude, le carmin indigo (C.I), un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes. Le carmin indigo est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements (jeans) et d'autres denims bleus, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses) [149]. Il a également été employé comme indicateur d'oxydo-réduction en chimie analytique et en tant qu'une tache microscopique dans le domaine biologique [150]. Toutefois, le carmin indigo provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [151]. Il peut également causer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux et l'essoufflement [152]. Les effluents contenant le C.I sont générés à partir de l'industrie de textiles, impression et peinture, papier, produits cosmétiques, les industries plastiques, etc.

Le carmin indigo (C.I) de formule brut $C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$ est un colorant anionique [3,3'-dioxo-1, 3,1',3'-tetrahydro-[2,2']-bi-indolylidene-5,5'-disulfonic acide sel de di-sodium], sa masse molaire est de 466,35 g/mole, il est soluble dans l'eau et très soluble dans l'éthanol. Il est sous forme poudre violacée en état solide.

La structure moléculaire et le spectre d'absorption UV-visible du Carmin Indigo est présentée dans la figure II-4.

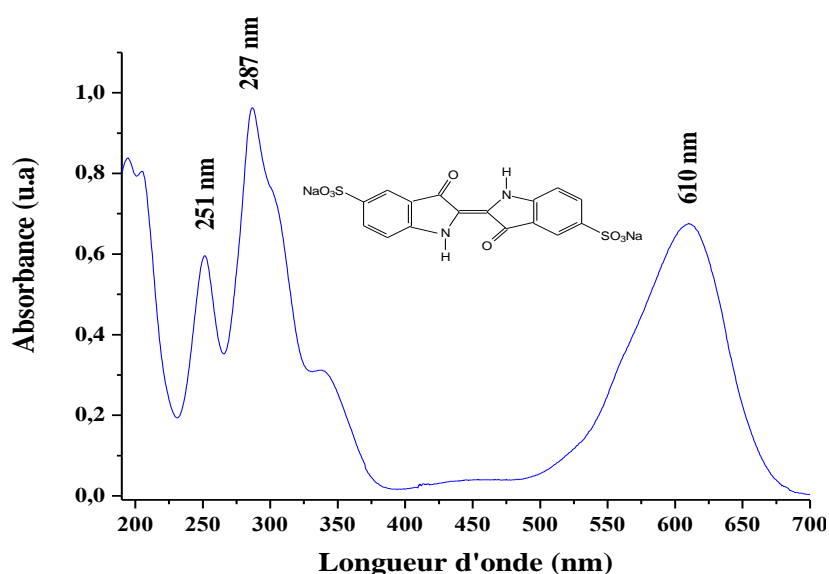


Figure II- 4 : Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L

La figure II-4 illustre le spectre du carmin Indigo obtenu à pH égal à 6,1, elle montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 610 nm et deux autres bandes principales dans la région UV à 287 et 251 nm.

La droite d'étalonnage doit obéir à la loi de Beer-Lambert :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot \ell \cdot C \quad \text{Eq. II- 7}$$

Avec,

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

ϵ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Elle dépend de la longueur d'onde, la nature chimique de l'entité et la température,

ℓ : Epaisseur de la cellule optique (cm),

C: La concentration molaire de la solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

La loi de Beer-Lambert n'est cependant valable que sous certaines conditions :

-La lumière doit être monochromatique (une source monochromatique émet un rayonnement électromagnétique à une longueur d'onde précise).

-La concentration des solutions doit être faible (de l'ordre de $10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

-Les solutions doivent être homogènes et le soluté ne doit pas réagir sous l'action de la lumière incidente.

La courbe d'étalonnage pour le Carmin Indigo à $\lambda_{\text{max}}=610 \text{ nm}$ est représentée sur la figure II-5.

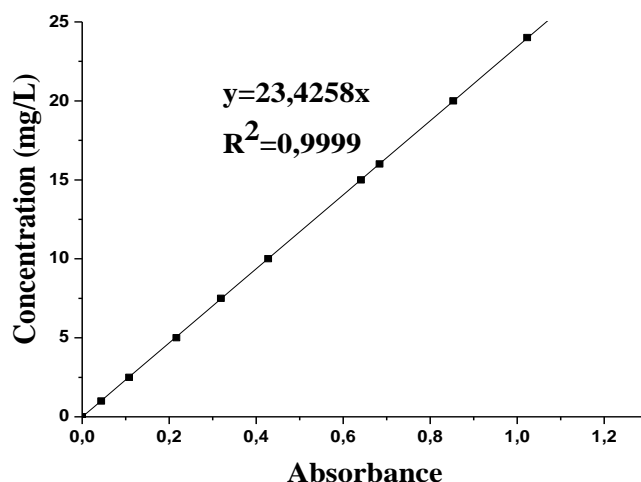


Figure II- 5 : Courbes d'étalonnages obtenues par spectrophotométrie UV-visible, pour le Carmin Indigo à différents ($\lambda_{\text{max}}=610 \text{ nm}$)

II-3-2 : Colorant cationique la Rhodamine B (RhB)

La RhB est un composé organique colorant (teinture) utilisée comme colorant traceur dans l'eau pour déterminer les volumes, débits et directions d'écoulement et de transport. Les colorants de Rhodamine sont fluorescents et sont ainsi facilement et à peu de frais détectables par des instruments appelés fluoro-mètre.

La solubilité de la RhB dans l'eau est de $\sim 50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Cependant la solubilité dans une solution aqueuse d'acide acétique à 30 % en volume est de $400 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Une eau du robinet chlorée décompose la RhB. Les plastiques absorbent la RhB de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre.

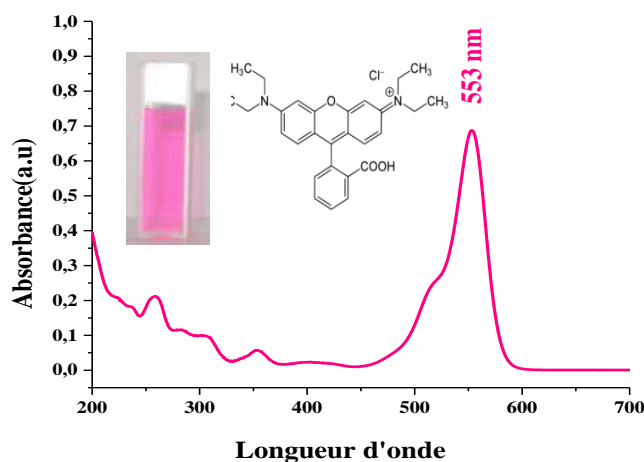


Figure II- 6 : Structure et spectre UV-vis de RhB à 4 mg/L

La figure II-6 illustre le spectre de RhB obtenu à pH égal à 4,44, elle montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 553 nm.

La courbe d'étalonnage pour la RhB à $\lambda_{\max}=553$ nm est présentée sur la Figure II-7.

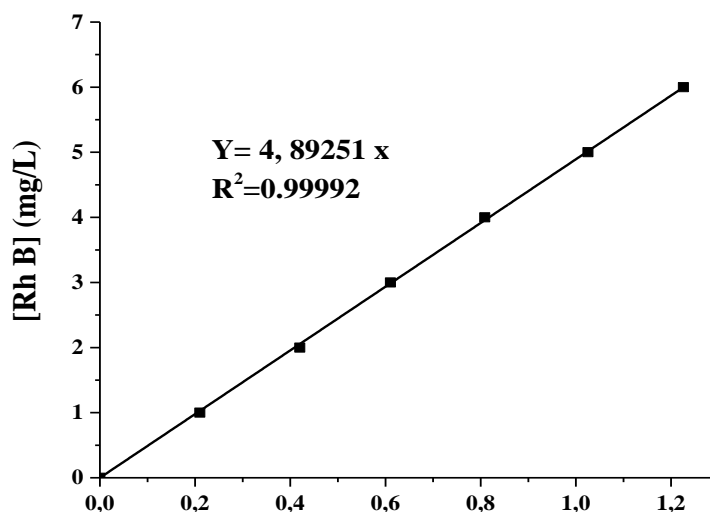


Figure II- 7: Etalonnage des solutions du colorant RhB par spectrophotométrie à $\lambda_{\max}=553$ nm.

La RhB en solution aqueuse est un diacide présent sous sa forme cationique à un pH < 3,2. Au-delà de ce pH, elle est sous forme zwitterionique et sa lactonisation peut avoir lieu en milieu basique (Figure II-8) [153].

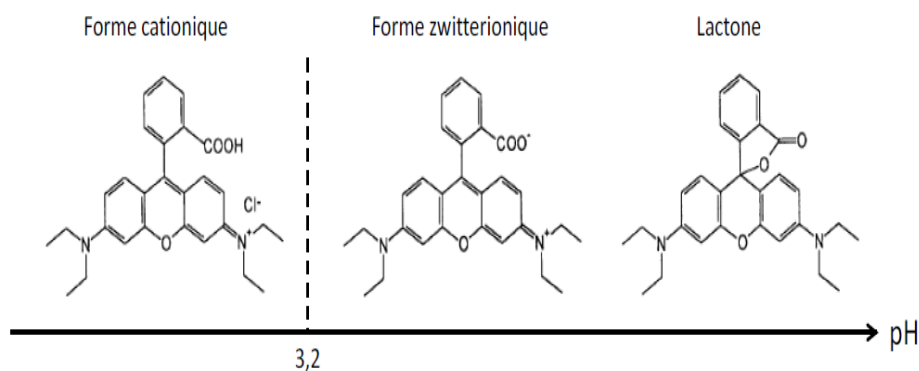


Figure II- 8 : Illustration des différentes formes de la RhB en solution aqueuse selon le pH [153].

Deux voies de dégradation photocatalytique de la RhB ont été mises en évidence en présence d'un photocatalyseur (Figure II-9) [154].

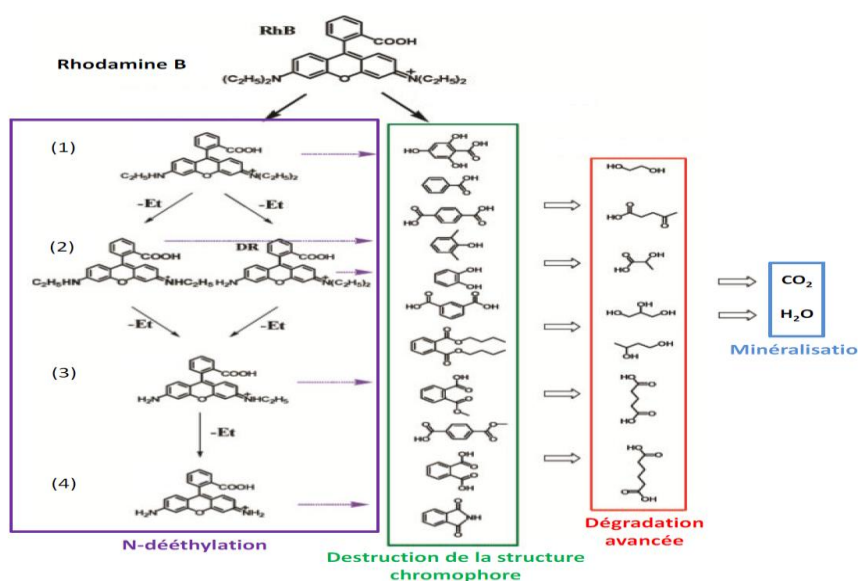


Figure II- 9 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la Rhodamine B[154]

La première consiste en la destruction de la structure conjuguée du chromophore et se traduit en spectroscopie UV-visible par une diminution du pic d'absorbance de la RhB à 555 nm (Figure II-9). La deuxième, qui peut se produire simultanément, a été mise en évidence par RMN¹H et consiste en une N dé-éthylation successive de la RhB [155]. Les espèces dé-éthylées n'ayant pas les mêmes longueurs d'onde maximale d'absorption (Tableau II-3), ce type de dégradation est identifiable en spectroscopie UV-visible par un décalage de la longueur d'onde du maximum d'absorbance de la solution (Figure II-10). Cependant les coefficients d'extinction molaires de ces espèces sont également différents, et les maximums d'absorbance ne sont pas directement comparables.

Tableau II- 3 : Représentation des longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces éthylées de la RhB. Les chiffres se rapportent aux molécules détaillées dans la figure II-9[154].

Molécule	Longueur d'onde d'absorbance (nm)	Coefficient d'extinction molaire (L. mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
Rhodamine B	555	11,5 10 ⁴
N,N,N' rhodamine (1)	539	5,5 10 ⁴
N,N' rhodamine (2)	522	7,2 10 ⁴
N rhodamine (3)	510	6,1 10 ⁴

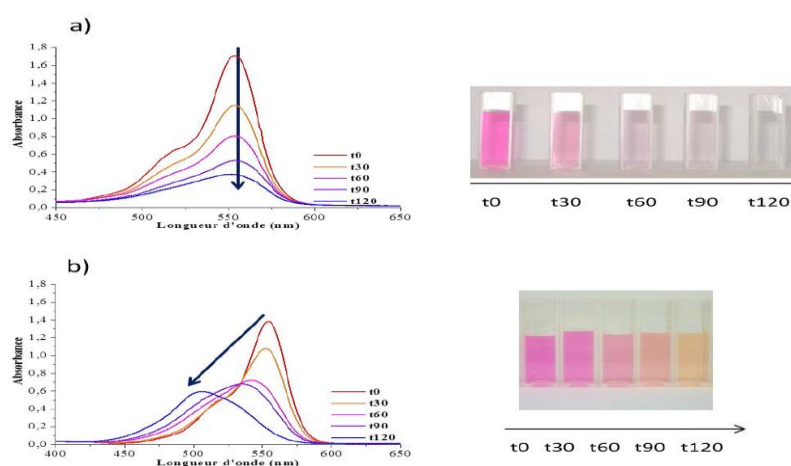


Figure II- 10 : Evolution de l'absorbance d'une solution de RhB sous irradiation visible, a) par destruction de la structure chromophore, b) en présence d'un processus de N-dé-éthylation. La flèche modélise l'évolution du maximum d'absorbance au cours du temps [71].

Wang et son équipe ont montré que la dégradation par N-dé-éthylation de la RhB a lieu sur TiO_2 lorsque la RhB est adsorbée par son groupement amine alors que la destruction de la structure conjuguée est observée lorsque l'adsorption est réalisée via le groupement carboxylate [93, 94]. Fu et al ont également remarqué que la N-dé-éthylation est la voie de dégradation préférentielle issue de la photosensibilisation [158]. Au cours de ce processus, courant pour les tests photocatalytiques sous lumière visible avec des colorants, la RhB absorbe une partie du rayonnement et atteint un état excité.

L'électron excité est alors injecté dans la bande de conduction du photocatalyseur et peut intervenir dans la dégradation des polluants.

II-3-3 : Toxicité et les dangers causés par les colorants

a) Eutrophisation

L'eutrophisation est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées) et les sédiments apportées par diverses activités humaines, qui augmentent la production d'algues et d'espèces (plantes) aquatiques.

Sous l'action des microorganismes sécrétés par les algues, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la

production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

b) Couleur, turbidité, odeur

L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

c) La persistance

Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [159]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique:

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

d) Bioaccumulation

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau. (Illustration du phénomène de bioaccumulation de pesticides.

e) Effet sur la santé

Certains colorants sont connus par leur potentiel d'induction au caractère mutagène et cancérigène en particulier les colorant azoïques.

Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes[159].

II-4 : Source d'irradiation

La source d'irradiation est assurée par une lampe en tungstène de 500 watts dont le spectre d'émission a été déterminé par un spectrophotomètre AvaSpec-2048 équipé par un monochromateur asymétrique Czerny-Turner couplé à détecteur CCD avec 2048 pixels à l'Institut de la Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon en France (IRCELyon). La distance entre la lampe et le détecteur était de 10 cm. Le spectrophotomètre est connecté à un diaphragme (FOA-Inline) par la fibre optique (FC-UV-400-2) pour réduire l'intensité du flux lumineux reçu par le détecteur. La mesure est acquise par le logiciel Ava-soft 7.0. Le maximum d'intensité d'irradiance mesurée est de $114.8 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ à 659,9 nm. La distribution spectrale de la lampe est présentée dans la Figure II-11.

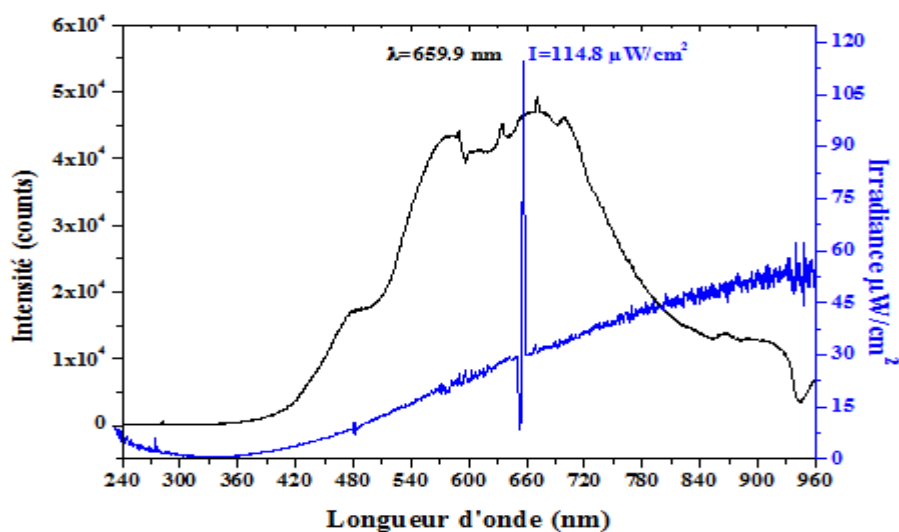


Figure II- 11 : Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM [148].

II-5 : Modélisation d'adsorption et de photodégradation de carmin indigo et RhB par les matériaux préparés

L'adsorption des colorants sur la surface d'un photocatalyseur, est un processus aussi important que le processus d'oxydation photocatalytique. En effet, l'adsorption du polluant sur le photocatalyseur est une étape préalable à sa dégradation, très importante pour le déroulement de la réaction photocatalytique. Selon certains auteurs ^[148-150], l'adsorption est au préalable indispensable à la photodégradation.

II-5-1 : Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption des colorants par les matériaux a été menée dans un bécher de 250 ml avec un rapport solide/solution de 1 g/L contenant une solution de 30 mg/L en Carmin Indigo à pH naturel 6,1 et une solution 40 mg/L en RhB pH initial 4,44. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'ombre, des volumes d'environ 6 ml sont prélevés, à des intervalles de temps réguliers (10 min) pendant 2 heures puis centrifugées. Les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageant sont analysées à 610 nm et 553 nm respectivement pour le carmin indigo et RhB à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis JASCO V-730.

II-5-2 : Modèles Cinétiques d'adsorption

Le processus d'adsorption est un transfert de masse de la phase liquide ou gaz à un solide. Ce transfert se fait en un temps généralement rapide sauf dans certains cas et ce à cause de la taille des molécules de soluté. La vitesse du transfert peut être exprimée par des modèles cinétiques.

La cinétique d'adsorption est en général du premier ou du second ordre. Le modèle cinétique du premier d'ordre connu par l'équation de Lagergren [163] est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. II- 8}$$

En intégrant l'équation V-2 entre les instants $t=0$ et $t=t$ on obtient l'équation II-9 :

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. II- 9}$$

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

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

$$\ln(1 - U(t)) = -k' t \quad \text{Eq. II- 10}$$

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

Le modèle cinétique du second ordre ou modèle de Ho et McKay ^[97,98] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. II-11}$$

Après intégration de l'équation V-5 on obtient une forme linéaire d'équation suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. II- 11}$$

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

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement, k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) le temps de contact.

II-5-3 : L'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel compris entre 6,1 et 6,5 pour le carmin et 4,44 pour la RhB dans des suspensions de rapport solide sur solution de 1 g/L en présence respectivement de BiOI-GW400 ou BiOI400 et S-PVP-GW ou S-PVP. La concentration en colorant carmin indigo et RhB varie respectivement entre 20 et 100 mg/L et entre 0 et 50 mg/L. Après un temps d'équilibre de 30 minutes à l'ombre, les suspensions sont séparées par centrifugations et les concentrations à l'équilibre dans les surnageant sont analysées à 610 nm et 553 nm respectivement pour carmin indigo et RhB à l'aide d'un

spectrophotomètre UV-vis JASCO V-730. Une courbe d'étalonnage est utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

II-5-4 : Modeles d'isotherme d'adsorption

L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante représente l'isotherme d'adsorption. Les modèles les plus couramment utilisés sont ceux de Freundlich et de Langmuir.

a) Modèle de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [166] le modèle repose sur trois hypothèses :

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

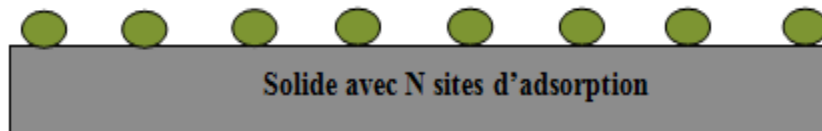


Figure II- 12 : Modèle d'adsorption en monocouche

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une mono couche (Figure II-12). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celle qui quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants $N(1-\theta)$, où N est le nombre total de sites, θ le taux de recouvrement et k_a la constante cinétique d'adsorption :

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

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbés $N\theta$, où k_d la constante cinétique de désorption :

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

A l'équilibre dynamique, la quantité adsorbée et désorbée sont égales et la combinaison des équations (1) et (2) conduit à l'isotherme de Langmuir :

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

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

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

N_a : représente adsorbé de gaz

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

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

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

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

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

La capacité d'adsorption et le coefficient d'isotherme b sont déterminés à partir du tracé de la forme linéaire du modèle selon l'équation :

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

Modèle de Freundlich

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

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

C_e : concentration la substance à l'équilibre.

K et n : constante à une température donnée.

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

$$\log \left(\frac{x}{m} \right) = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad \text{Eq. II-20}$$

II-5-5 : Cinétique de la photodégradation

Une étude préliminaire de photolyse a été effectuée pour vérifier la dégradation de colorant sous irradiation directe en absence de matériau. Cette étude a été réalisée dans un bécher de 250 mL avec 100 mL de solution de 5 mg/L en carmin indigo en absence de matériau à pH naturel 6,1 et à température ambiante de 27 °C et une solution de 10 mg/L en RhB en absence de matériaux à pH naturel de 4,44 à température ambiante de 20°C.

L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 17 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 5 ml sont effectués chaque 20 minute et analysés à 610 nm et 553 nm respectivement pour carmin indigo et RhB à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-730.

L'étude de la cinétique de la photodégradation de carmin indigo en présence de matériaux BiOI-GW400 et BiOI400 avec un rapport solide sur solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse à différente concentration en colorant comprise entre 20 et 100 mg/L et à un pH naturel compris entre 6,1 et 6,5 à température ambiante de 26°C.

L'étude de la cinétique de la photodégradation de RhB en présence de matériaux S-PVP-GW et S-PVP avec un rapport solide sur solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse à différentes concentrations en colorant comprise entre 18 et 50 mg/L et à un pH naturel de 4,44 et à température ambiante de 20°C.

Des prélèvements sont effectués à différents temps de contact. Les solutions sont séparées par centrifugation à 3500 tr/min et les surnageant sont analysés à 610 nm et 553 nm respectivement pour carmin indigo et RhB à l'aide d'un spectrophotomètre JASCO V-730.

II-5-6 : Identification des espèces responsables à la photodégradation de carmin indigo par BiOI-GW400

Les radicaux superoxydes, HO[•], les trous et les électrons photogénérés sont des espèces actives qui contribuent d'une manière mutuelle ou individuelle dans la dégradation photocatalytique des polluants organiques. L'ajout des scavengers (inhibiteurs d'espèces actives) a été proposé pour identifier les espèces actives responsables de la dégradation [135-137].

Chapitre III : Résultats et Discussions

III-1 : Synthèses et sélections des matériaux

Tout d'abord au début de notre travail de thèse, nous avons commencé par la préparation de BiOI seul avec et sans la laine de verre (GW) dans un solvant organique le diéthylène glycol (DEG). Différents paramètres ont été variés comme la masse de la laine de verre et la température de calcination. En effet, seul le BiOI qui a donné de très bons résultats dans la dégradation photocatalytique d'un colorant anionique (le carmin indigo) en comparaison avec le TiO₂-P25 et d'autres matériaux sous la lumière visible.

Cependant, le BiOI seul avec la laine de verre (100 mg) préparé par le DEG et calciné à 400 °C a montré une efficacité photocatalytique vis-à-vis de carmin indigo. Par contre, le colorant cationique la RhB, le BiOI a présenté une efficacité médiocre sous la lumière visible.

A la recherche d'une efficacité meilleure par rapport aux matériaux dans la littérature, nous avons eu l'idée de préparer un matériau composé de BiOI et BiOBr avec des proportions variées avec et sans la laine de verre. Trois voies de synthèse ont été choisies (Hydrothermale, Solvothermale et céramique). Pour la méthode solvothermale, le polyvinylepyrrolidone (PVP), un agent structurant, a été ajouté en variant sa masse pour prévoir son effet sur l'efficacité du composite préparé en présence et en absence de la laine de verre (GW). Nous avons remarqués ainsi, en présence de GW, des modifications des paramètres de textures et la composition du photocatalyseur. L'efficacité des matériaux obtenus a été évaluée dans la photodégradation de carmin indigo et de la RhB.

Dans ce chapitre, sont présentés tout d'abord les résultats de l'étude comparative entre les matériaux préparés dans la dégradation de carmin indigo sous l'irradiation visible. Le matériau le plus performant est celui qui est supporté sur GW calciné à 400°C nommé : BiOI-GW400.

Ensuite l'étude comparative des matériaux préparés dans la dégradation de RhB sous l'irradiation visible a été réalisée. L'effet de GW et l'agent structurant PVP ont été largement étudiés en ce qui concerne le rapport molaire de Bi/(Br+I)=1 et la variation de la fraction molaire de Br : x_{Br} ($x_{Br} = n_{Br}/(n_{Br} + n_I)$). Les matériaux présentant les meilleures

performances ayant la fraction molaire optimale de Br et I, sont respectivement: $x_{Br}= 0,75$ et $x_{Br}= 0,25$ comme cela est souvent indiqué dans la littérature [163, 164], cette composition donne ici aussi les meilleurs résultats dans la photodécoloration de la solution de « RhB » et « C.I ». Le matériau le plus performant soit celui qui est supporté sur GW nommé : S-PVP-GW ($m_{GW}=100$ mg et $m_{PVP}=150$ mg).

Tout abord le matériau BiOI-GW400 ($m_{GW}=100$ mg) a été appliqué dans l'adsorption et la dégradation de carmin indigo(C.I) par photocatalyse hétérogène sous lampe visible en comparaison avec celui non supporté et calciné à 400°C (BiOI400). Ensuite S-PVP-GW avec ($m_{GW}=100$ mg et $m_{PVP}=150$ mg) a été également appliqué dans l'adsorption et l'étude de la photocatalyse hétérogène de RhB sous lampe visible en comparaison avec celui non supporté. Dans ce rapport, nous également procédé à l'identification des espèces photo-actives et la stabilité des photocatalyseurs sous lumières visibles.

III-2 : Caractérisations des Matériaux Préparés

III-2-1 : Analyse par DRX

Pour nos études focalisées sur l'Oxyiodure de bismuth, la diffraction des rayons X est très utile puisque la structure cristalline de BiOI peut ainsi être identifiée. En outre, le pic du plan (102) du diffractogramme de matériau BiOI soit le plus intense que celui du pic en position (110) selon la fiche (JCPDS 00-10-0445) de la base de donnée.

Les diffractogrammes normalisés de STP (Figure III-1) des matériaux préparés indiquent la présence de plusieurs phases cristallines dans les conditions expérimentales (en utilisant l'autoclave mis à l'étuve à 160°C/24h). On constate que l'ajout de GW n'a pas modifié de manière significative ni la cristallinité ni l'intensité des pics dans le cas de matériaux préparés non calcinés.

A partir des diffractogrammes des matériaux avec ou sans GW calcinés à 400°C, nous avons remarqués que tous les pics des planches ont été légèrement décalés vers les petits angles, dû probablement aux dilatations des plans vu que les paramètres de mailles ont été calculés et comparés avec les matériaux avec ou sans GW non calcinés.

Le réseau cristallin des matériaux est un réseau de forme quadratique ($a = b, a \neq c, \alpha = \beta = \gamma$). Les paramètres de mailles (a, b, c) ont été calculés (tableau III-1) en utilisant l'équation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}}$$

Ou :

d_{hkl} : distance inter-réticulaire entre deux plans

hkl : indices de Miller des plans cristallins

Le tableau III-1 présente les valeurs des paramètres de mailles des matériaux préparés non calcinés et calcinés à 400°C ainsi supporté et non supporté sur GW.

Tableau III- 1 : présente les paramètres de mailles des matériaux préparés

Matériaux	a (Å)	b (Å)	c (Å)
BiOINC	3,98	3,98	9,17
BiOI-GWNC	3,99	3,99	9,17
BiOI400	4,030	4,030	9,85
BiOI-GW400	4,026	4,026	9,79

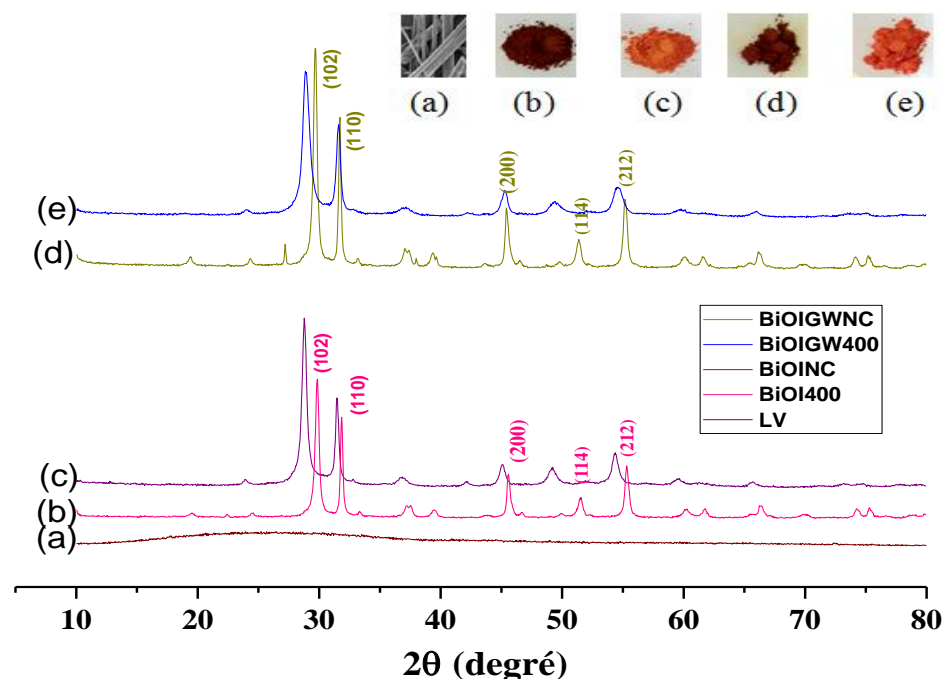


Figure III- 1 : Diffractogrammes des matériaux préparés avec et sans GW, non calciné (NC) et calciné à 400°C/1h.

L'optimisation de l'efficacité photocatalytique des matériaux hétéro-composites préparés du mélange BiOBr et BiOI a été réalisée, d'une part, par la synthèse hydrothermale et solvothermale, et d'autre part, par l'étude de l'effet de rapport molaire Br/I, masse de GW et masse de PVP ajoutée lors de synthèse des matériaux synthétisé par STP.

Notre travail est focalisé sur l'oxyhalogénure de bismuth, la diffraction des rayons X est très utile puisque les structures cristallines de BiOI et BiOBr peuvent ainsi être identifiées.

a) L'analyse par DRX des matériaux préparés par HTP et STP:

Les diffractogrammes normalisés de HTP (Figure III-2-(A)) et STP (Figure III-2-(B)) des matériaux préparés indiquent la présence de plusieurs phases cristallines dans les conditions expérimentales (en utilisant l'autoclave mis à l'étuve à 160°C/24h). On constate que l'ajout de GW n'a pas modifié de manière significative ni la cristallinité ni l'intensité des pics dans le cas de matériaux préparés par HTP et STP.

L'ajout de PVP n'a pas donné un effet dans les matériaux préparés par HTP. En effet, le pic en position (001) est le plus intense pour les matériaux préparés avec ou sans PVP. En outre, sur les diffractogrammes des matériaux H-PVP-GW et H-PVP préparés par voie hydrothermale, il en ressort l'absence des pics qui correspondent à la phase de BiOI, ceci est probablement dû à la solubilité de l'iodure en milieu aqueux en comparaison avec le bromure.

Dans la comparaison entre les deux voies de synthèse, il est à noter que les pics des matériaux préparés par le procédé HTP sont plus étroits que ceux des matériaux synthétisé par STP ce qui se traduit par la taille des cristallites plus petites pour les matériaux de STP que pour ceux de HTP. Les mêmes observations ont été rapportées par les auteurs X. Shi et al. [137], Wang et al. [171] puis Mahmmodi et al. [172].

Cependant, en comparant entre la méthode solvothermale et hydrothermale, l'ajout de PVP a un effet sur la structure cristalline des matériaux préparés par STP. En effet, le PVP agit comme un agent dirigeant la structure selon le plan en position (110) en comparaison avec les matériaux préparés par STP sans PVP. En outre, le pic du plan (102) du diffractogramme de matériau S-BiOBr présente même intensité que celui du pic en position (110) selon la base de donnée (JCPDS 73-2061).

Quant à l'ajout de PVP dans la synthèse de S-PVP-GW présente un pic en position (110) ayant la même intensité que celui de S-BiOBr similaire à ceux reporté par Yang et al. [173].

Cependant, la présence des fibres de GW déposé sous forme d'agrégat de cristaux sur le semi-conducteur préparé par STP augmente la surface spécifique en comparaison avec celui sans GW.

Par ailleurs, dans les diffractogrammes des matériaux préparés uniquement par STP, on constate des pics de faibles intensités attribués à la phase α - Bi_2O_3 suivant la base de donnée (JCPDS 41-1449). Selon plusieurs travaux publiés, on constate que la présence de Bi_2O_3 a été identifié dans les synthèses par voie solvothermale de BiOX (X :Br, I) [132–136].

Finalement, on constate que les pics des diffractogrammes des matériaux S-PVP-GW et S-PVP n'ont pas été déplacés en comparaison avec ceux des matériaux S-BiOBr et S-BiOI séparément, ce qui peut suggérer qu'il y a un mélange de trois phases plutôt qu'une solution solide de l'oxyde de bismuth avec les deux halogénures de bismuth : BiOBr et BiOI.

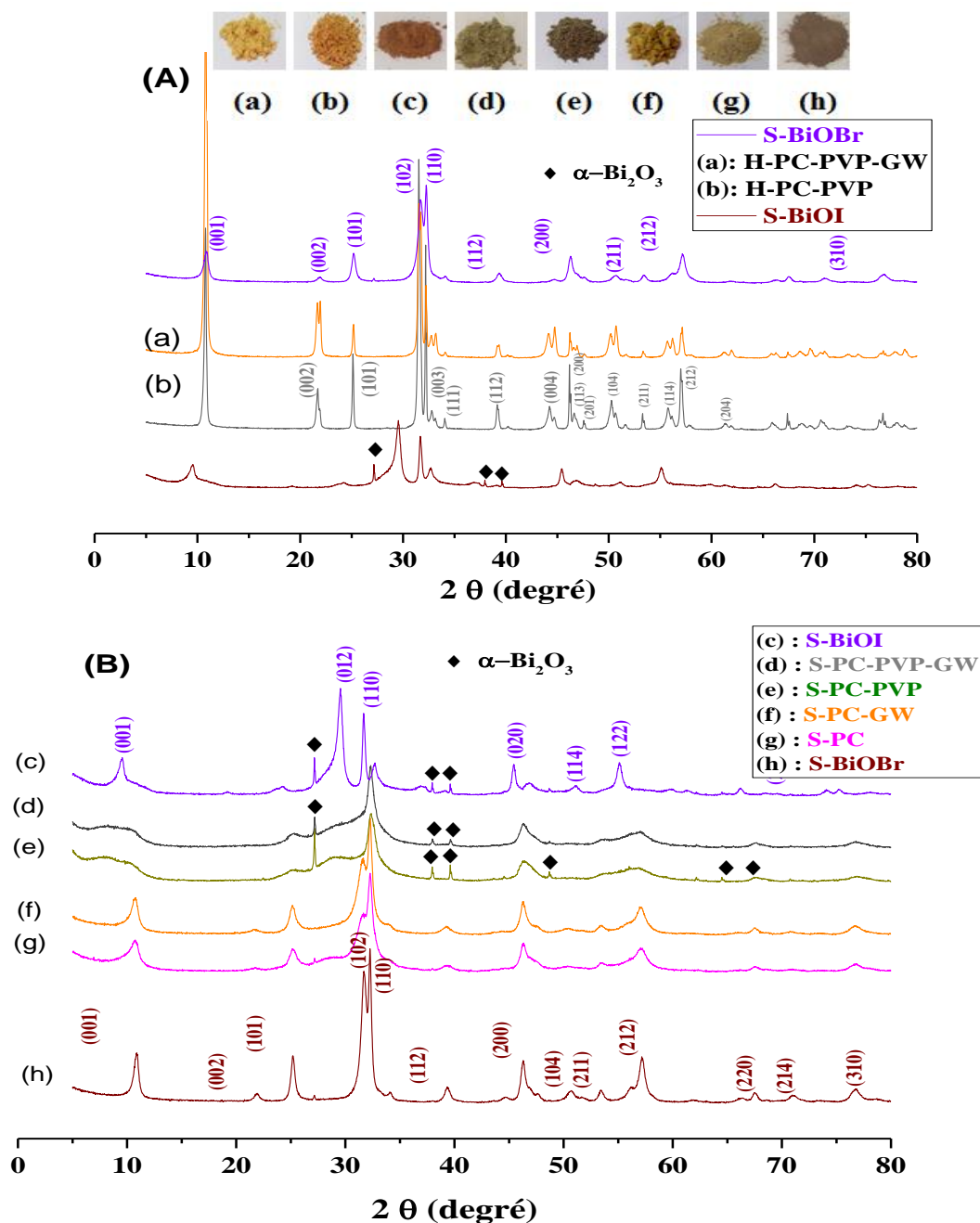


Figure III- 2 : Diffractogrammes des matériaux préparés : (A) avec et sans GW préparés par méthode hydrothermale en présence de PVP et GW (B) avec et sans GW ; avec et sans PVP ; BiOBr ; BiOI préparés par méthode solvothermale

b) Diffractogramme des matériaux préparés à différent rapport molaire Br/I:

Dans les diffractogrammes de figure III-3 des matériaux de S-PVP-GW préparés par STP à différents rapports molaire : (3 :1), (2 :2) et (1 :3), on constate que les pics n’ont pas été déplacés ni changé d’intensité. On peut suggérer que les matériaux préparés à différents rapport forment un mélange de trois phases $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-BiOBr-BiOI}$.

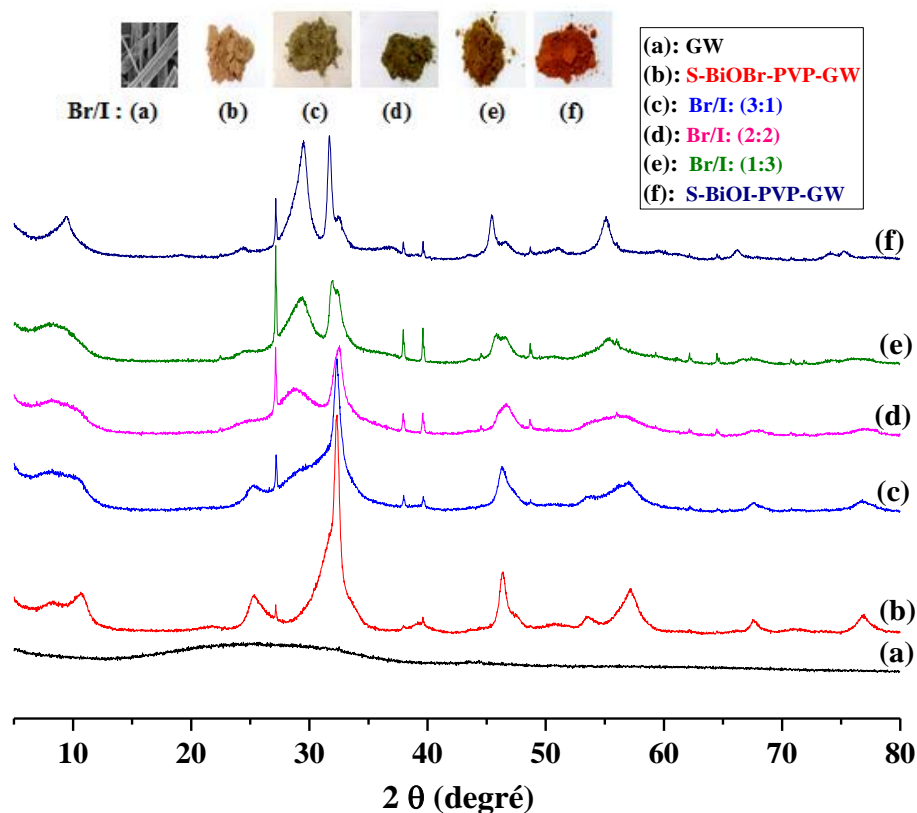


Figure III- 3 : Diffractogrammes et images en poudre : GW, des matériaux préparés : S-BiOI-PVP-GW, S-BiOBr-PVP-GW et à différents rapport molaire de Br/I : (1 :3)-(2 :2)-(3 :1).

c) Diffractogramme des matériaux préparés à différents % wt de GW:

La figure III-4 illustre les diffractogrammes de S-PVP-GW à différents %wt de GW, en fixant le pourcentage massique de PVP à 5 % wt avec un rapport molaire Br/I (3 :1). On constate que les pics n'ont pas été déplacés ni changés d'intensité. Par ailleurs, les pics de faibles intensités attribués à la phase α -Bi₂O₃ suivant la base de données (JCPDS 41-1449) apparaissent sur les diffractogrammes de S-PVP et de matériau synthétisé à 3% wt de GW.

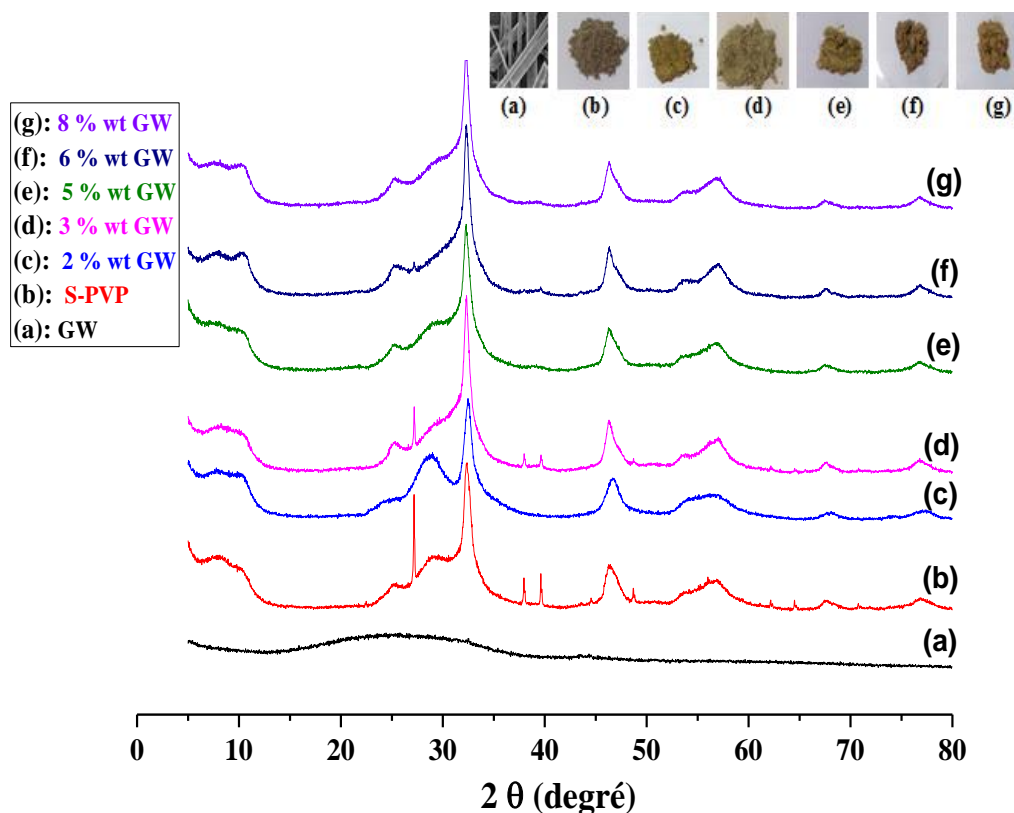


Figure III- 4 : Diffractogrammes de GW, S-PVP et différents % massiques de GW (%wt: 2, 3, 5, 6, 8%) ajoutés lors la synthèse de composite S-PVP-GW.

d) Diffractogramme des matériaux préparés à différent %wt de PVP :

La figure III-5 représente les diffractogrammes de S-PVP-GW avec: 3% wt et Br/I(3 :1) et en variant le % wt de PVP ajoutés lors des synthèses des matériaux par STP. On constate d'une part que les pics n'ont pas été déplacés ni changé d'intensité en particulier le pic le plus intense, et d'autre part, l'ajout de PVP dans l'ordre croissant élargit les pics des diffractogrammes des matériaux préparés.

Par ailleurs, la présence des pics α - Bi_2O_3 suivant la base de données (JCPDS 41-1449) a été identifiée uniquement sur les diffractogrammes de matériau S-PVP-GW synthétisé à 5 et 6 % wt de PVP ce qui explique que ces deux matériaux forment un mélange de trois phases (α - Bi_2O_3 -BiOBr-BiOI).

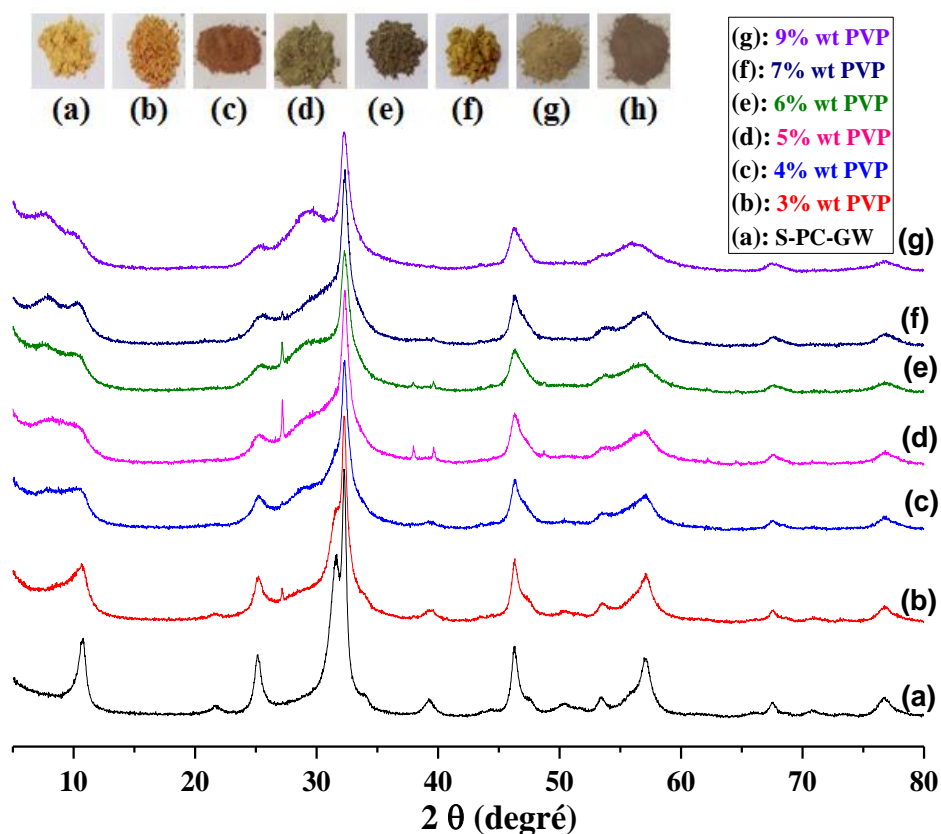


Figure III- 5 : Diffractogrammes de S-PVP-GW à différents % massiques (%wt) de PVP : 3, 4, 5, 6, 7, 9 % ajoutés lors la synthèse des composites

III-2-2 : Par IRTF

Les échantillons ont été préparés sur des pastilles de KBr (99,5% de KBr et 0,5% de matériau) séchés au préalable pendant une nuit. Les spectres d'Infrarouge sont présentés dans la figure III-6.

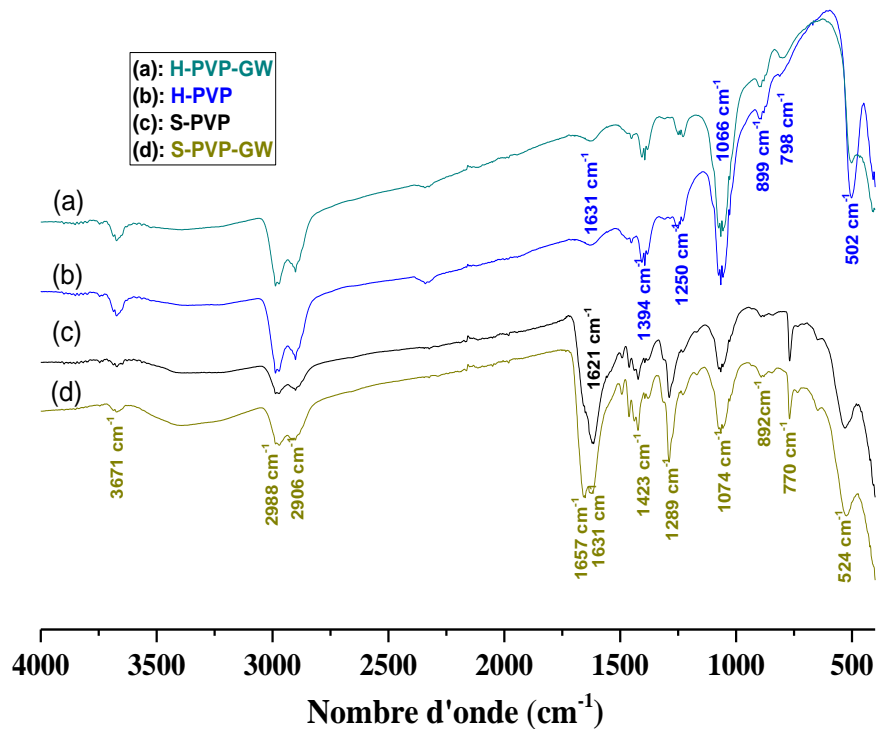


Figure III- 6 : Spectres d’IRTF de S-PV et H-PVP supporté et non supporté sur GW préparés.

L’examen des spectres d’IRTF de la figure III-6 indique :

Sur les spectres des matériaux S-PVP,S-PVP-GW, H-PVP et H-PVP-GW , une petite bande centrés à 3671 appartenant aux vibrations d’élongation de la liaison O-H du groupe hydroxyle de la surface de matériau et des molécules d’eau adsorbées à sa surface.

Deux faible bandes distinctes centrés à 2988 et 2906 cm^{-1} représente les bandes de vibrations de valence C-H de la matière organique de polymère PVP.

Une bande à 1657 et 1631 cm^{-1} intense sur le spectre du matériau S-PVP-GW et 1621 cm^{-1} sur le matériau S-PVP relative aux vibrations des liaisons H-OH des molécules d’eau et la liaison de C=O de la matière organique de PVP. Ces bandes devient moins intense sur le spectre du matériau H-PVP et H-PVP-GW.

Une bande à 1423 cm^{-1} sur le spectre de matériau S-PVP-GW et S-PVP, et 1394 cm^{-1} sur le spectre des matériaux de H-PVP-GW et H-PVP, sont attribuées aux vibrations des déformations de C-H de la matière organique du polymre PVP.

deux bandes à 1289 cm^{-1} et 1074 cm^{-1} sur les matériaux S-PVPGW et S-PVP et à 1250 cm^{-1} et 1066 cm^{-1} sur H-PVP-GW et H-PVP caractérisent la bande de valence C-N [178] de la matière organique PVP .

Deux bandes distinctes centrées à, 770 cm^{-1} et 892 cm^{-1} sur les spectres de S-PVP-GW et S-PVP et 899 cm^{-1} sur les spectres de H-PVP-GW et H-PVP sont attribuées aux vibrations des élongations de la liaison C-H de la matière organique PVP.

III-2-3 : Par Spectroscopie UV-vis réflectance diffuse (UV-Vis DRS)

Les résultats de l'analyse sont présentés dans le graphe de la figure III-7-a. Sur la base de travaux antérieurs de différents auteurs, il a été conclu que la transition électronique est indirecte pour BiOI [68,103,110,111]. Ainsi, le tracé de la fonction K-M modifiée $(F(R)h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (figure III-7-b) a permis de déterminer l'énergie de la bande interdite des matériaux préparés par extrapolation de la partie linéaire de chaque courbe, les valeurs de l'axe des x correspondant à l'énergie de la bande interdite étant présentées dans le tableau III-2.

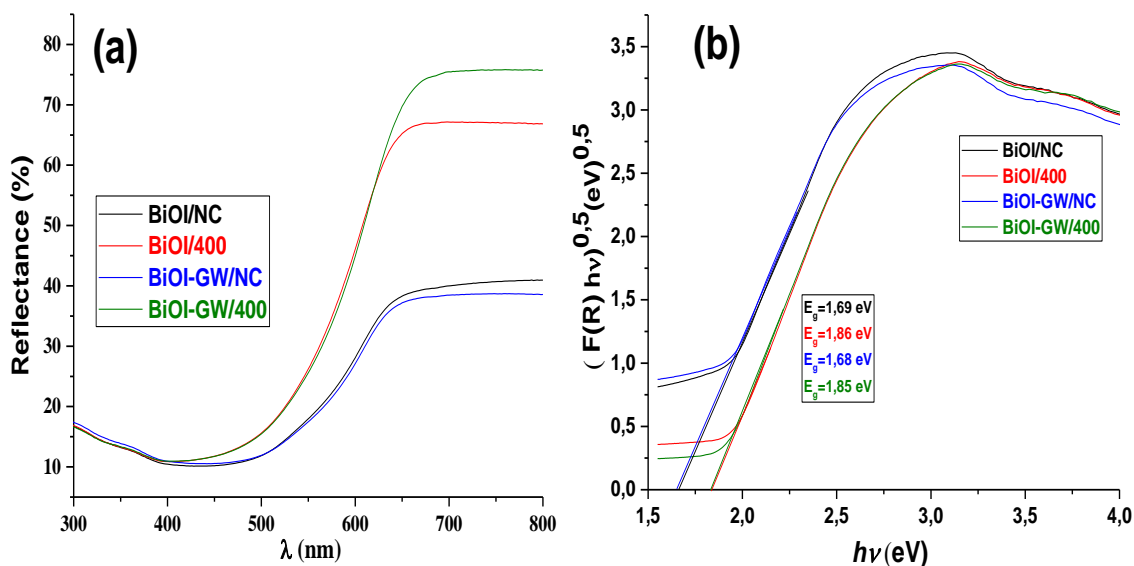


Figure III- 7 : (a) Spectroscopie UV-vis par Réflectance Diffuse (UV-vis DRS), (b) Racine carré de Kubelka-Munk en fonction $h\nu$ des matériaux préparés

Il apparaît que les valeurs les plus basses de l'énergie de la bande interdite (1,68 et 1,69 eV) respectivement sont obtenues avec les matériaux préparés non calciné avec ou sans présence de GW. En effet, le traitement thermique résulte une augmentation de l'énergie de la bande interdite pour les matériaux préparés avec ou sans GW par voie STP (1,85 et 1,86 eV) respectivement. On peut expliquer l'augmentation de l'énergie de gap après le traitement thermique des matériaux a eu une relation avec la taille cristallite (D_c) en utilisant l'équation de Scherrer Debye :

$$D_c = \frac{k \lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Eq. III- 1}$$

D'où :

D_c : diamètre moyen de la taille cristallite (nm)

λ : longueur d'onde de la radiation (nm)

K : constante de Scherrer $0,87 < k < 1$

β : largeur à mi-hauteur du pic diffracté à 2θ

Les résultats présentés dans le tableau III-2 montrent les énergies de gaps et les diamètres moyens de la cristallite 75 nm pour BiOINC et BiOI-GWNC et 40 et 42 nm pour respectivement BiOI400 et BiOI-GW400. Cette différence peut être expliquée par le fait que le traitement thermique des matériaux préparés a réduit leur taille cristallite et donc augmenté leur énergie de gap selon la fonction :

$$E_g \sim \frac{1}{D_c} \quad \text{Eq. III- 2}$$

Tableau III- 2: présente les énergies de gap et diamètres moyens des cristallites des matériaux préparés

Matériaux	E_g (eV)	D_c (nm)
BiOINC	1,68	75
BiOI-GWNC	1,69	75
BiOI400	1,85	40
BiOI-GW400	1,86	42

Les résultats de l'analyse UV-vis DRS de H-PVP-GW, H-PVP, S-PVP-GW et S-PVP sont présentés dans le graphe de la figure III-8-a. Sur la base de travaux antérieurs de différents auteurs, il a été conclu que la transition électronique est indirecte pour BiOI, BiOBr et Bi_2O_3 [68, 103, 110, 111]. Ainsi, le tracé de la fonction K-M modifiée $(F(R)h\nu)^{1/2}$ en fonction de $h\nu$ (figure III-8-b) a permis de déterminer l'énergie de la bande interdite des matériaux préparés par extrapolation de la partie linéaire de chaque courbe, les valeurs de l'axe des x correspondant à l'énergie de la bande interdite étant présentées dans le tableau III-3.

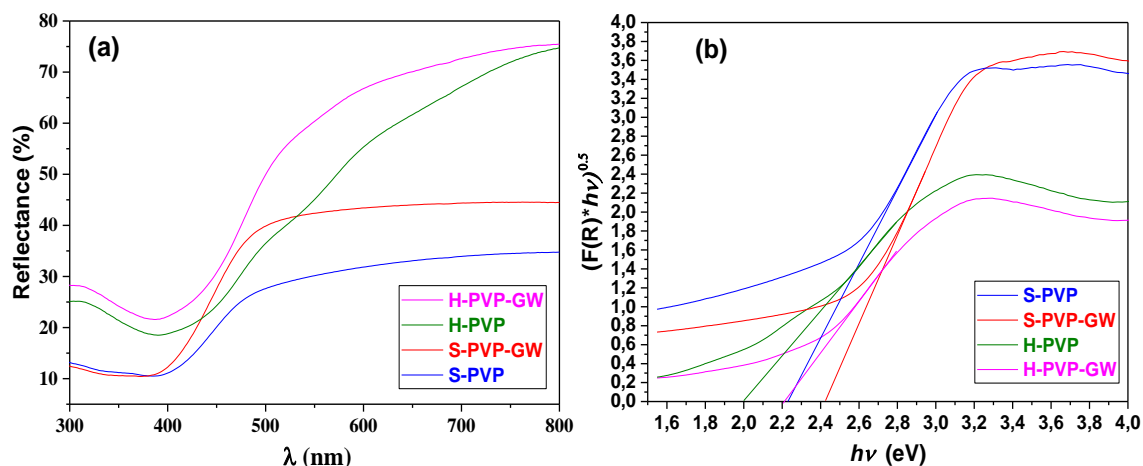


Figure III- 8 : (a) Spectroscopie UV-vis par Réflectance Diffuse (UV-vis DRS), (b) Racine carré de Kubelka-Munk en fonction $h\nu$ des matériaux préparés

Il apparaît que les valeurs les plus basses de l'énergie de la bande interdite (2,00 et 2,21 eV) sont obtenues avec les matériaux préparés par HTP. En outre, la présence de GW lors de la synthèse de matériaux résulte une augmentation de l'énergie de la bande interdite pour les matériaux préparés par les deux voies HTP et STP respectivement (2,23 et 2,43 eV).

On peut expliquer les faibles valeurs de l'énergie de gap des matériaux préparés par HTP qui sont inversement proportionnelles avec leurs tailles cristallites (D_c) (calculé à partir de l'équation (Eq. III-1) de Scherrer Debye). Le tableau III- 3 présente les valeurs des diamètres moyens des cristallites : 19 et 27 nm pour S-PVP et S-PVP-GW, et 238 et 110 nm pour H-PVP et H-PVP-GW. On constate que les valeurs des tailles des particules correspondants aux matériaux synthétisés pas HTP sont plus grandes de façon remarquables par rapport à celles des matériaux par STP. On constate également que les matériaux préparés par STP montrent des particules de petites tailles. La taille des particules régit le temps de parcours des charges et assurent leur mobilité dans le matériau. Plus celui-ci est court, plus la probabilité de recombinaison diminue. Ce qui peut expliquer probablement la performance photocatalytique des matériaux synthétisés par STP.

Tableau III- 3: présente les énergies de gap et diamètres moyens des cristallites des matériaux préparés

Matériaux	E_g	D_c (nm)
S-PVP	2,23	19
S-PVP-GW	2,43	27
H-PVP	2,00	238
H-PVP-GW	2,21	110

III-2-4 : Par mesure de la texture

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons sont présentées sous forme de graphes dans les figures de III-9 et les valeurs des surfaces S_{BET} (calculées par le logiciel de l'appareil) dans le tableau III-3.

Les surfaces spécifiques (S_{BET} , S_{Ext}) des matériaux préparés ont été déterminées par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de di-azote (N_2) à 77 K (tableau III-3).

La distribution de la taille des pores (Diamètre et volume total des pores) a été calculée à partir de la branche de désorption en utilisant la méthode de BJH. Les résultats de la distribution de la taille des pores sont regroupés dans le tableau III-3.

Les graphes d'isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77 K sont similaires pour tous les échantillons, montrant un modèle de type IV avec des boucles d'hystérésis faibles de type H3 (figures de III-9).

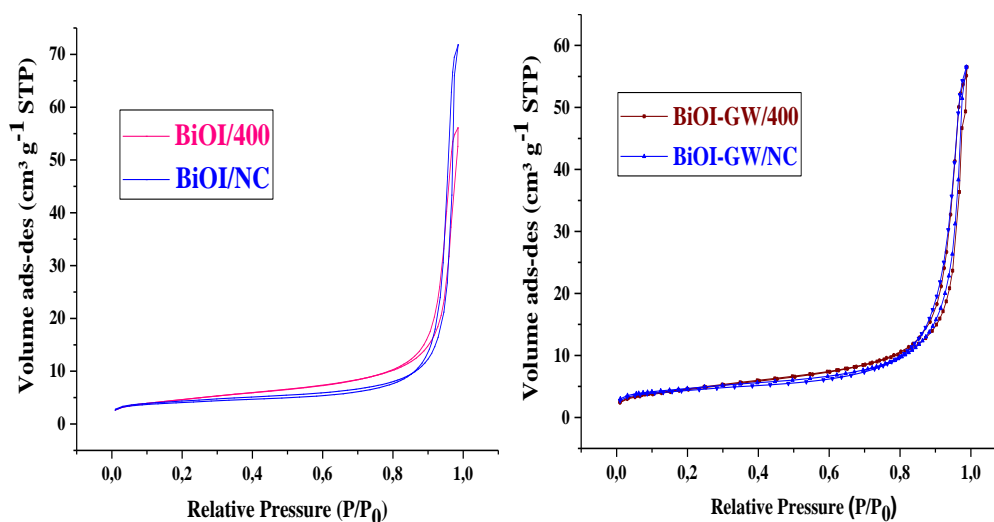


Figure III- 9 : Isotherme d'Adsorption-Désorption de N_2 à 77 K par le composite BiOI/NC, BiOI/400, BiOI-GW/NC et BiOI-GW/400 synthétisé par voie solvothermale

Le matériau synthétisé par STP non calciné en présence de GW (BiOI-GW/NC) a réduit légèrement leurs surfaces spécifiques ainsi la taille de son diamètre moyen des pores en comparaison avec le matériau sans GW (BiOI/NC) (tableau III-3). Le traitement thermique des matériaux synthétisés à 400°C avec ou sans GW a fait élargir leurs diamètres moyens des pores. On constate que la taille des volumes des pores des matériaux préparés est très faible et l'ajout de GW et la calcination n'a pas donné un effet sur la taille des volumes des pores.

Tableau III- 4 : Propriétés texturales par adsorption-désorption de N₂ à 77K des matériaux supporté et non supporté sur GW et calciné et non calciné à 400°C synthétisés par voie solvothermale préparés.

Materials	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext} (m ² /g)	D (nm)	V _T (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	E _g (eV)
BiOI/NC	16,93	13,39	27,08	0,006	0,004	1,68
BiOI/400	14,39	11,18	38,22	0,005	0,003	1,69
BiOI-GW /NC	14,83	11,45	24,95	0,005	0,004	1,85
BiOI-GW/400	13,22	10,72	28,24	0,005	0,003	1,86

Dans notre travail, le composite ternaire a été préparé par voie de synthèse hydrothermale et solvothermale en utilisant un autoclave à 160°C pendant 24 heures.

Dans notre étude, nous avons choisi d'ajouter lors de synthèse des matériaux : le PVP comme un agent structurant et la laine de verre (GW) comme support optiquement inactif pour augmenter la surface spécifique, afin d'améliorer l'efficacité photocatalytique.

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons sont présentées sous forme de graphes dans les tracés de la figure de III-10 et les valeurs des surfaces S_{BET} (calculées par le logiciel de l'appareil) dans le tableau III-4.

Les surfaces spécifiques (S_{BET}, S_{Ext}) des matériaux préparés ont été déterminées par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de di-azote (N₂) à 77 K (tableau III-4).

La distribution de la taille des pores (Diamètre et volume total des pores) a été calculée à partir de la branche de désorption en utilisant la méthode de BJH. Les résultats de la distribution de la taille des pores sont regroupés dans le tableau III-4.

Les graphes d'isothermes d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K sont similaires pour tous les échantillons, montrant un modèle de type IV avec des boucles d'hystérésis de type H3 (figure de III-10). Il existe une légère différence entre les matériaux synthétisé par méthodes hydrothermale (HTP) et solvothermale (STP), les boucles d'hystérésis sont plus faibles dans le cas des matériaux préparés par HTP, ce qui indique probablement une macroporosité des deux matériaux. Contrairement aux matériaux synthétisés par voie solvothermale, la boucle d'hystérésis est plus ouverte, probablement en raison des propriétés méso-poreuses des deux matériaux, une observation similaire a été rapportée par Bi et al. [180].

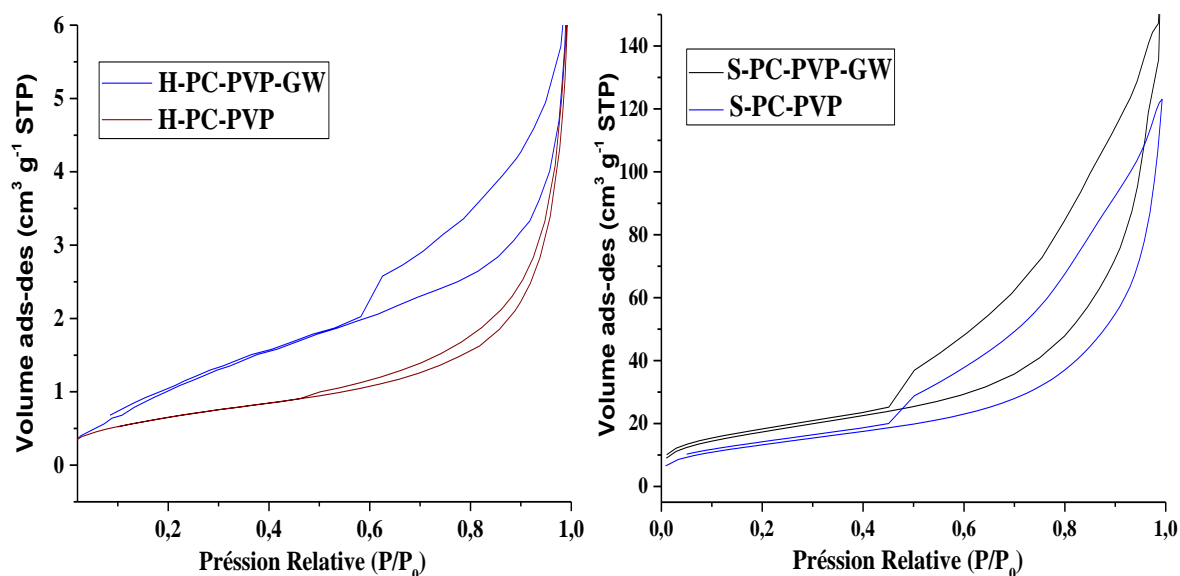


Figure III- 10 : Isotherme d'Adsorption-Désorption de N₂ à 77 K par les composites supportés et non supportés par GW synthétisé par voie hydrothermal et solvothermale

En règle générale, les matériaux synthétisés par STP ont des surfaces spécifiques plus élevées que ceux préparés par HTP. Le PC préparé par méthodes solvothermale en présence de PVP sans GW (S-PVP) présente une surface spécifique de $48,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'ajout de GW a un effet assez important, augmentant la surface jusqu'à $63,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (S-PVP-GW) (tableau III-4). En revanche, le diamètre moyen et le volume des pores du S-PVP sont beaucoup plus importants que ceux du S-PVP-GW. Ainsi, pour les matériaux préparés par le procédé solvothermale, l'ajout de GW a entraîné une amélioration de 35% de la surface spécifique par rapport au matériau sans laine de verre. La même remarque a été faite par Benyamina et al. lors de l'utilisation de GW dans la synthèse de photocatalyseur Bi₂O₃-ZnO [135].

Tableau III- 5 : Propriétés texturales des composites supporté et non supporté sur GW synthétisés par voie solvothermal et hydrothermal préparé par adsorption-désorption de N₂ à 77K

Matériaux	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext} (m ² /g)	D (nm)	V _T (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	E _g (eV)
H-PVP-GW	5,06	5,21	7,66	0,001	0,001	2,21
H-PVP	2,45	2,10	12,71	0,001	0,001	2,00
S--PVP-GW	63,45	59,78	8,30	0,023	0,022	2,43
S-PVP	48,08	47,54	16,07	0,177	0,177	2,23
S-GW	9,76	3,58	7,35	0,004	0,001	2,20
S- PC	35,35	32,00	12,00	0,012	0,011	2,10
S-BiOBr-PVP-GW	55,13	54,62	16,33	0,216	0,216	2,64
S-BiOI-PVP-GW	19,27	19,0	14,41	0,042	0,038	1,93
S-BiOBr	7,41	3,98	10,38	0,003	0,001	2,20
S-BiOI	48,18	48,93	22,3	0,019	0,019	1,78

a) Effet de rapport molaire Br/I sur les propriétés texturales:

Le **tableau III-5** représente les propriétés texturales de S-PVP-GW à différent rapport molaire de Br/I : (3:1) = 75% Br, (2:2) = 50% Br et (1:3) = 25% en présence de 5%wt de PVP et 3%wt de GW ajouté lors de synthèse des matériaux. On constate que la surface spécifique augment jusqu'à 63,45 m² g⁻¹ en augmentant le % molaire de Br. Cependant, le diamètre moyen et volumes des pores des matériaux préparés à différents rapports molaire sont presque similaires. En revanche, les valeurs des diamètres moyens et volumes des pores de S-BiOI-PVP-GW et S-BiOBr-PVP-GW sont largement supérieures à d'autres matériaux préparés à différents rapports Br/I.

Tableau III- 6 : Propriétés texturales par adsorption-désorption de N₂ à 77K de composite S-PVP-GW à différent rapport molaire Br/I : (3:1), (2:2), (1:3).

Materials	KBr (mol)	KI (mol)	S _{BET} (m ² /g)	S _{Ext} (m ² /g)	D (nm)	V _T (cm ³ /g)	V _{meso} (cm ³ /g)	E _g (eV)
S-BiOI-PVP-GW	0	5	19,27	19,00	14,81	0,038	0,038	1,93
S-PVP-GW (1:3)	1,25	3,75	49,52	47,26	9,97	0,016	0,016	1,94
S-PVP-GW (2:2)	2,5	2,5	58,76	53,90	9,00	0,019	0,020	2,06
S-PVP-GW (3:1)	3,75	1,25	63,45	59,78	8,30	0,022	0,022	2,43
S-BiOBr-PVP-GW	5	0	55,13	54,62	16,33	0,216	0,216	2,64

b) Effet de GW sur les propriétés texturales des composites:

Le tableau III-6 représente les propriétés texturales de S-PVP-GW à différent % massique de GW avec Br/I : (3 :1) et en présence de 5%wt de PVP ajouté lors de synthèse des matériaux. En augmentant le taux de GW ajouté lors de synthèses, On constate que la surface spécifique de matériau atteint son optimum à $63,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ et ce à 3% GW, en suite elle diminue jusqu'à environ $11,93 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. En revanche, le diamètre moyen et le volume des pores du S-PVP (0%wt) sont largement supérieurs que ceux du S-PVP-GW.

Tableau III- 7 : Propriétés texturales par adsorption-désorption de N_2 à 77K de composite S-PVP-GW préparés à différent %wt de GW ajoutés lors de synthèse.

GW (%wt)	GW (mg)	S_{BET} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	D (nm)	V_{T} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	E_{g} (eV)
0	0	48,08	47,54	16,07	0,177	0,177	2,23
2	50	33,76	21,04	7,29	0,007	0,013	2,02
3	100	63,45	59,78	8,30	0,022	0,022	2,43
5	150	11,93	7,90	10,52	0,005	0,005	2,25
6	200	14,80	11,90	8,89	0,004	0,005	2,25
8	250	15,92	10,91	8,76	0,004	0,006	2,25

c) Effet de PVP sur les propriétés texturales des composites préparés:

Le tableau III-7 représente les propriétés texturales de S-PVP-GW à différent % massique de PVP avec Br/I : (3 :1) et en présence de 3% de GW ajouté lors de synthèse des matériaux. En augmentant la masse de PVP ajouté lors de synthèses, la surface spécifique augmente jusqu'à $63,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Au-delà de 5%wt de PVP ajouté lors de synthèses, la surface spécifique des matériaux a été réduite jusqu'à $12,23 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cependant, les diamètres moyens des pores sont proches de même pour les volumes des pores avec des valeurs faibles sauf pour le cas de 5 % en PVP donnant une valeur maximale de $0,022 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$.

Tableau III- 8 : Propriétés texturales des composites S-PVP-GW à différent %wt de PVP préparés par adsorption-désorption de N_2 à 77K

PVP (%wt)	PVP (mg)	S_{BET} (m^2/g)	S_{Ext} (m^2/g)	D (nm)	V_{T} (cm^3/g)	V_{meso} (cm^3/g)	E_{g} (eV)
0	0	9,76	3,58	7,35	0,001	0,004	2,20
3	100	20,60	17,89	8,17	0,007	0,008	2,27
4	125	19,75	14,73	10,73	0,005	0,007	2,27
5	150	63,45	59,78	8,30	0,022	0,022	2,43
6	175	12,23	9,18	6,88	0,003	0,005	2,13
7	200	14,99	11,13	7,40	0,004	0,006	2,35
9	300	14,3	10,50	7,20	0,004	0,005	2,37

III-2-5 : Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (figure III-11) de BiOI-GWNC montre une stabilité thermique jusqu'à 363 °C, une perte de masse de 24,5 % est signalé entre 363 et 540 °C, elle est probablement due non seulement à la perte de l'eau intercalées mais aussi à la perte de l'iode par sublimation. Dans la deuxième branche, un taux de 6% de perte a été noté.

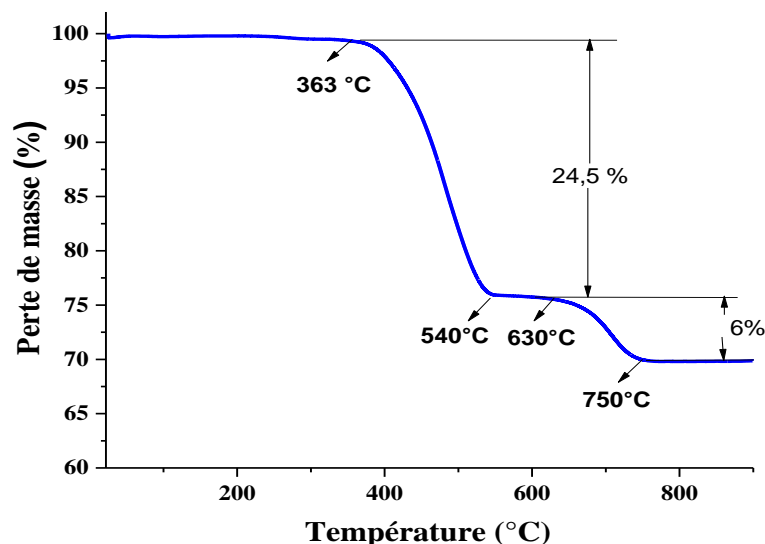


Figure III- 11 : L'analyse thermogravimétrique (ATG) de BiOINC et BiOI-GWNC sous air.

III-2-6 : Par Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Les images morphologies présentées dans la figure III-12 pour les matériaux préparés par DEG et traités thermiquement à 400°C nommés: BiOI400 et BiOI-GW400 avec des agrandissements jusqu'à 600 nm et 1,2 µm respectivement. Les images morphologiques à différents agrandissements des échantillons sans GW montrent des microsphères formées à partir des feuillets ou des pétales agglomérées

Pour le BiOI-GW400, il apparaît sous formes de nano-flocons déposés et agglomérés de manière anarchique sur la surface de la fibre de la laine de verre (GW) bien recouverte.

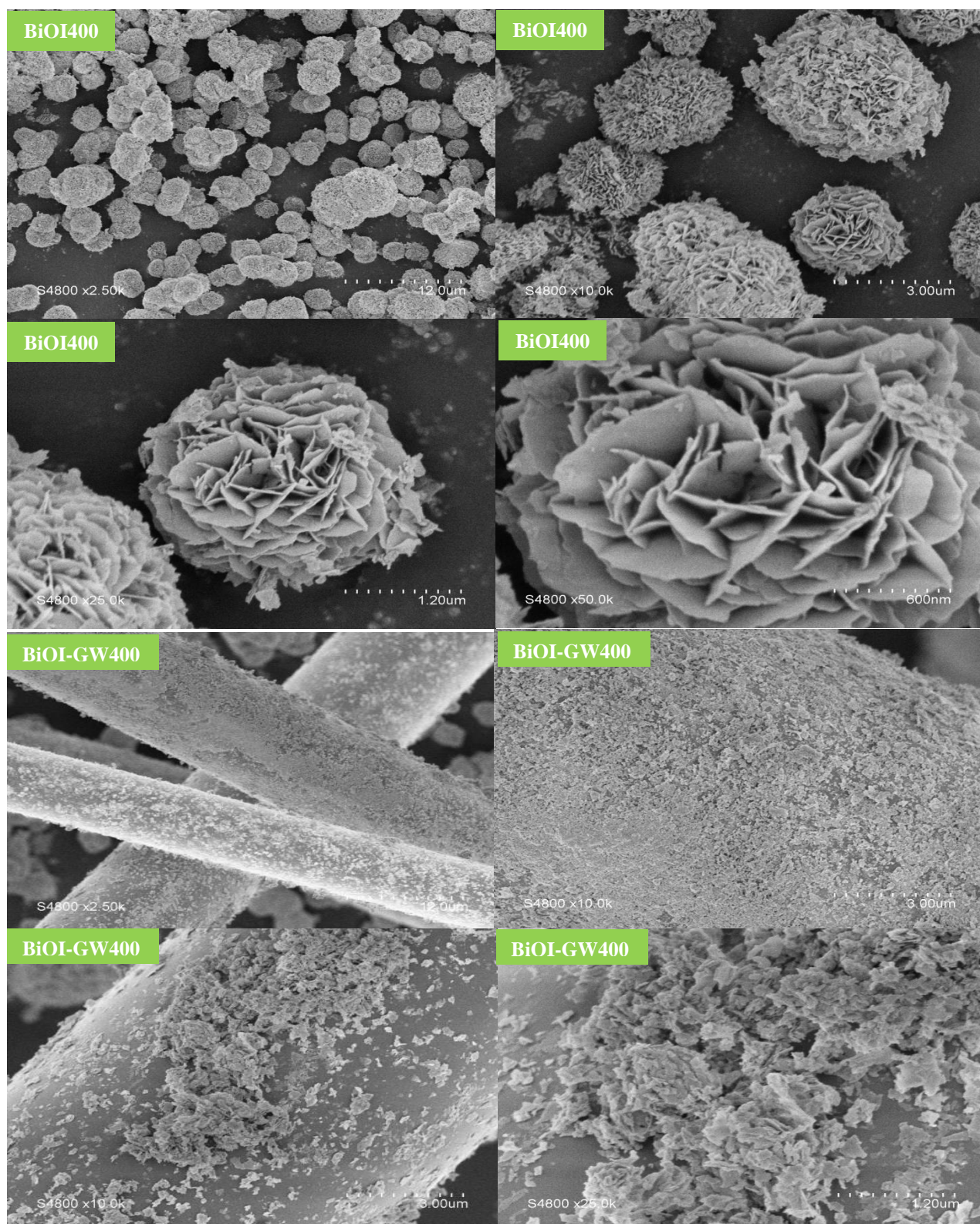


Figure III- 12 : Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de BiOI400 et BiOI-GW400.

Les images morphologiques des matériaux sont présentées dans la figure III-13 pour les hétéro-composite nommés : H-PVP, H-PVP-GW, S-PVP, S-PVP-GW avec des agrandissements jusqu'à 600 nm.

Les images morphologiques à différents agrandissements des échantillons préparés par HTP (H-PVP-GW) en présence des fibres de GW non modifiées avec quelques fragments de pétales, ça peut être obtenus probablement du composite BiOIBr. En effet, le photocatalyseur n'est pas déposé pour la plupart sur la surface de la fibre de GW ceci est probablement dû à la nature de la fibre de verre qui est peut être hydrophobes. Le matériau apparait sous forme de plaques octogonales individuelles et non régulières ainsi que des micro-roses de sable de désert faites de ces plaques. Les mêmes observations sont également faites sur l'autre matériau HTP sans GW (image de H-PVP).

Différemment pour les matériaux par voie STP, les images morphologiques à différents agrandissement montrent différents formes en présence de GW (image de S-PVP-GW) en comparaison avec les matériaux préparés par HTP.

Cependant, les fibres de GW sont bien recouvertes de microsphères sous formes de chou-fleur aggloméré, formés par des pétales de tailles plus petites que celle observés sur les images des échantillons synthétisés par HTP. La même forme a été observée sur les images de matériaux préparés par STP sans GW (image de S-PVP) mais avec une taille légèrement supérieure à celle de S-PVP-GW.

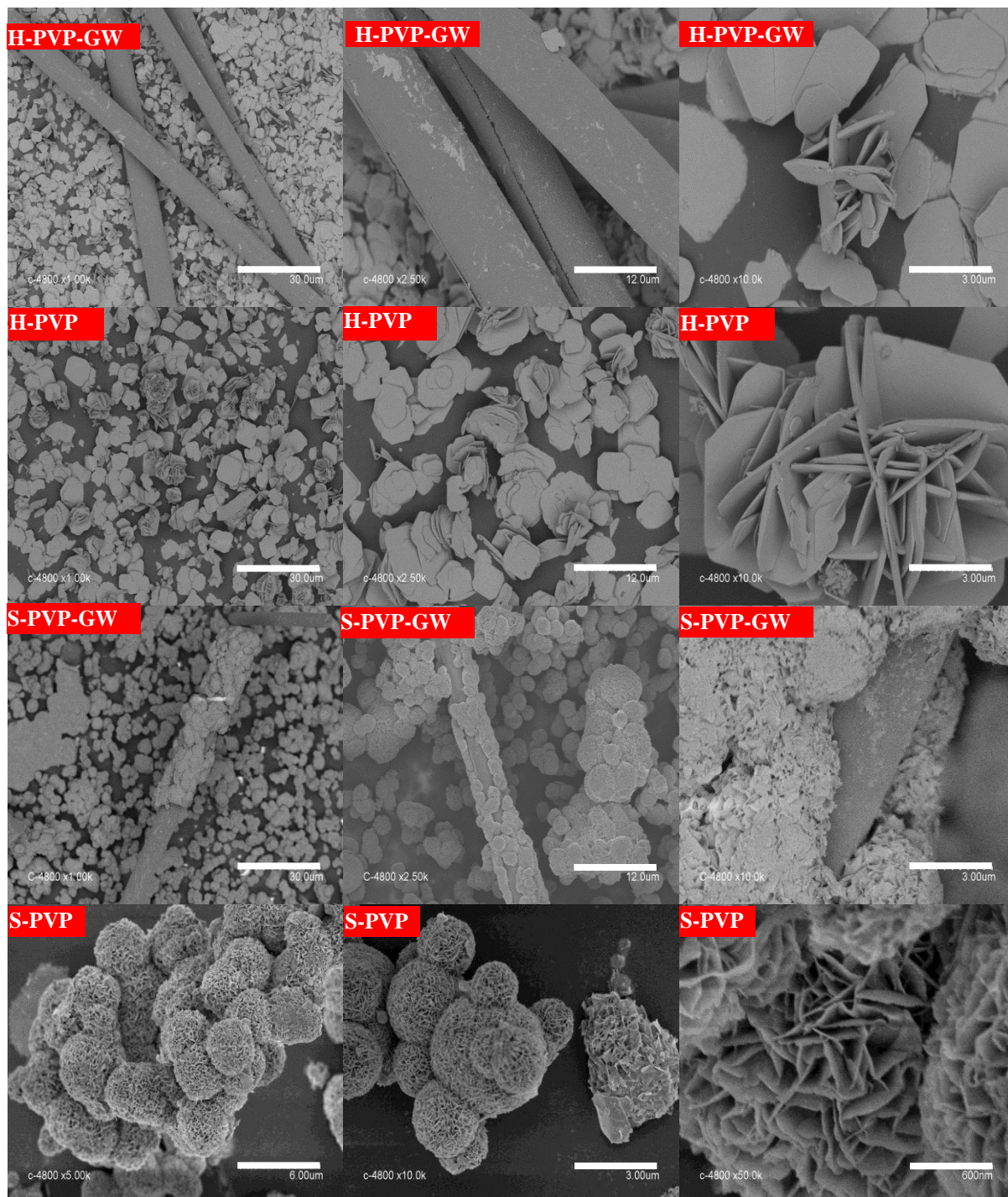


Figure III- 13 : Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de H-PVP-GW, H-PVP, S-PVP-GW et S-PVP.

III-2-7 : Spectroscopie des photoélectrons induits par RX

Les mesures XPS ont été effectuées sur un nombre limité d'échantillons : H-PVP ; H-PVP-GW ; S-PVP et S-PVP-GW afin de déterminer sa composition chimique et les différents états de valence de diverses espèces. La figure III-14 montre les spectres généraux (survey spectra) de XPS indiquant la présence d'éléments entrant dans la formation de matériaux obtenus et à des intensités qui diffèrent pour chaque élément et pour chaque matériau. En effet, les éléments comme Oxygène, Bismuth, Bromure sont bien présents à des intensités pour chaque identiques dans les quatre matériaux à l'exception de l'élément d'iode dont l'intensité est moins prononcée (très faible) dans les spectres des matériaux préparés par le procédé hydrothermal contrairement dans le cas de ceux des matériaux préparés par la méthode solvothermale.

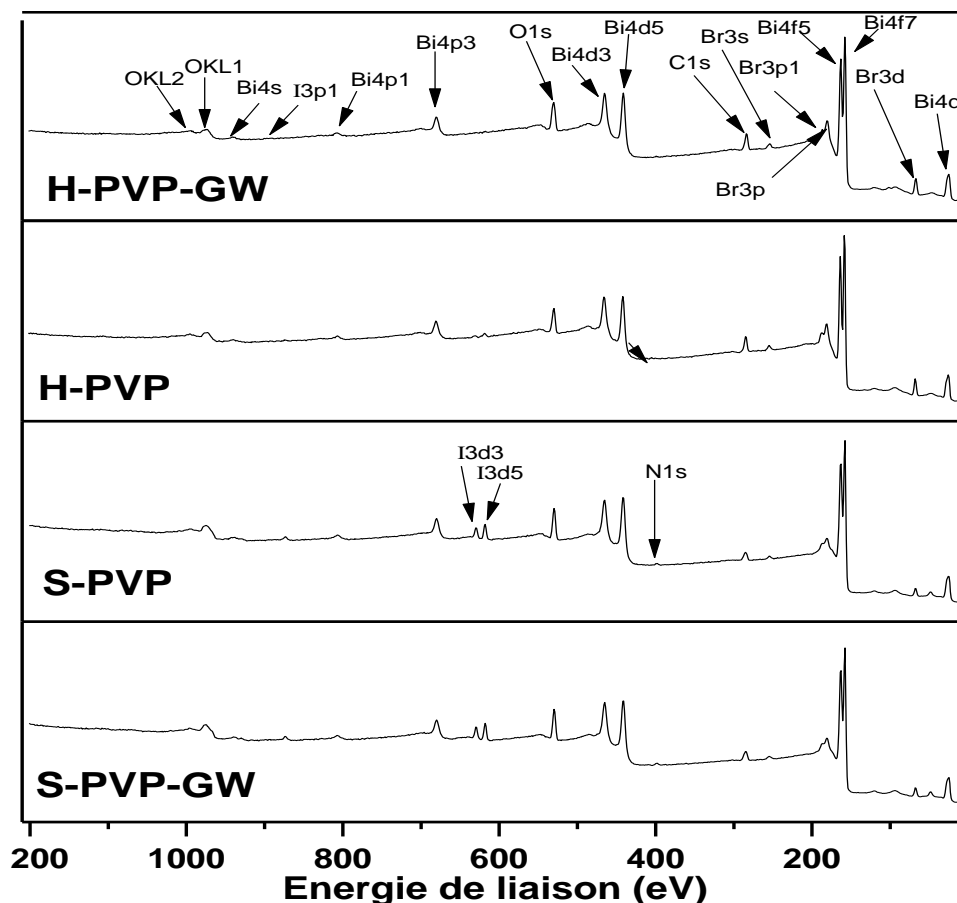


Figure III- 14 : Spectre XPS général des quatre matériaux préparés par les deux procédés HTP et STP

Les spectres XPS des niveaux de cœur Bi (4f) des quatre matériaux présentés dans la figure III-15 ont été enregistrés et travaillés par déconvolution grâce au logiciel Origin Pro. Il

en ressort des quatre spectres que deux pics distincts dont les valeurs d'énergie de liaison pour Bi $4f_{5/2}$ (164,60 et 164,29 eV) et pour Bi $4f_{7/2}$ (159,26 et 158,96 eV) sont en accord avec un état de valence d'oxydation de +3 [143–146]. En revanche, sur les deux spectres de Bi (4f) des matériaux préparés par le procédé solvothermal il apparait 4 pics après déconvolution dont les valeurs des pics les plus intenses sont de 164,16 et 164,12 pour Bi $4f_{5/2}$ et de 158,85 et 158,81 pour Bi $4f_{7/2}$ pour les deux matériaux respectivement S-PVP-GW et S-PVP correspondent au bismuth de valence +3 ; alors que les pics moins intenses dont les valeurs sont de 165,41 et 165,33 pour Bi $4f_{5/2}$ et de 160,35 et 160,26 pour Bi $4f_{7/2}$ pour les deux matériaux respectivement S-PVP-GW et S-PVP sont attribués au bismuth dont la valence est probablement supérieure à +3 (+3+ δ). Ceci est peut-être dû à la présence de la phase α -Bi₂O₃ en accord avec les résultats obtenus par XRD qui ont montré l'absence de la phase Bi₂O₃ dans les matériaux préparés par hydrothermale. En effet, la présence de laine de verre (GW) n'a pas modifié visiblement l'état d'oxydation de Bismuth dans les photocatalyseurs préparés par HTP ou STP.

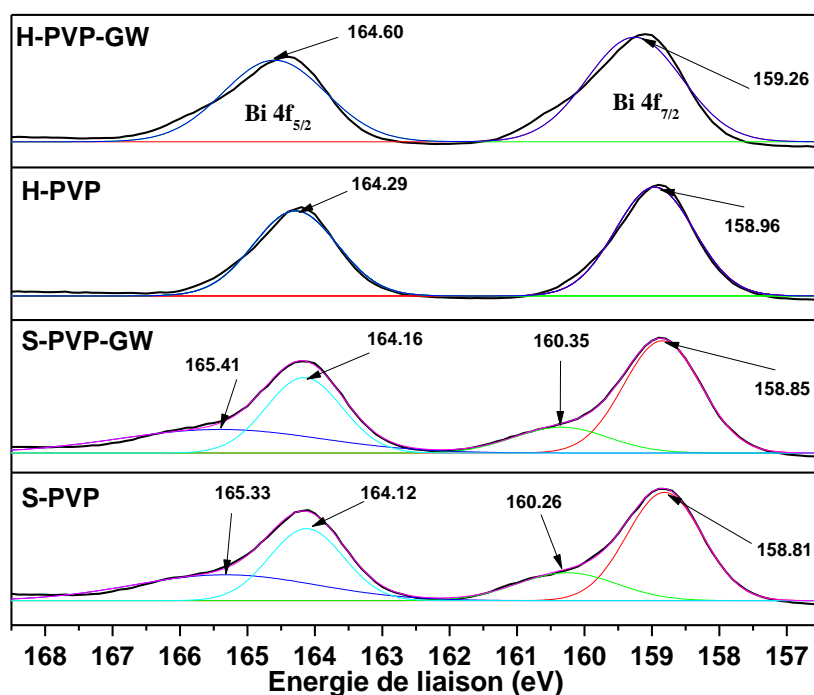


Figure III- 15 : Spectre XPS de niveau de cœur de Bi 4 f des quatre matériaux

La principale différence entre les spectres (figure III-16) étudiés des différents photocatalyseurs est l'intensité des pics de l'élément iode dont il est plus intense pour les matériaux STP que pour les matériaux HTP, malgré les même quantités initiales de réactifs

d'iodure utilisées lors de la synthèse des matériaux. Le spectre I 3d des matériaux préparés par HTP montre deux signaux de faible intensité ayant des énergies de liaison situées à 629,9 pour I 3d_{3/2} et 618,4 eV pour I 3d_{5/2}, selon la littérature, ces valeurs d'énergie de liaison correspondent aux ions I⁻ [139-142]. En outre, l'intensité des signaux est plus élevée pour les matériaux sans GW (H-PVP) plutôt que ceux avec GW, à savoir H-PVP-GW, ceci peut être expliqué par le faible taux d'iodure dans les photocatalyseurs préparés par HTP. En effet, l'analyse élémentaire par XPS et par EDX illustré dans le tableau III-9 confirme cette observation. En revanche, pour le S-PVP-GW et le S-PVP préparés par STP, l'intensité du signal est plus élevée pour les pics d'énergie de liaison de I 3d: 618,8 eV pour I 3d_{5/2} et 630,4 eV pour I 3d_{3/2}.

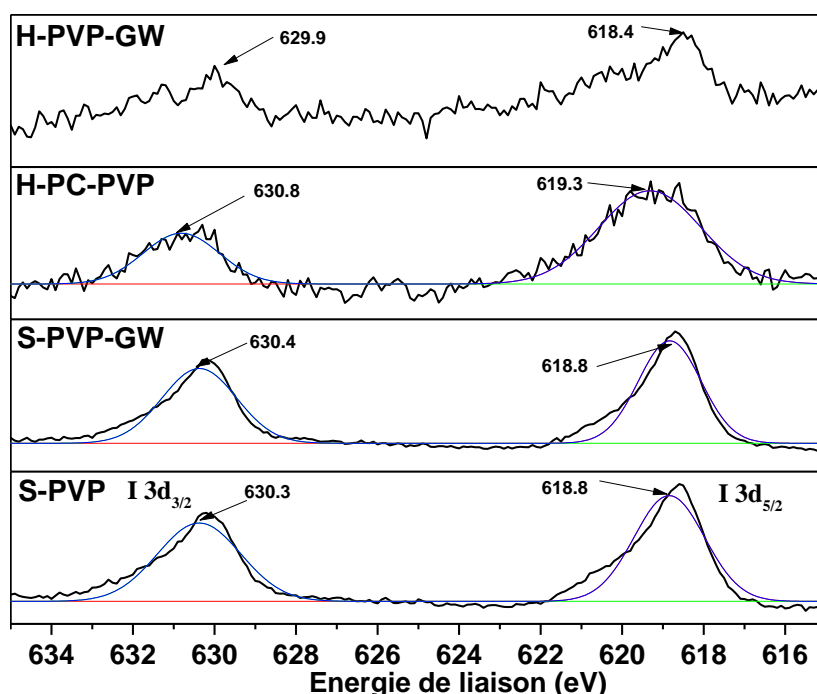


Figure III- 16 : Spectre XPS de niveau de cœur de I 3d f des quatre matériaux

D'autre part, pour le Brome, le spectre de Br 3d (Figure III-17) présente deux pics distincts avec des valeurs variant entre 68,63 à 68,90 eV pour Br 3d_{3/2} et entre 67,69 à 67,95eV pour Br 3d_{5/2} pour les matériaux préparés par les deux voies de synthèse.

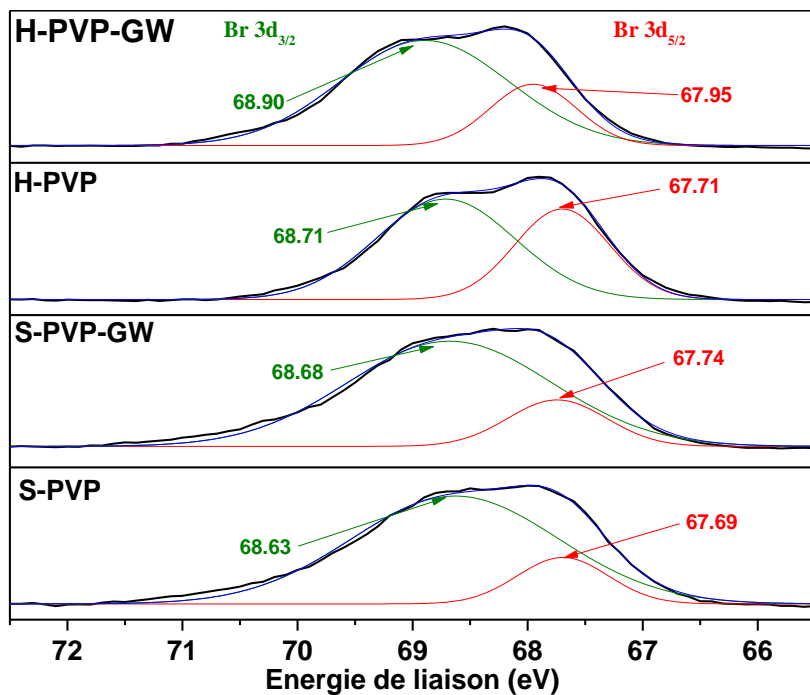


Figure III- 17 : Spectre XPS de niveau de cœur de Br 3d des quatre matériaux

Finalement, les spectres O 1s (figure III-18) du photocatalyseur indiquent une situation assez complexe, le signal a été ajusté par déconvolution en trois pics entre 529,50 à 532,85 eV attribués respectivement aux liaisons Bi—O, C—O et O—H [138, 141, 142, 147].

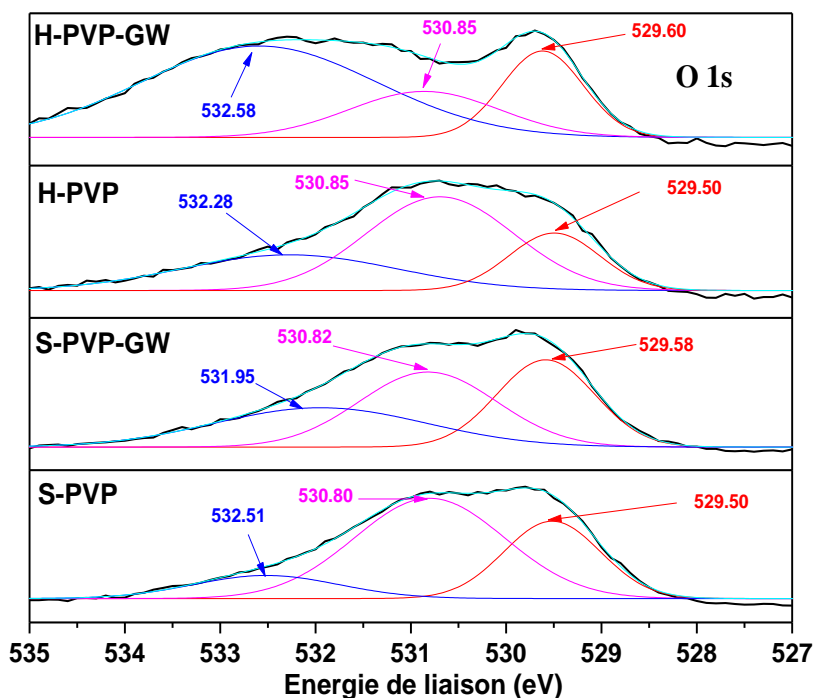


Figure III- 18 : Spectre XPS de niveau de cœur de O 1s des quatre matériaux.

Les résultats de l'analyse élémentaire par XPS et EDX (tableau III-9) montrent que le S-PVP-GW a des taux atomiques de Bi, Br et I plus élevés que ceux de S-PVP. Cela peut expliquer l'abondance des trois oxydes Bi_2O_3 , BiOBr et BiOI dans le S-PVP-GW que dans le S-PVP. Cela aura probablement un effet sur une meilleure efficacité photocatalytique pour le S-PVP-GW que pour le S-PVP.

Tableau III- 9 : Représente la composition élémentaire par analyse XPS et EDX des matériaux préparés

Photo-catalyseurs	% Atomique par XPS					% Atomique par EDX				
	Bi	O	I	Br	C	Bi	O	I	Br	C
S-PVP-GW	16,08	37,63	2,40	8,47	35,42	11,11	24,24	0,78	5,11	53,15
S-PVP	17,82	40,05	2,24	8,08	31,80	7,86	20,24	0,63	2,76	68,52
H-PVP-GW	12,82	34,17	0,12	11,24	41,65	11,19	30,40	0,53	13,41	40,57
H-PVP	14,47	29,25	0,36	12,77	43,47	4,99	13,97	0,22	6,44	74,39

III-3 : Étude de l'activité photocatalytique

III-3-1 : Etudes comparatives entre les matériaux préparés

a) Photodégradation de colorant anionique le carmin indigo

L'activité photocatalytique des matériaux préparés par méthode solvothermale a été optimisée dans la figure III-21 en comparaison avec le matériau commercial de référence tel que TiO_2 P25. Dans la figure III-21 sont présentés les temps de photodécoloration complète de carmin indigo par différents matériaux. L'étude de photodécoloration de la solution de carmin indigo sous lumière visible conduit à la performance de matériau BiOI supporté sur GW traité à 400°C en comparaison avec BiOI-GWNC , BiOINC , BiOI400 , BiOBrNC , BiOBr400 synthétisé par méthode solvothermale.

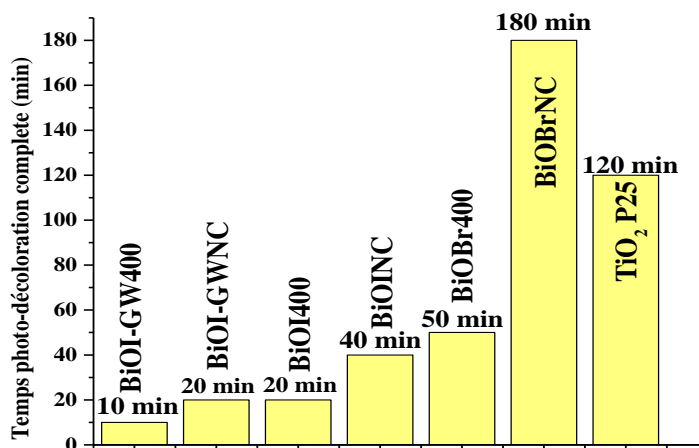


Figure III- 19 : Récapitulatif en histogramme de temps de photodécoloration complète de Carmin indigo par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, [CI]= 20 mg/L, pH naturel = 6,1)

➤ Effet de température de calcination

L'efficacité photocatalytique du matériau préparé en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'historgramme dans la figure III-22. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité augmente avec la température jusqu'à 400°C, au-delà de cette température, l'efficacité chute.

En effet, une décoloration complète de la solution colorante de carmin indigo après des temps de 40, 35, 30, 10, 60, 180 minutes ont été obtenus avec BiOI-GW calciné à 0, 200, 300, 400, 500, 600°C heure respectivement.

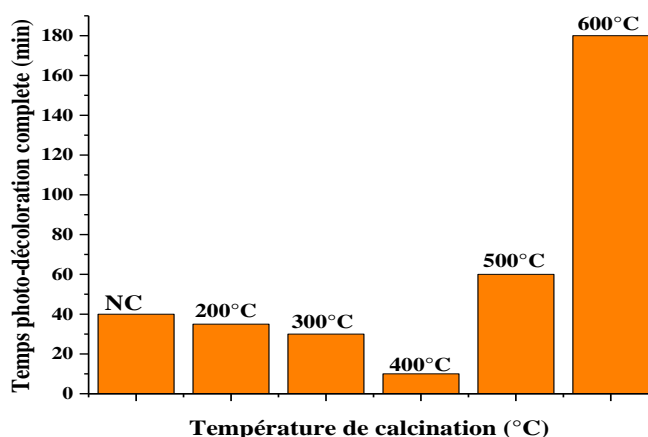


Figure III- 20 : Effet de la température de calcination sur le temps de la photodécoloration de carmin indigo à 20 mg/L.

➤ Effet de masse GW

L'optimisation dans la dégradation photocatalytique en ajoutant des masses de GW à l'optimum des résultats observés pour le matériau BiOI-GW400 préparé avec différent masse % massique (%wt) de GW (Tableau III-10). En effet, le matériau préparé avec 3% de GW donne meilleurs efficacité photocatalytique avec un temps de 10 min de photodécoloration complète.

Tableau III- 10 : Regroupe l'image en poudre des échantillons à différents % massiques de GW (%wt) ajoutés lors la synthèse de composite BiOI-GW400

Matériaux		BiOI-GW400			
GW(%wt)	0	3	7	13	
GW(mg)	0	100	250	500	
Temps déc. Complète de (CI) (min)	20	10	25	30	

Dans l'étude suivante, la photodécoloration de RhB a été testée par BiOI-GW400. Les résultats photocatalytiques obtenus par BiOI-GW400 montrent une efficacité médiocre pour dégradation de la RhB sous lumière visible.

En revanche, les nouveaux matériaux composites synthétisés ont été testés dans la dégradation photocatalytique. En effet, les matériaux S-PVP-GW et S-PVP ont donné une meilleure activité photocatalytique dans la dégradation de carmin indigo et RhB.

b) Etude de la cinétique de photodégradation de carmin indigo par S-PVP-GW et S-PVP

La figure III-23 présente la cinétique de dégradation de carmin indigo de S-PVP-GW et S-PVP en comparaison avec celle de BiOI-GW400 et BiOI400. On constate que le temps de décoloration complète sous lumière visible sont : 10, 15, 20, 60 minutes. Respectivement pour BiOI-GW400, BiOI400, S-PVP-GW et S-PVP. On conclue le S-PVP-GW d'une part une bonne activité photocatalytique vis à vis du carmin indigo, et d'autre part, il est plus au moins efficace que le BiOI-GW400 particulièrement dans la dégradation de carmin indigo.

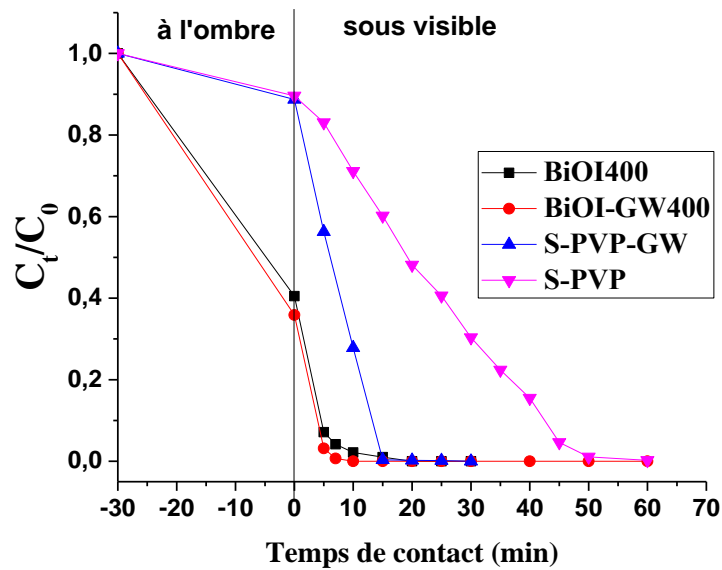


Figure III- 21 : Etude de la cinétique de photodécoloration de carmin indigo par les matériaux préparés ([C.I]= 20 mg L⁻¹, pHi= 6,1, rapport solide/solution : 1g L⁻¹)

c) Photodégradation de colorant cationique la RhB

L'activité photocatalytique des composites préparés a été optimisé en comparaison avec les matériaux de références tel que S-BiOBr, S-BiOI et S-Bi₂O₃-PVP et TiO₂ P25. L'étude de photodécoloration de la solution de la RhB sous lumière visible conduit à la performance de matériau supporté sur GW en comparaison entre la méthode de synthèse solvothermale et hydrothermale.

Le processus de l'analyse quantitative de la dégradation photocatalytique de la RhB se base sur le modèle de pseudo premier ordre de l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C_{i,corr}}{C_t}\right) = k_{app}t \quad \text{Eq. III- 3}$$

D'où k_{app} (min⁻¹) est la constante de vitesse, $C_{i,corr}$ (la concentration initial en colorant corrigée après adsorption) et C_t est la concentration au temps t.

La figure III-24 montre en histogramme les valeurs de K_{app} de photodécoloration de RhB sous lumière visible pour différents matériaux préparés. Cependant, et dans les mêmes conditions opératoire ([RhB] = 20 mg/L ; rapport solide/solution : 1g/L ; $pH_{naturel}$ = 4,44), tout d'abord le BiOI-GW400 présente une faible constante cinétique $K_{app}=0,0446$ min⁻¹ qui résulte une efficacité médiocre en comparaison avec S-PVP-GW et S-PVP.

D'autre part, le S-PVP-GW montre une meilleure efficacité photocatalytique correspond à la valeur de $K_{app} = 0,356 \text{ min}^{-1}$ en comparaison aux matériaux synthétisés avec ou sans GW par méthodes solvothermale. L'absence de GW, S-PVP, réduit l'efficacité mais prouve son activité photocatalytique plus meilleurs par rapport aux autres matériaux préparés avec ou sans GW par méthodes hydrothermale. Par conséquent, les matériaux synthétisés par la méthode solvothermale montrent une meilleure surface spécifique et ce qui prouve, probablement, sa performance photocatalytique en comparaison par ceux synthétisé par méthode hydrothermale.

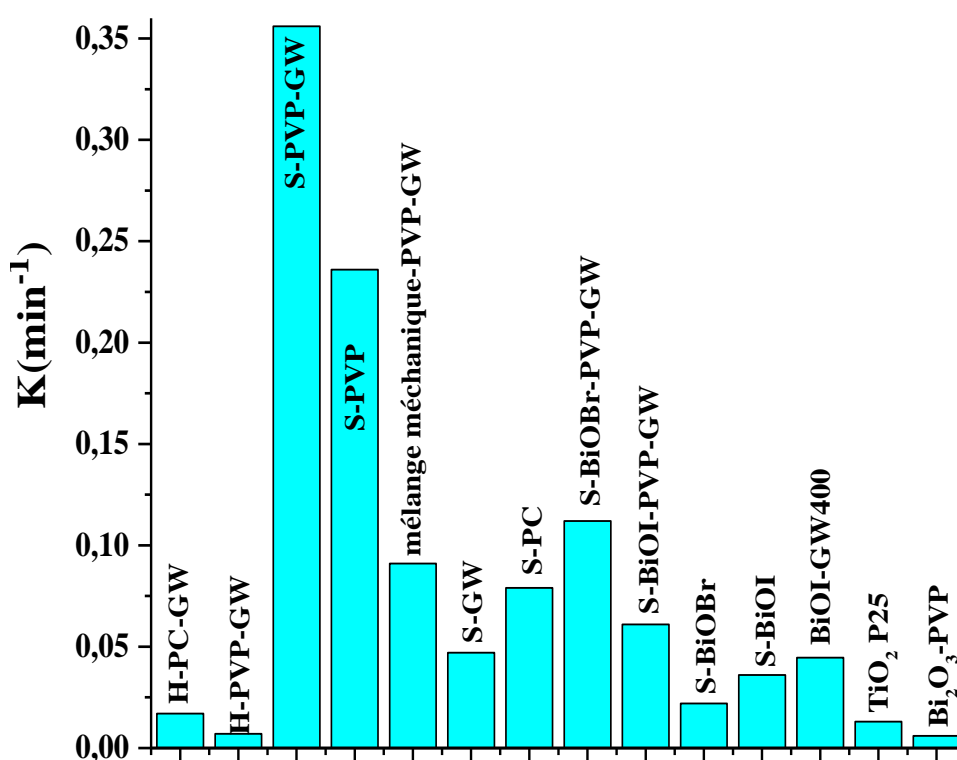







Figure III- 22 : Récapitulatif en histogramme des valeurs de K_{app} de photodégradation de la RhB par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, [RhB]= 20 mg/L, pH naturel=4,44)

➤ Effet de rapport molaire Br/I :

L'utilisation de PVP et GW en association dans la synthèse des matériaux améliore la performance des matériaux, cependant, le rapport molaire de Br/I a été optimisé (Br/I : correspondant aux rapports réactionnels lors de synthèse des matériaux). Le tableau III-11 présente la quantité en mole utilisée de KI et KBr. Les rapports molaire de BiOBr (Br : 1, 2, 3) et BiOI (I: 1, 2, 3) ont été choisis tel que : Br/I : (1 : 3), (2 :2), (3 :1). Les résultats des valeurs de K_{app} en fonction de Br/I en histogramme sont illustrés dans la figure III-20.

Tableau III- 11 : Regroupe les quantités en mol de KBr et KI, K_{app} , rapport molaire : Br/I et image en poudre des matériaux préparés.

Matériaux	%mol En « Br »	Photo des échantillons en poudre	KBr (mmol)	KI (mmol)	K_{app} (min^{-1})
S-BiOI-PVP-GW	0		0	5	0,061
Br/I (1:3)	25		1,25	3,75	0,226
Br/I (2:2)	50		2,5	2,5	0,218
Br/I (3:1)	75		3,75	1,25	0,356
S-BiOBr-PVP-GW	100		5	0	0,112

Par conséquent, le composite S-PVP-GW correspond au rapport Br/I= (1 :3) donne une valeur de constante de vitesse $K_{app}= 0,356 \text{ min}^{-1}$ qui est supérieur aux valeurs de $K_{app}=0,218 \text{ min}^{-1}$ et $0,226 \text{ min}^{-1}$ correspondant à Br/I= (2:2) et Br/I = (3:1) respectivement.

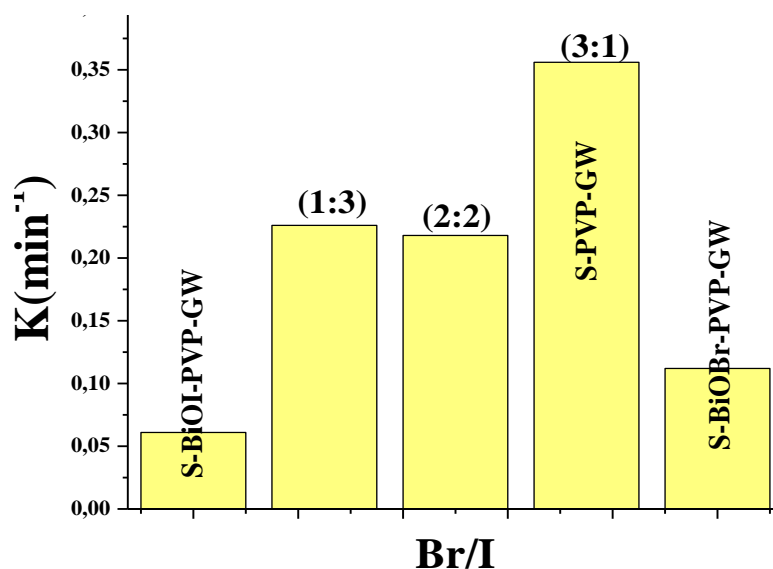




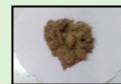



Figure III- 23 : Récapitulatif en histogramme des valeurs de K_{app} de Photodécoloration de RhB sous visible en fonction des composite à différents rapports molaires Br/I

➤ Effet de masse GW :

Dans cette étude la masse de la laine de verre (GW) a été optimisée en fixant la masse de PVP comme c'est indiqué dans le Tableau III-13. Il en ressort que le matériau S-PVP-GW préparé avec 3% de GW en présence de PVP (5%wt) donne une cinétique plus rapide qu'avec les autres masse de la laine de verre avec une valeur de la constante cinétique $K_{app} = 0,356 \text{ min}^{-1}$.








Tableau III- 12 : Regroupe l'image en poudre des échantillons à différents % massiques de GW (%wt) ajoutés lors la synthèse de composite S-PVP-GW

S-PVP-GW						
Photo des échantillons						
GW(%wt)	0	2	3	5	6	8
GW(mg)	0	50	100	150	200	250
$K_{app}(\text{min}^{-1})$	0,236	0,204	0,356	0,250	0,262	0,235

➤ Effet de masse PVP :

L'effet de masse PVP en %wt a été optimisé en présence de 3%wt de GW avec rapport molaire Br/I= (3 :1) (tableau III-13). On constate que le matériau S-PVP-GW préparé à 5 %wt de PVP correspond à une meilleure constante de vitesse $K_{app} = 0,356 \text{ min}^{-1}$

Tableau III- 13 : Regroupe l'image des échantillons en poudre à différents % massiques de PVP (%wt) ajoutés lors de synthèse de composite S-PVP-GW

S-PVP-GW							
Photo des échantillons							
PVP(%wt)	0	3	4	5	6	7	9
PVP(mg)	0	100	125	150	175	200	300
$K_{app}(\text{min}^{-1})$	0,047	0,111	0,236	0,356	0,196	0,309	0,320

La suite de l'étude de la modélisation de l'application a été réalisée tout d'abord par les matériaux BiOI-GW400 et BiOI400 ensuite par les matériaux S-PVP-GW et S-PVP dans l'adsorption la photodécoloration respectivement de carmin indigo et RhB.

III-3-2 : Etude d'adsorption et de photodégradation du carmin indigo par BiOI-GW400 et BiOI400

a) Etude d'adsorption

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

Cette capacité d'adsorption dépendra :

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

☞ Etude cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du colorant Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400 sont présentés dans la figure III-26. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

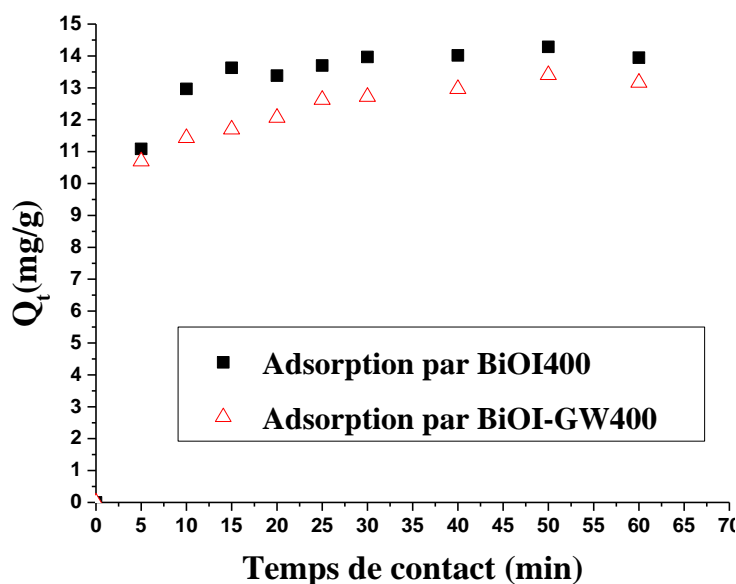


Figure III- 24 : Cinétique d'adsorption du Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400

La cinétique d'adsorption du colorant Carmin Indigo par les deux matériaux est rapide, l'équilibre est atteint après 30 minutes de temps de contact. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont rapides.

De plus, les capacités d'adsorptions sont faibles pour les deux matériaux. En effet, environ 14 mg de colorant sont adsorbés par gramme de BiOI-GW400 et BiOI400 pour une concentration initiale en colorant de 30 mg/L.

Les tracés des résultats d'adsorption de Carmin Indigo par les deux matériaux selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-27 et 28.

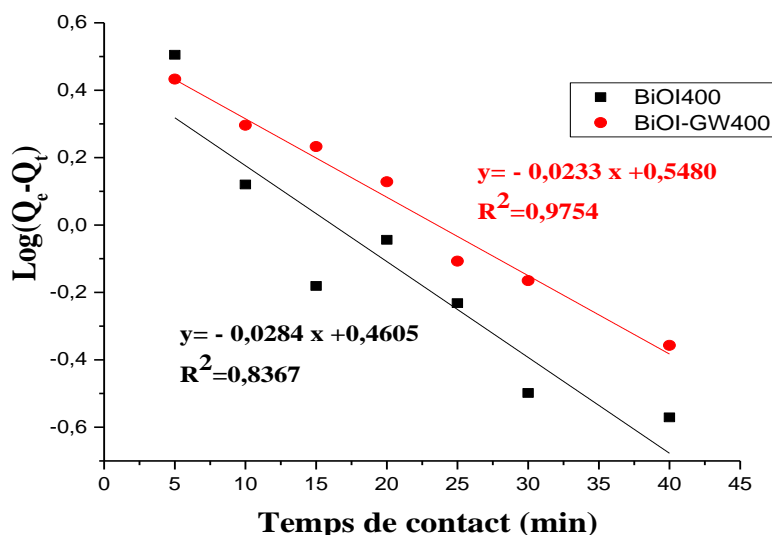


Figure III- 25 : Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption du carmin indigo par BiOI400 et BiOI-GW400

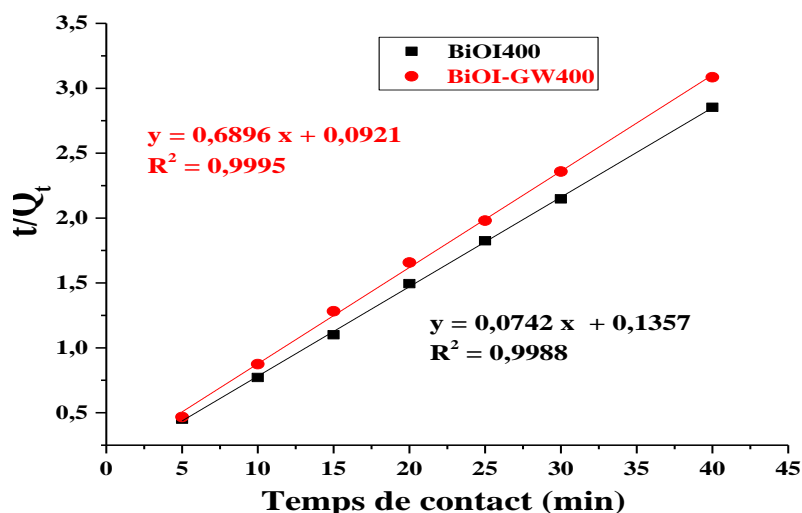


Figure III- 26 : Application du modèle cinétique du second ordre à l'adsorption du carmin indigo par BiOI400 et BiOI-GW400

Les paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminés à partir des tracés des figures III-27 et 28 et sont regroupés dans le tableau III-15.

Les graphes des figures III-27 et 28 montrent que selon les coefficients de corrélation, les résultats de la cinétique d'adsorption sont plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second-ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation R^2 du pseudo second ordre sont largement supérieurs à 0,99, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo premier ordre. De plus, les capacités d'adsorption théorique de Carmin Indigo déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont largement différentes. Par ailleurs, la capacité d'adsorption de BiOI400 vis-à-vis le Carmin Indigo est presque similaire à celle de BiOI-GW400.

Tableau III- 14 : les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400

Matériaux	$Q_{e, \text{exp}}$ (mg/g)	Premier Ordre			Second Ordre		
		k_1 (mn^{-1})	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2	k_2 ($(\text{mg/g})^{-1}\text{mn}^{-1}$)	$Q_{e, \text{the}}$ (mg/g)	R^2
BiOI-GW400	13,41	0,05336	1,7297	0,9754	0,0405	13,48	0,9988
BiOI400	14,3	0,06552	1,5849	0,8367	0,0516	14,50	0,9995

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

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

La constante de vitesse du second ordre pour le carmin indigo par le matériau BiOI400 est légèrement supérieure à celle trouvé par le BiOI-GW400.

La capacité d'adsorption du carmin indigo par l'Oxyiodure de bismuth calciné à 400°C ($Q_e = 14,3 \text{ mg g}^{-1}$) est légèrement supérieure à celle du BiOI-GW400 ($Q_e = 13,41 \text{ mg g}^{-1}$).

b) Isotherme d'adsorption

Les résultats d'isotherme d'adsorption du carmin indigo par les deux matériaux BiOI400 et BiOI-GW400 sont tracés dans la figure III-29, il en ressort que les tracés suivent une isotherme du type I. C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats. Les isothermes sont linéarisés selon les deux modèles sont présentées dans les figures III-30 et 31.

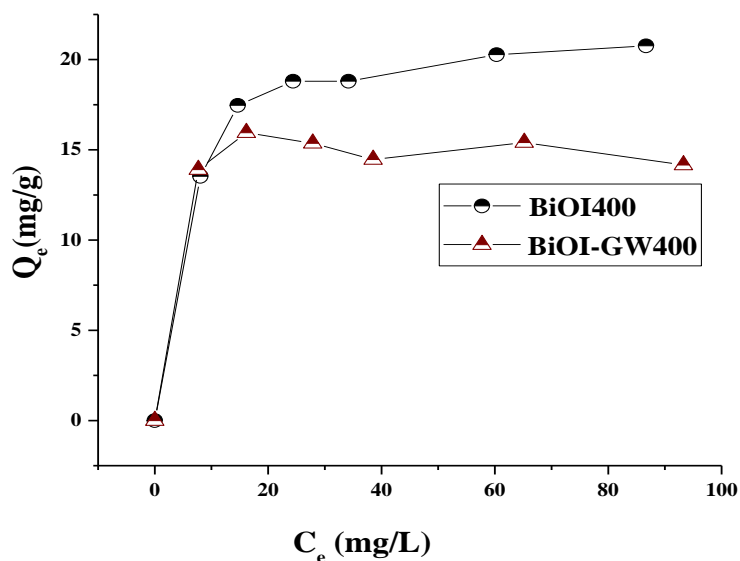


Figure III- 27 : Isotherme d’adsorption du Carmin Indigo par BiOI-GW400 et BiOI400

A partir des coefficients de corrélations qui sont supérieurs à 0,96, on peut dire que les résultats expérimentaux suivent les deux modèles de Langmuir et Freundlich. Ainsi, les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III-16.

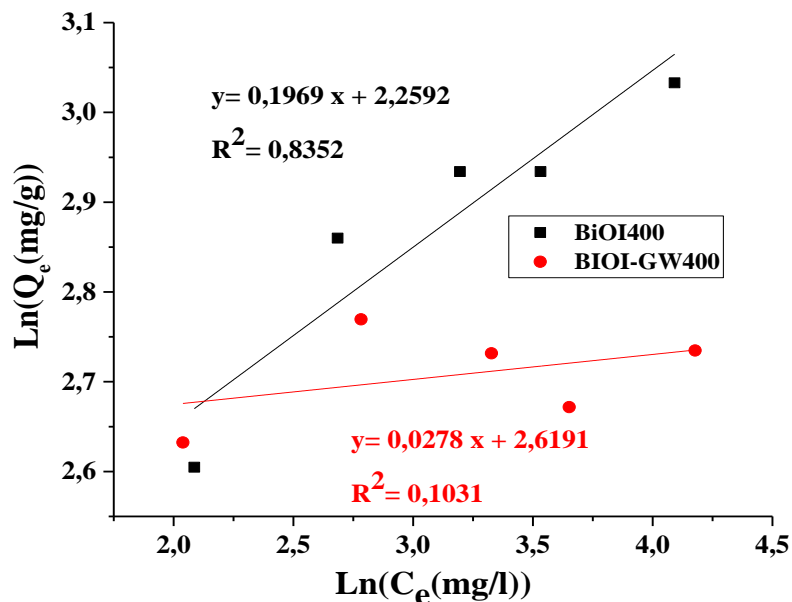


Figure III- 28 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich à l’adsorption du carmin Indigo par BiOI400 et BiOI-GW400.

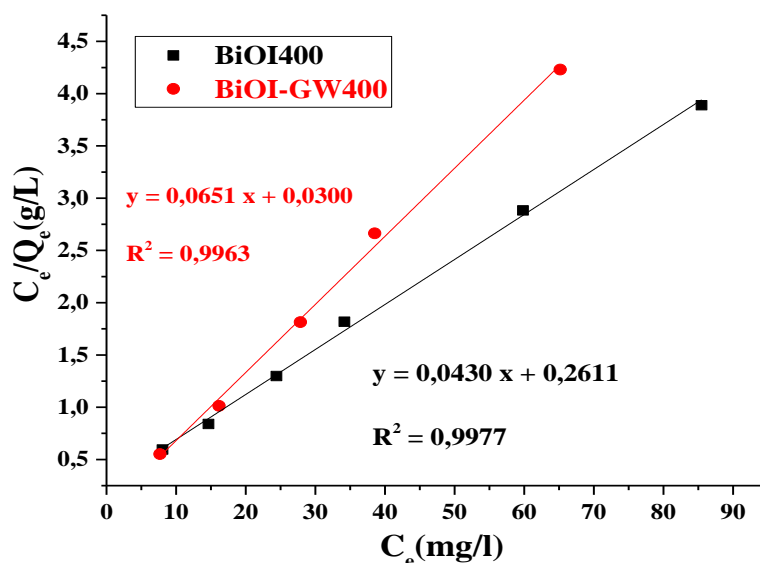


Figure III- 29 : Représentation du modèle linéaire de Langmuir à l'adsorption du carmin Indigo par BiOI400 et BiOI-GW400

Tableau III- 15 : les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par BiOI400 et BiOI-GW400

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
BiOI-GW400	35,97	13,7234	0,1031	2,17	15,36	0,9963
BiOI400	5,08	9,5754	0,8352	0,16	23,26	0,9977

D'après les corrélations faites à partir des figures III-30 et 31 relèvent que les résultats d'adsorption du Carmin Indigo par les deux matériaux BiOI400 et BiOI-GW400 sont en adéquation avec le modèle de Langmuir.

Il ressort également du tableau III-15 que la quantité maximale adsorbée du colorant (carmin indigo) par BiOI400 est 1,5 fois supérieure à celle de BiOI-Gw400, indiquant que le matériau BiOI400 possède une affinité de sorption vis-à-vis le carmin indigo plus élevée que celle de BiOI-GW400.

La valeur de la capacité d'adsorption maximale de BiOI400 est 1,5 fois plus que celle de BiOI-GW400 est probablement due à la taille de diamètre moyen de pores de BiOI400 (38,22 nm) qui sont plus larges que ceux de BiOI-GW400 (28,24 nm).

b) Etude de la cinétique de photodégradation

☞ Etude de l'effet de l'absence de matériau

Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier la possibilité de dégrader le Carmin indigo sous l'irradiation directe en absence de matériau. Pour cet effet, 100 ml d'une solution de 5 mg/L en colorant dans un bécher de 250 ml à pH naturel 6,1 et une température ambiante (27 °C) est irradiée par une lampe visible (500 W) sous une agitation magnétique. La lampe est élevée de 17 cm du niveau du volume de la solution.

La courbe de la figure III-32 représente la cinétique de photodécoloration du carmin indigo par photolyse directe pendant 150 minutes. On constate que la cinétique de photolyse directe du colorant est très lente. On peut dire que le taux de décoloration est inférieur à 5% pendant 3 heures d'irradiation. Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photolyse directe. On peut dire le Carmin Indigo résiste bien aux irradiations de la lampe visible et ce en absence de matériaux.

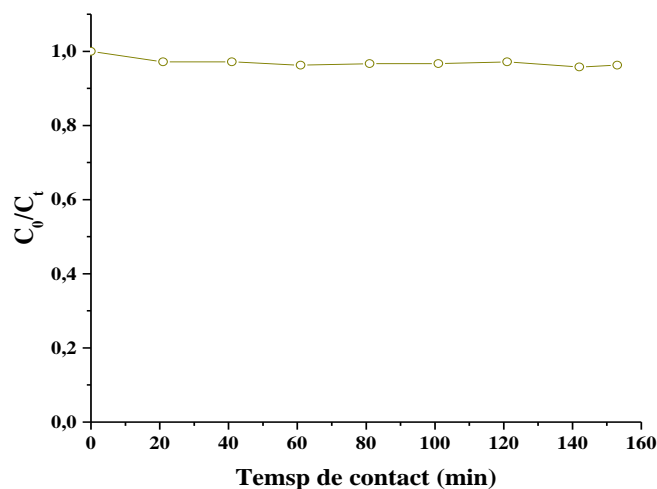


Figure III- 30 : Cinétiques de dégradation de carmin indigo sous irradiation visible en absence de matériau ([C.I] = 5 mg/L, V=100 ml, lampe visible de 500 w, pH naturel 6,1)

☞ Etude de l'effet de la présence de matériau

La cinétique de dégradation photocatalytique du carmin indigo à différentes concentration par BiOI-GW400 et BiOI400, montre l'efficacité de l'irradiation de colorant en présence de matériau. La figures III-33 présentent le tracé de $C_0/C_t = f(t)$ à différents concentrations respectivement pour BiOI400 et BiOI-GW400. Les courbes montrent que l'Oxyiodure de bismuth supporté sur GW se décolore plus rapide plutôt qu'avec le BiOI400.

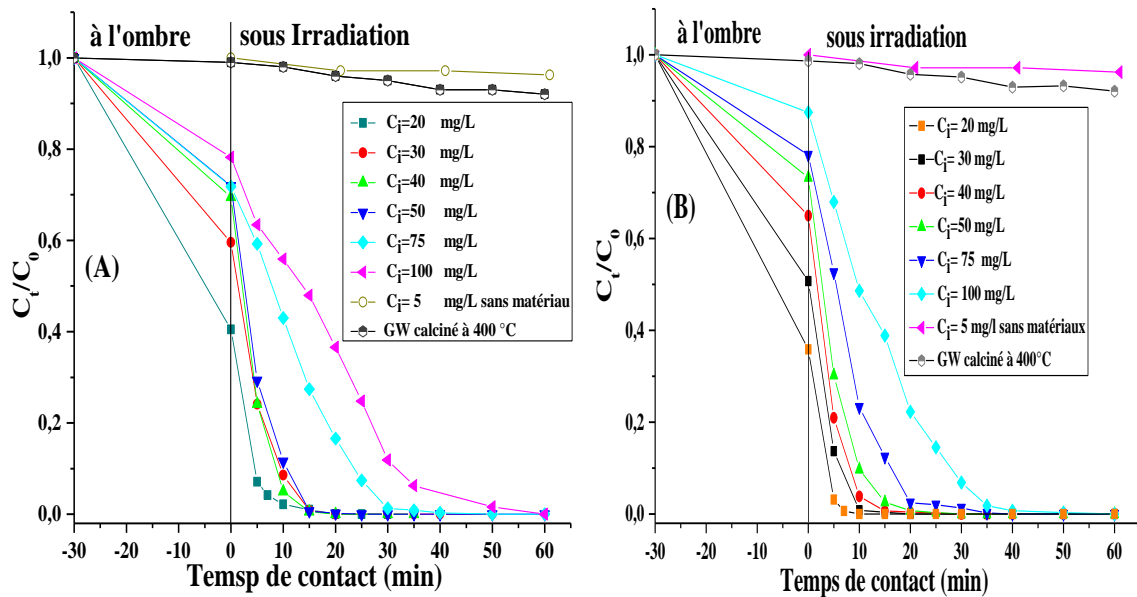


Figure III- 31 : Cinétique de dégradation photocatalytique à différents concentration de carmin indigo par (A) BiOI400 et (B) BiOI-GW400

c) Application du model cinétique de premier ordre dans la cinétique de photodégradation

Selon plusieurs travaux ^[151,152], La vitesse de la cinétique photocatalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \tag{Eq. III- 4}$$

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

L'intégration de l'équation III-15 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t = C_{i,cor}$ à $t = 0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app}t \tag{Eq. III- 5}$$

Les résultats de la photodégradation par BiOI-GW400 et BiOI400 sont tracés selon le modèle linéarisé du pseudo-premier-ordre dans les figures III-34 respectivement.

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

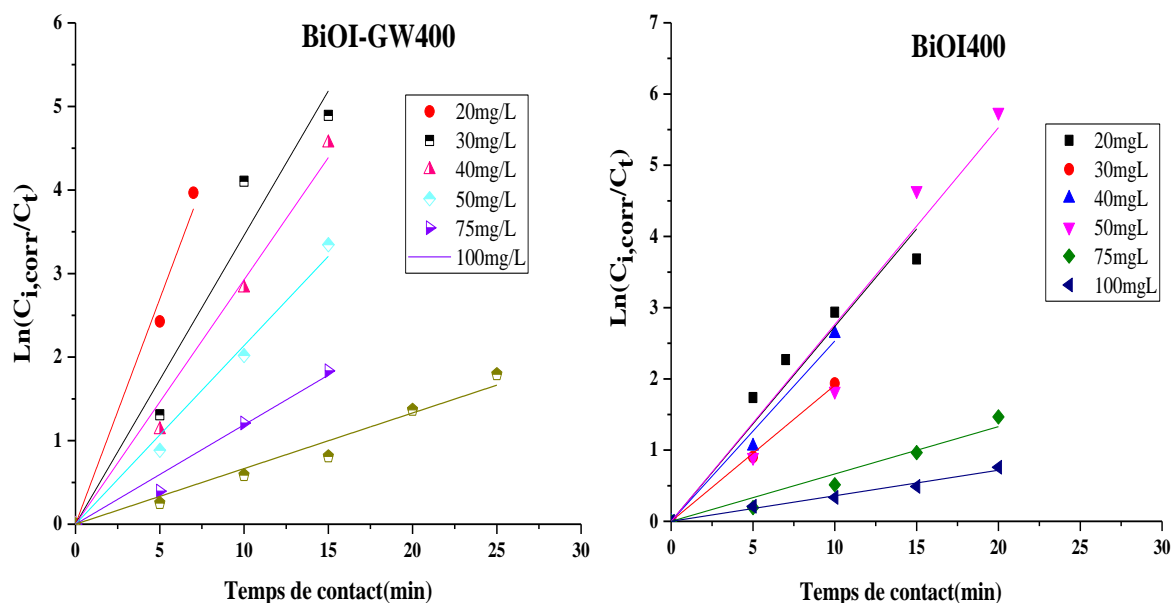


Figure III- 32 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation du carmin indigo par les deux matériaux.

Le tableau III-17 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales r_0 à différentes concentrations initiales de carmin indigo avec le rapport solide/liquide de 1 g/L et pH naturel de la solution 6,1. On constate que la vitesse de concentration initial est proportionnelle à la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,97 dont l'intervalle de concentration initial (de 20 à 100 mg/L).

Tableau III- 16 : L'effet de la concentration initiale de carmin indigo et de matériau sur la cinétique de la photodégradation

Matériaux	[C.I] _i (mg/L)	[C.I] _{i,cor} (mg/L)	k _{app} (min ⁻¹)	t _{1/2} (min)	r ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
BiOI-GW400	20	7,4241	0,539	1,0843	4,0016	0,9924
	30	15,6211	0,345	2,0049	5,3893	0,9787
	40	26,9330	0,269	2,3697	7,2449	0,9934
	50	37,2378	0,222	3,2426	8,2668	0,9944
	75	62,9998	0,119	5,8277	7,4969	0,9886
	100	90,1670	0,066	10,5022	5,9510	0,9710
BiOI400	20	8,38436	0,273	2,5334	2,2889	0,9803
	30	18,3379	0,191	3,6290	3,5025	0,9989
	40	28,8066	0,253	2,7375	7,2880	0,9897
	50	36,5352	0,182	2,5087	6,6494	0,9700
	75	57,8474	0,066	10,5022	3,8179	0,9550
	100	80,5648	0,035	19,8042	2,8198	0,9820

[C.I]_i : Concentration initiale de Carmin Indigo.

[C.I]_{i,cor} : Concentration initiale corrigée de Carmin Indigo.

d) Application du model Langmuir Hinshelwood de cinétique de photodégradation

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène [188][190]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés :

$$r_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}} \quad \text{Eq. III- 6}$$

La linéarisation de l'équation III-18 donne l'équation III-19 indiquant la relation entre 1/r₀ et 1/C_{0eq}.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H} K_{ads}} \frac{1}{C_{i,cor}} \quad \text{Eq. III- 7}$$

Où :

r₀ (mg L⁻¹ min⁻¹) est la vitesse initiale de décoloration photocatalytique, K_{L-H} (mg L⁻¹ min⁻¹) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d'irradiation lumineuse), K_{ads} la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L mg⁻¹, 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 confirmée par le tracé du $1/r_0$ en fonction $1/C_{i,cor}$ représenté sur la figure III-35.

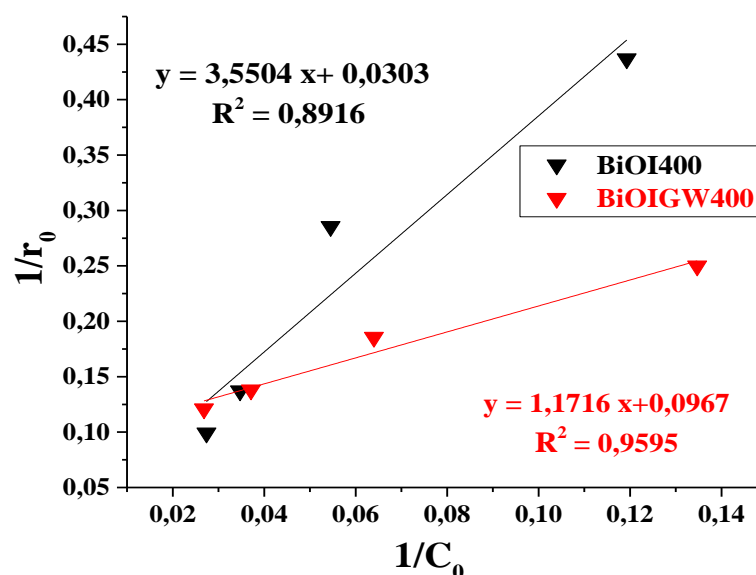


Figure III- 33 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration du carmin indigo par BiOI-GW400 et BiOI400 sous l'irradiation visible (pH initial= 6,1, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W)

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-18. Les valeurs de K_{L-H} sont $33 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour BiOI400 et $10,34 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ pour BiOI-GW400. Les résultats indiquent BiOI-GW400 marche plus en moins mieux que le BiOI400.

Tableau III- 17 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photodécoloration du carmin indigo par BiOI400 et BiOI-GW400 sous l'irradiation visible

Matériaux	$k_{L-H} (\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$	$K_{ads} (\text{L mg}^{-1})$	R^2
BiOI400	33,00	0,0085	0,8913
BiOI-GW400	10,34	0,0825	0,9595

e) Identification des espèces responsable à la photodégradation de carmin indigo par BiOI-GW400

La figure III-36 montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photocatalytique par BiOI-GW400 sous la lumière visible. Une décoloration complète a été obtenue respectivement après 10 min sans aucun scavengers. L'addition de l'EDTA (en tant que piègeur de trou) diminue largement le taux de décoloration

(26 % seulement) après 10 min d'irradiation. Cependant, un faible taux d'environ 5 % de décoloration a été atteint durant le même temps d'irradiation lorsque l'acide ascorbique (comme scavengers de superoxyde) a été utilisé. En outre, la présence de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) (comme piègeur des « e^- ») a donné un taux décoloration identique à celui dans le cas du scavenger du radical l'anion superoxyde indiquant une étroite réaction entre l'électron et l'oxygène dissout pour produire le radical l'anion superoxyde. Cependant, l'ajout de l'éthanol (comme piègeur de radicaux HO^\bullet) n'a pas influencé sur la photodécoloration par rapport à celui sans scavenger en présence de BiOI-GW400. Ce résultat indique tout d'abord que $O_2^{\bullet-}$ est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée de h^+ . En conséquence, cette étude a permis de proposer un mécanisme de dégradation regroupant un ensemble de réaction photochimique et chimique.

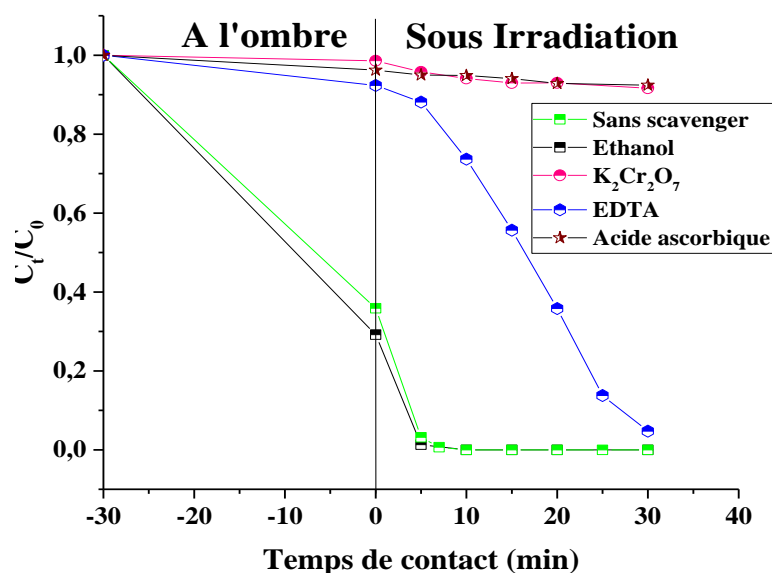
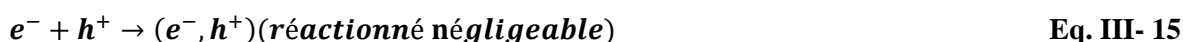
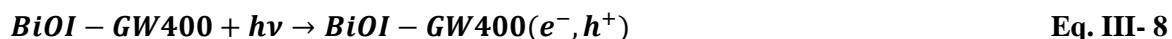


Figure III- 34 : Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photodécoloration carmin indigo à 16mg/L sous la lumière visible en présence de BiOI-GW400.

Il en ressort également que le matériau BiOI-GW400 annule ou retarde la recombinaison des paires électron/trou. Le mécanisme pour la photo décoloration de carmin d'indigo avec les quatre espèces actives sous irradiation de lumière visible peut être décrit probablement par les réactions suivantes :



f) L'étude de la réutilisation du photocatalyseur

La stabilité de BiOI-GW400 comme photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après six cycles (Figure III-37). En effet un taux de décoloration de 93,16% est atteint après six utilisations.

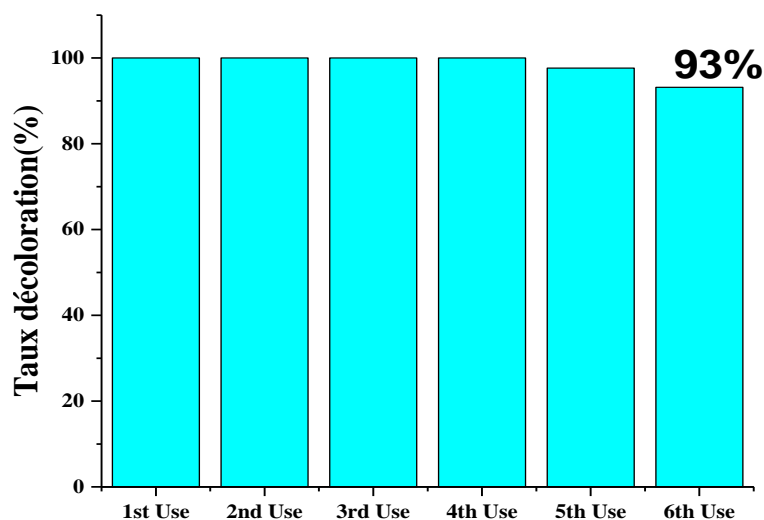


Figure III- 35 : Etude de la stabilité de BiOI-GW400 dans la décoloration photocatalytique du carmin indigo après six utilisations sous la lumière visible, (Ci = 30 mg/L, pH = 6,1, rapport solide/solution = 1g/L).

Dans l'étude suivante, la photodécoloration de RhB a été testée par BiOI-GW400. Les résultats photocatalytiques obtenus ont montré que le BiOI-GW400 n'est pas efficace pour dégrader la RhB sous lumière visible. Il est donc indispensable de développer des photocatalyseurs efficaces et fonctionnant sous la lumière visible.

Dans notre travail, un nouveau matériau a été synthétisé en combinant BiOI et BiOBr en présence de PVP comme agent structurant et GW pour augmenter la surface spécifique. En effet, lors de la synthèse du composite BiOI/BiOBr un oxyde de bismuth ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) a été formé identifié par DRX, il s'agit donc d'un composite ternaire ayant une activité photocatalytique très élevée dans la dégradation de RhB sous la lumière visible.

III-3-3 : Etude d'adsorption et de photodégradation de RhB par S-PVP-GW et S-PVP

a) Etude cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption a été réalisée en présence des deux matériaux S-PVP-GW et S-PVP. Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du colorant RhB par les deux matériaux sont présentés dans la figure III-38. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

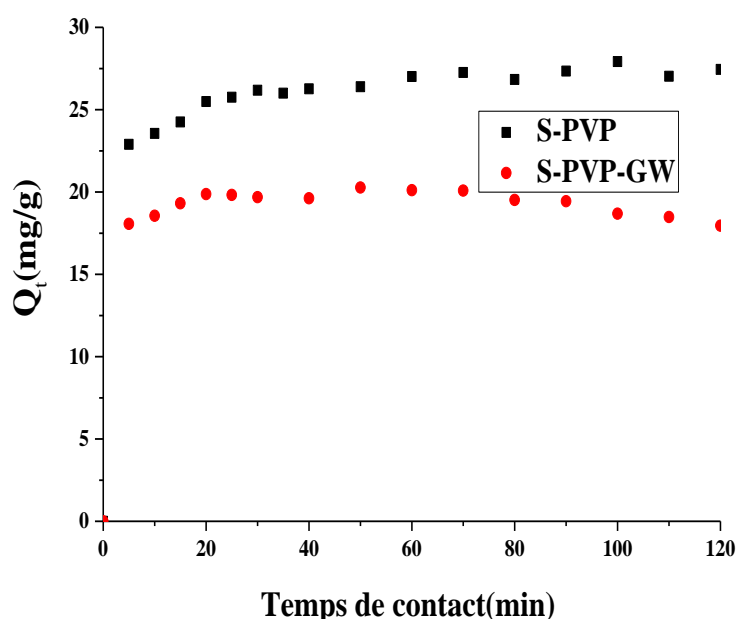


Figure III- 36 : Cinétique d'adsorption de la RhB B par les deux matériaux.

On constate que la cinétique d'adsorption du colorant RhB par les deux matériaux est rapide. En effet, l'équilibre est atteint après 30 minutes de temps de contact. Ce faible temps d'équilibre est probablement dû aux phénomènes de sorption physique à la surface qui sont généralement rapides.

De plus, les capacités d'adsorptions vis-à-vis du RhB pour S-PVP est au environ de 27 mg g^{-1} qui est supérieure à celui de S-PVP-GW (au environ de 20 mg g^{-1}) est probablement

due à la taille et au volume des pores S-PVP qui sont 7 fois et 2 fois respectivement plus supérieures par rapport à ceux de S-PVP-GW.

➤ Modèles appliqué de la cinétique d'adsorption

Le tracé de t/Q_t en fonction de t donne une droite de pente $1/Q_e$ et d'ordonné à l'origine $1/k_2Q_e^2$.

Q_e et Q_t représentent les quantités adsorbées du soluté en mg par unité de masse (g) de l'adsorbant à l'équilibre et à l'instant t respectivement, k_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) le temps de contact.

Les tracés des résultats d'adsorption de RhB par les deux matériaux selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-39 et 40.

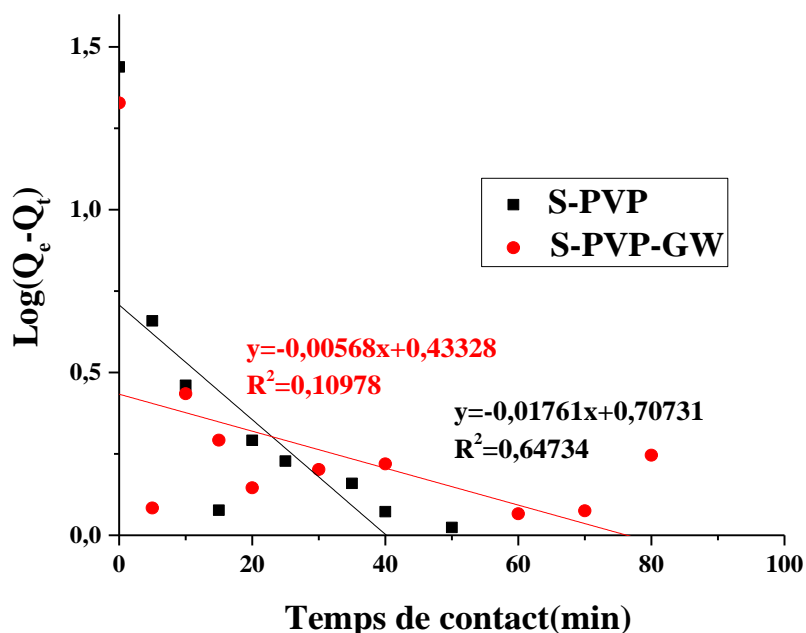


Figure III- 37 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux.

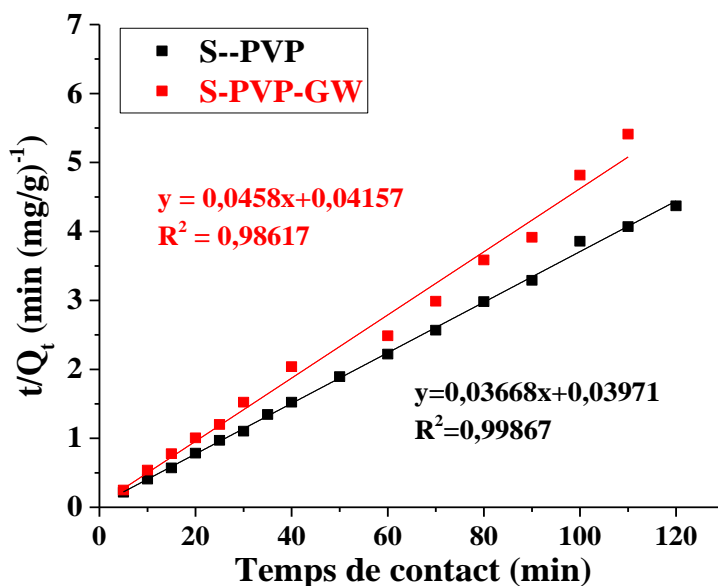


Figure III- 38 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l’adsorption de la RhB par les deux matériaux.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés des figures III-39 et III-40 et sont regroupés dans le tableau III-19.

Selon les coefficients de corrélation des deux modèles, les résultats de la cinétique d’adsorption sont beaucoup plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second-ordre qu’avec le pseudo-premier ordre. En effet, les coefficients de corrélation R^2 du pseudo second ordre sont largement supérieurs à 0,99, alors qu’ils sont médiocres dans le cas du pseudo premier ordre. De plus, les capacités d’adsorption théorique de RhB déterminées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches des valeurs expérimentales alors que celles déterminées par le modèle pseudo-premier ordre sont largement différentes. Par ailleurs, la capacité d’adsorption de S-PVP-GW est inférieure à celle de S-PVP.

Tableau III- 18 : Paramètres des deux modèles appliqués à l’adsorption de la RhB par les deux matériaux.

Matériaux	$Q_{e,Exp}(mg/g)$	Premier Ordre			Second Ordre		
		k_1 (mn^{-1})	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2	$k_2((mg/g)^{-1})$ (mn^{-1})	$Q_{e,the}$ (mg/g)	R^2
S-PVP	27,5	0,0405	5,09	0,6473	0,0338	27,3	0,9986
S-PVP-GW	20,8	0,0131	2,71	0,1097	0,0504	21,8	0,9861

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

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

➤ Isotherme d'adsorption

Les résultats d'isotherme d'adsorption de RhB par les deux matériaux sont tracés dans la figure III-41, il en ressort que les tracés suivent une isotherme du type I. C'est pourquoi nous avons appliqué les deux modèles pour en déterminer l'adéquation ou non des résultats. Les isothermes linéarisées selon les deux modèles sont présentées dans la figure III-42.

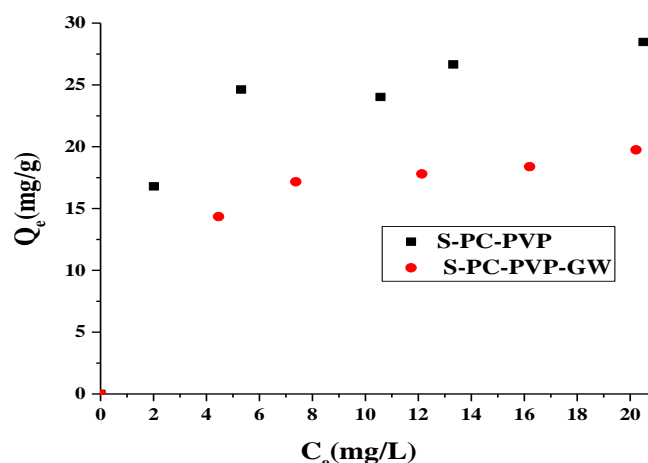


Figure III- 39 : Isotherme d'adsorption de RhB par les deux matériaux

A partir le coefficient de corrélation qui est supérieur à 0,96 de celui de Langmuir, on peut dire que les résultats expérimentaux suivent les deux modèles de Langmuir. Ainsi, les paramètres des deux modèles sont déterminés à partir de leurs équations linéaires et sont regroupés dans le tableau III-20.

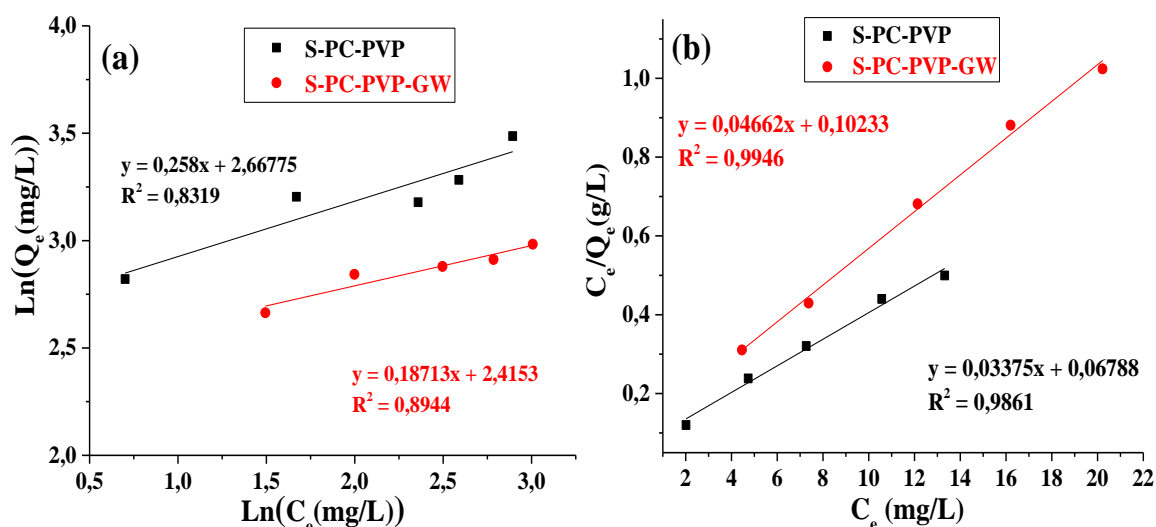


Figure III- 40 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich(a) et Langmuir(b) à l'adsorption de la RhB par les deux matériaux

Les constantes faites à partir des figures III-42-a et III-42-b relèvent que les résultats d'adsorption de RhB par les deux matériaux S-PVP et S-PVP-GW sont en adéquation avec les deux modèles.

Tableau III- 19 : les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la RhB par les deux matériaux

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèles de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _{max} (mg/g)	R ²
S—PVP	3,8759	14,4075	0,8319	0,4972	29,63	0,9861
S-PVP-GW	5,3438	11,1931	0,8944	0,4556	21,45	0,9946

Il ressort également du tableau III-20 que la quantité maximale adsorbée du colorant (RhB) par S-PVP est supérieur à celui de S-PVP-GW indiquant que l'ajout de GW comme un support a influe sur le matériau S-PVP possède une affinité de sorption vis-à-vis le RhB.

b) Etude de photodégradation de la RhB par S-PVP-GW et S-PVP

☞ Etude de l'effet de l'absence de matériau

Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier la possibilité de dégrader la RhB sous l'irradiation directe en absence de matériau. Pour cet effet, 100 ml d'une solution de 10 mg/L en colorant dans un bécher de 250 ml à pH naturel 4,44 et une température ambiante (25 °C) est irradiée par une lampe visible (500 W) sous une agitation magnétique. La lampe est élevée de 14 cm du niveau du volume de la solution.

La courbe de la figure III-43 présente la cinétique de photodécoloration de RhB par photolyse directe pendant 1 heure. On constate que la cinétique de photolyse directe du colorant est très lente. On peut dire que le taux de décoloration est environ 12% pendant 1 heure d'irradiation. Il n'y a donc pas de dégradation significative du colorant par photolyse directe. On peut dire le RhB résiste bien aux irradiations de la lampe visible et ce en absence de matériaux.

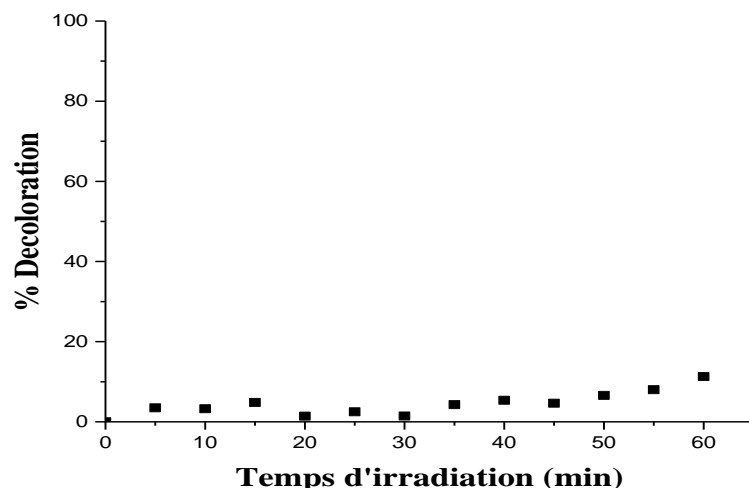


Figure III- 41 : Cinétiques de dégradation de la RhB sous irradiation visible en absence de matériau ($[RhB] = 10 \text{ mg/L}$, $V=100 \text{ ml}$, lampe visible de 500 w , $\text{pH naturel} = 4,44$).

⇒ Etude de l'effet de la présence de matériau

La cinétique de dégradation photocatalytique de RhB à différentes concentrations par les deux matériaux, montre l'efficacité de l'irradiation de colorant en présence de matériau. Les figures III-44-a et III-44-b présentent le tracé de $C_0/C_t = f(t)$ à différents concentrations respectivement pour S-PVP-GW et le S-PVP. Les courbes montrent que le S-PVP-GW se décolore plus rapide plutôt qu'avec S-PVP.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photodégradation de RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible figures III-44-c et III-44-d montre que le colorant se dégrade complètement en présence S-PVP-GW, et ce, durant 18 min. Par contre avec S-PVP-GW et le S-PVP, la dégradation complète est atteinte au bout de 24 min.

De plus, le mécanisme de la photodégradation semble être différent entre les deux matériaux. Ainsi, une probable dé-éthylation de RhB serait produite.

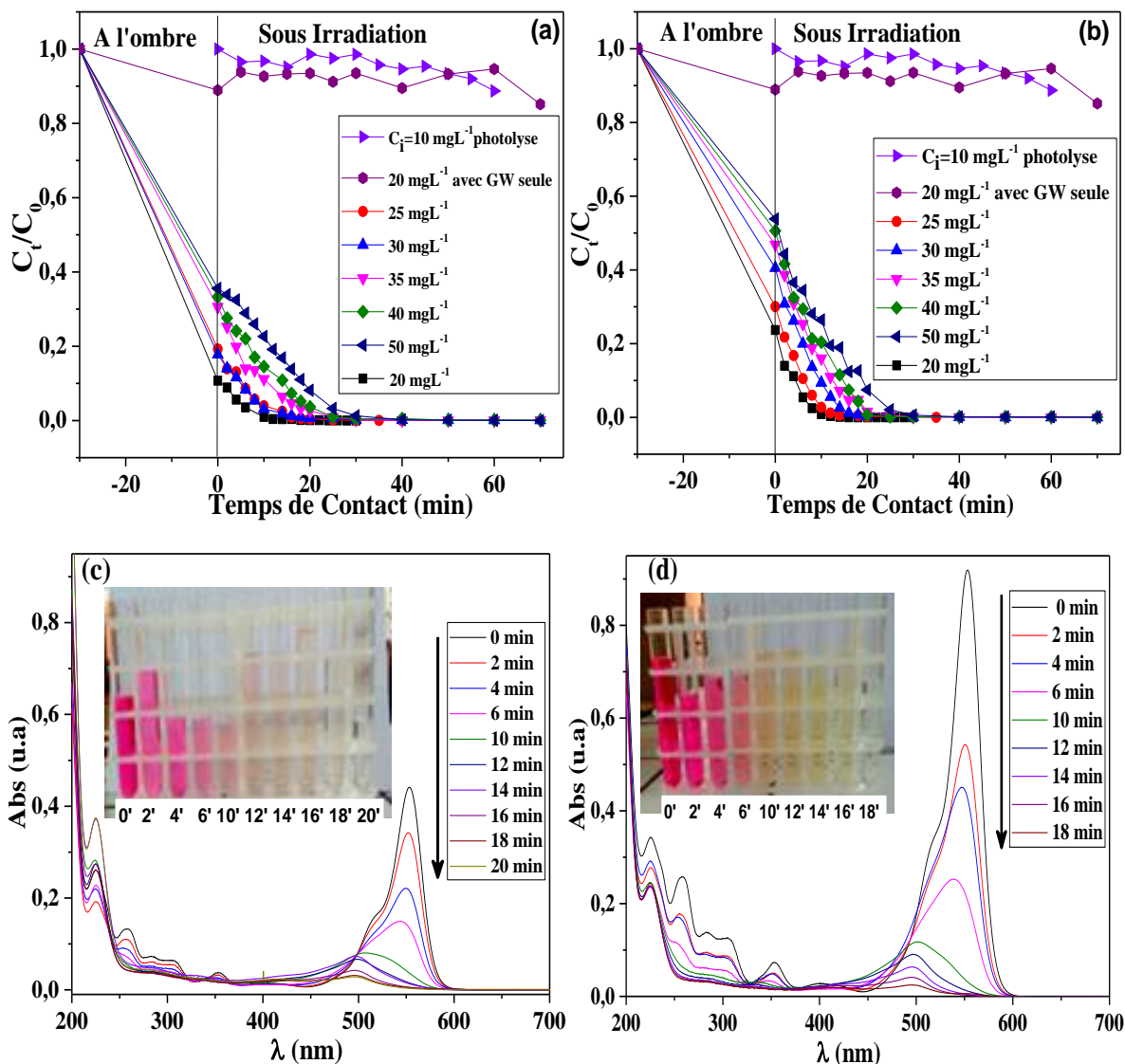


Figure III- 42 : Application du modèle de la cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation de la RhB à différents concentrations par (a) : S-PVP et (b) : S-PVP-GW respectivement, et le balayage de l'évolution spectral de dégradation de la RhB à 20 mg/L sous lampe visible à différents temps par (c) : S-PVP et (d) : S-PVP-GW (pHi=4,44 , 1 g L⁻¹).

➤ Modélisation de la cinétique de photodégradation

Selon plusieurs travaux [182,183], La vitesse de la cinétique photocatalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app}C \quad \text{Eq. III- 16}$$

Avec, K_{app} (min⁻¹) Constante apparente de vitesse de réaction.

L'intégration de l'équation III-15 donne la relation suivante (avec respectivement la condition aux limites $C_t=C_{i,cor}$ à $t=0$).

$$\ln\left(\frac{C_{i,cor}}{C_t}\right) = k_{app} t \quad \text{Eq. III- 17}$$

Les résultats de la photodégradation par S-PVP-GW et S-PVP sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans la figure III-45.

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

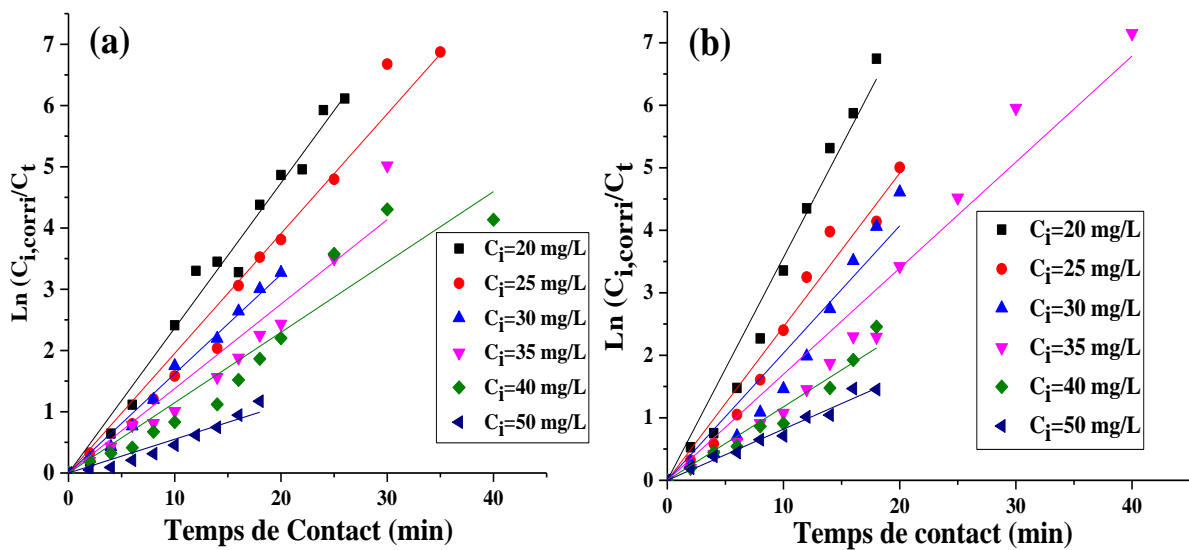


Figure III- 43 : Application du modèle linéaire de la cinétique du pseudo premier ordre à la photodégradation sous visible de la RhB à différents concentrations par (a) : S- PC-PVP et (b) : S- PC-PVP (pH_i=4.44 and 1 g L⁻¹ of solid/solution ratio).

Le tableau III-21 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales r_0 à différentes concentrations initiales de carmin indigo avec le rapport solide/liquide de 1 g/L et pH naturel de la solution est de 4,44. On constate que la vitesse de concentration initial est proportionnelle à la concentration initiale en colorant avec des coefficients de corrélations (R^2) supérieurs à 0,96 dont l'intervalle de concentration initial (de 20 à 50 mg/L).

Tableau III- 20 : L'effet de la concentration initiale de RhB et des matériaux sur la cinétique de la photodégradation

Matériaux	[RhB] _i (mg/L)	[RhB] _{i,cor} (mg/L)	k _{app} (min ⁻¹)	r ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
S-PVP-GW	20	4,46	0,35665	1,58971	0,98823
	25	7,37	0,24572	1,81210	0,98633
	30	12,13	0,20356	2,47012	0,97016
	35	16,20	0,16968	2,74920	0,97544
	40	20,22	0,11762	2,37840	0,97985
	50	27,23	0,08186	2,22898	0,99211
S-PVP	20	2,02	0,23673	0,47571	0,99452
	25	4,73	0,19546	0,92458	0,98826
	30	5,31	0,16214	0,86100	0,99564
	35	10,57	0,13787	1,45750	0,97278
	40	13,32	0,11487	1,52989	0,96329
	50	18,05	0,05514	0,99549	0,9690

[RhB]_i : Concentration initiale de RhB.

[RhB]_{i,cor} : Concentration initiale corrigée de RhB.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène[190]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés:

$$V_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}} \quad \text{Eq. III- 18}$$

La figure III-46 présente le tracé de la courbe de modèle de Langmuir Hinshelwood :

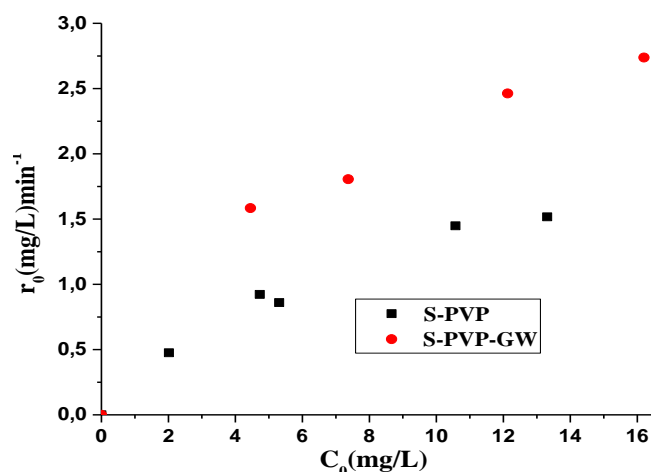


Figure III- 44 : Tracé du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de la RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial= 4,44, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W)

La linéarisation de l'équation III-18 donne l'équation III-19 indiquant la relation entre $1/r_0$ et $1/C_{i,corr}$.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \frac{1}{C_{i,cor}} \quad \text{Eq. III- 19}$$

Où :

r_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 $1/r_0$ en fonction $1/C_{i,cor}$ représenté sur la figure III-47.

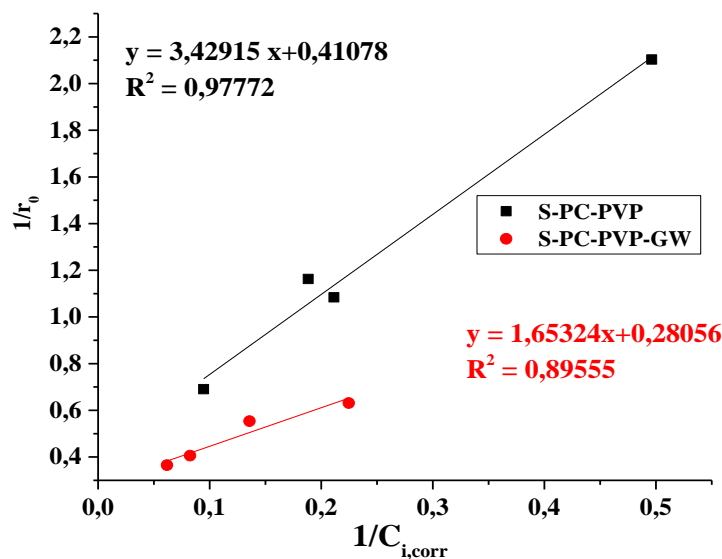


Figure III- 45 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photodécoloration de la RhB par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial= 4.44, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W)

Les valeurs de K_{L-H} et K_{ads} sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-22. Les valeurs de K_{L-H} sont $3,5642 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour S-PVP-GW et $2,4343 \text{ mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ pour S-PVP. Les résultats indiquent que S-PVP-GW est plus efficace que celui en absence de GW.

Tableau III- 21 : 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
S-PVP-GW	3,5643	0,1697	0,8955
S-PVP	2,4344	0,1198	0,9777

c) Identification des espèces responsable à la photodégradation de RhB

La figure III-48 montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photocatalytique par S-PVP et S-PVP-GW sous la lumière visible. Une décoloration complète a été obtenue respectivement après 24 et 18 min sans aucun scavengers. L'addition de l'EDTA (en tant que piègeur de trou) diminue le taux de décoloration. En effet après 20 min et 18 min d'irradiation seulement 80 et 61 % de décoloration ont été obtenus respectivement pour S-PVP et S-PVP-GW. Par ailleurs, lorsque l'acide ascorbique (comme scavengers de superoxyde) est utilisé, des taux d'environ 94 et 86% de décoloration ont été atteints en présence respectivement de S-PVP et S-PVP-GW durant le même temps d'irradiation. En outre, la présence de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) (comme piègeur des « e^- ») provoque une petite diminution de taux de photodécoloration pour les deux matériaux par rapport à celui du cas sans scavengers. Cependant, l'ajout de l'éthanol (comme piègeur de radicaux HO^\bullet) n'a pas sensiblement influé sur le rendement de la photodécoloration par rapport au cas sans scavenger en présence de S-PVP ; en revanche, une petite réduction du taux de décoloration a été observée en présence de S-PVP-GW. Ce résultat indique tout d'abord que la principale espèce réactive responsable de la photodégradation de RhB a été identifiée comme étant le trou (h^+) avec une contribution modérée de O_2^\bullet pour les deux matériaux. Plus encore, une troisième contribution modérée de l'espèce radicalaire hydroxyle (HO^\bullet) a été identifiée uniquement en présence de S-PVP-GW. Cette différence a provoqué un mécanisme de dégradation différent entre les deux matériaux. Ainsi, une probable dé-éthylation de RhB serait produite avec le trou (h^+), en effet, Hu et al [191] rapporte que la dé-éthylation de l'azote est causée par attaque directe de RhB par le trou (h^+).

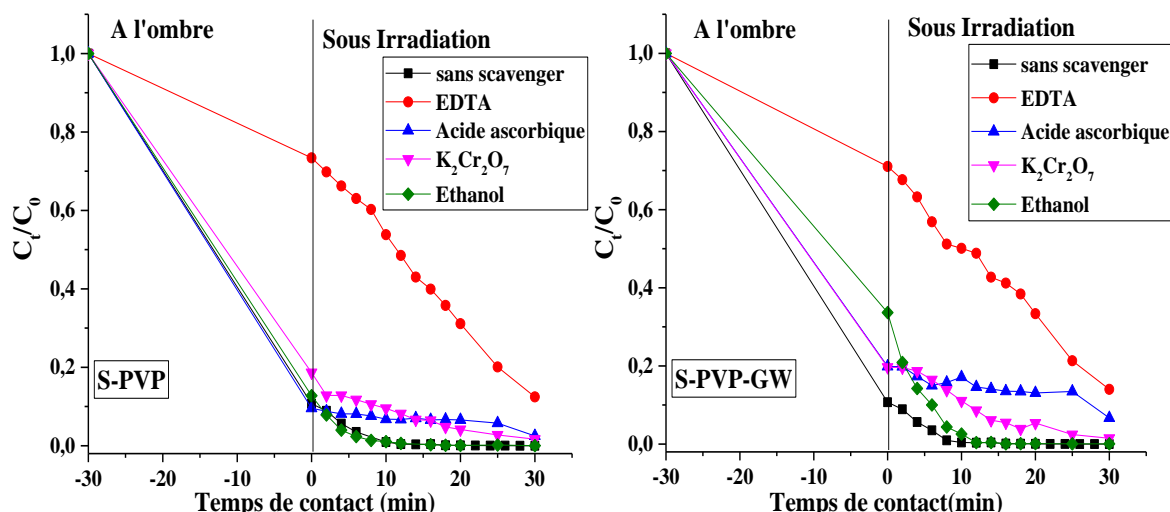
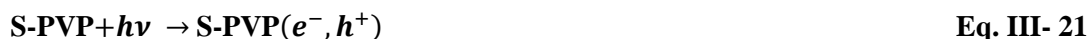


Figure III- 46 : Identification des espèces actives avec différents scavengers sur la photodégradation de RhB à 20 mg/L sous la lumière visible en présence de S-PVP et S-PVP-GW.

Les mécanismes proposés de photodégradation de RhB par les deux photocatalyseurs sont présentés dans les réactions suivantes :



d) L'étude de la réutilisation du photocatalyseur

La stabilité des deux matériaux comme photocatalyseurs sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après huit cycles (Figure III-49-a). Le photocatalyseur S-PVP-GW présente une très bonne stabilité, en effet, une chute d'environ 0,68% dans l'efficacité a été observée (99,32 % de décoloration). En revanche, le S-PVP affiche une chute d'efficacité d'environ 9,46% (90,54 % de décoloration) après huit utilisations (Figure III-49-b).

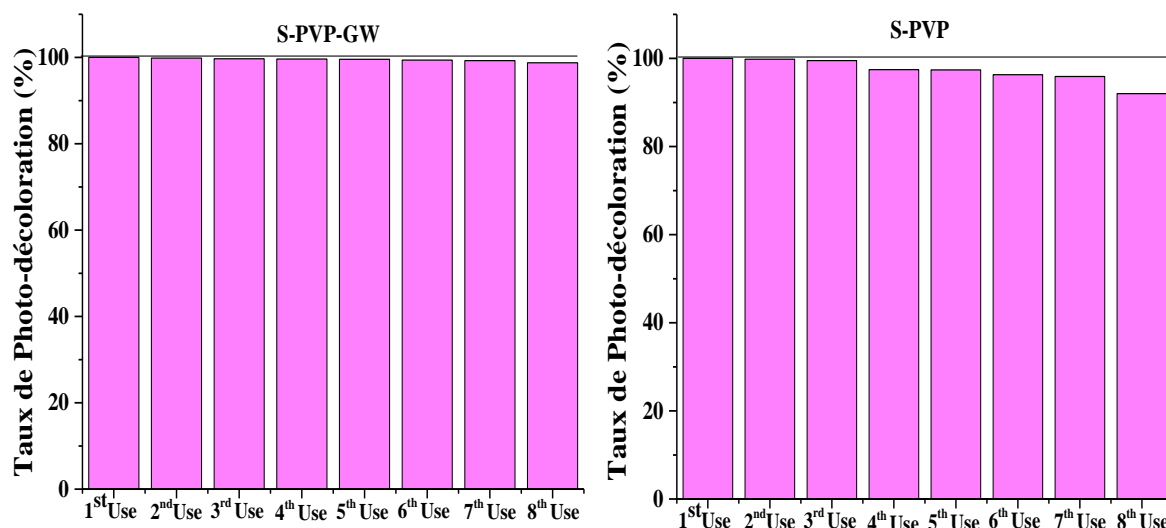


Figure III- 47 : Etude de la stabilité des deux matériaux dans la décoloration photocatalytique de RhB après huit utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 20 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4,44$, rapport solide/solution = 1g/L).

e) Diffractogramme de S-PVP-GW après utilisation dans la dégradation photocatalytique de RhB à 20 mg L^{-1}

La figure III-50 présente l'analyse de diffractogramme avec le matériau de S-PVP-GW après son utilisation dans la dégradation photocatalytique de RhB sous lumière visible en comparaison avec celui de S-PVP-GW avant son utilisation.

Les résultats montrent que le diffractogramme, en particulier le pic le plus intense, n'a été ni décalé ni changé d'intensité et ce après son utilisation.

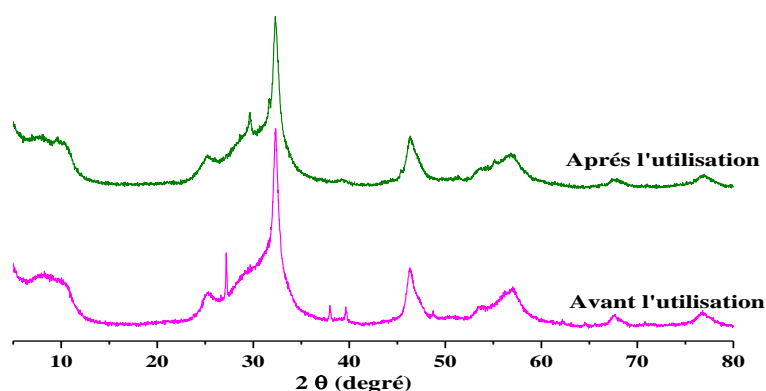


Figure III- 48 : Diffractogramme DRX de S-PVP-GW avant et après utilisation dans la photodégradation de RhB sous lumière visible.

Conclusion Générale

Cette étude, qui s'inscrit dans la thématique de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem. Dans le cadre général de la dépollution de l'eau, a eu pour but d'étudier un procédé d'oxydation avancé dans le domaine de la photocatalyse en milieu hétérogène.

La photocatalyse hétérogène est basée sur la génération des espèces radicalaires à partir de semi-conducteurs et l'irradiation en particulier la lumière visible. Elle représente une alternative très prometteuse; vu que les colorants anioniques et cationiques sont des substances toxiques sur lesquelles les procédés de traitement classique n'apportent de solution efficace à la dépollution.

L'utilisation des semi-conducteurs en particulier l'oxyhalogénure BiOX (X : Br, I) de bismuth a révélé leur performance dans le domaine de photocatalyse hétérogène par rapport à d'autres photocatalyseurs qui sont caractérisés par leur stabilité chimique, leur absorption dans le visible et leur capacité dans la séparation des charges photo-générés (e^-/h^+). Cependant, deux problèmes se démarquent, le premier réside dans la méthode synthèse de semi-conducteur en vue d'élargir son spectre d'absorption vers le visible, le second dans la recombinaison des charges (e^-/h^+) photogénérées de la réaction d'oxydoréduction entre le semi-conducteur et les espèces adsorbés sur la surface. Cette recombinaison limite l'efficacité photocatalytique.

L'objectif de notre travail était de comparer trois méthodes de synthèse entre l'hydrothermale, solvothermale et céramique (mécano-chimique) en vue d'optimiser les performances photocatalytiques du semi-conducteur en réduisant l'énergie de la bande de gap, en provoquant la séparation des charges photo-générées (e^-/h^+) et en même temps en réduisant leur recombinaison.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à la synthèse par méthode HTP et STP des oxyhalogénures hétéro-structure supporté sur GW en présence de PVP comme agent structurant afin d'améliorer ces propriétés photocatalytique sous l'irradiation visible.

Dans la première partie de notre travail, nous avons synthétisé le BiOI supporté et non supporté sur GW par voie solvothermale. Ces matériaux ont subi un traitement thermique à 300, 400, 500°C et 600 °C pendant 1 heure. L'effet de masse de GW a été étudié sur le BiOI-GW calciné à 400°C. Les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, UV-vis DRS, BET et MEB.

L'analyse de DRX indique la présence de plusieurs phases cristallines. L'ajout de GW n'a pas modifié de manière significative ni la cristallinité ni l'intensité des pics dans le cas de matériaux préparés non calcinés. En effet, le traitement thermique à 400 °C a décalé les pics vers les bas angles ça peut être expliqué probablement que les matériaux préparés calcinés à 400°C subissent une dilatation de leurs réseaux cristallins vu que le changement de leurs paramètres de mailles de leur réseau quadratique.

L'analyse par UV-vis DRS a montré que les valeurs les plus basses de l'énergie de la bande interdite sont obtenues avec les matériaux préparés non calcinés avec ou sans présence de GW (BiOINC et BiOI-GWNC). En effet, le traitement thermique affecte une augmentation de l'énergie de la bande interdite pour les matériaux préparés avec ou sans GW par voie STP (BiOI400 et BiOI-GW400). Cette différence peut être expliquée par le fait que le traitement thermique des matériaux préparés a réduit leur taille cristalline et donc augmenté leur énergie de gap. En effet, la taille cristalline petite augmente l'activité photocatalytique. L'adsorption et la desorption de N₂ a mis en évidence une surface BET de BiOI-GW calciné à 400°C proche de celle de BiOI calciné à 400°C. D'autre part, le diamètre des pores de BiOI400 est largement supérieur à celle de BiOI-GW400.

Dans la deuxième partie de notre étude, nous avons synthétisé le H-PVP-GW et S-PVP-GW par voie hydrothermale (HTP) et solvothermale (STP) respectivement. L'effet de rapport molaire Br/I lors de la synthèse des matériaux préparés par STP a été optimisé à Br/I (75%/25%). L'effet de l'ajout lors de synthèse de PVP (comme agent structurant) et GW (pour augmenter la surface spécifique) a été également étudié sur les matériaux synthétisés par STP. Les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, IRTF, UV-vis DRS, BET, XPS et MEB. La DRX a révélé la présence de plusieurs phases cristallines. L'ajout de GW n'a pas modifié de manière significative ni la cristallinité ni l'intensité des pics dans le cas de matériaux préparés par HTP et STP.

L'ajout de PVP n'a pas donné un effet dans les matériaux préparés par HTP. En effet, le pic en position (001) est le plus intense pour les matériaux préparés avec ou sans PVP. En

outre, sur les diffractogrammes des matériaux H-PVP-GW et H-PVP préparés par voie hydrothermale, On a constaté également l'absence des pics qui correspondent à la phase de BiOI, ce qui peut être expliqué probablement par la solubilité de l'iodure en milieu aqueux en comparaison au bromure. En outre, les pics des matériaux préparés par le procédé HTP sont plus étroits que ceux des matériaux synthétisé par STP ce qui se traduit par la taille des cristallites plus petites pour les matériaux de STP que pour ceux de HTP.

Cependant, en comparant entre la méthode solvothermale et hydrothermale, l'ajout de PVP a un effet sur la structure cristalline des matériaux préparés par STP. En effet, le PVP agit comme un agent dirigeant la structure selon le plan en position (110) en comparaison avec les matériaux préparés par STP sans PVP.

Par ailleurs, des pics de faibles intensités attribués à la phase α -Bi₂O₃ ont été identifiés dans les diffractogrammes des matériaux préparés uniquement par STP même à différents rapport molaire de Br/I. En outre les pics des matériaux S-PVP-GW et S-PVP n'ont pas été déplacé en comparaison avec ceux des matériaux S-BiOBr et S-BiOI séparément, ce qui peut suggérer qu'il y a un mélange de trois phases plutôt qu'une solution solide de l'oxyde de bismuth avec les deux halogénures de bismuth (α -Bi₂O₃/BiOBr/BiOI).

L'analyse spectroscopique par Réflectance Diffuse d'UV-vis (UV-vis DRS) a montré les valeurs les plus basses de l'énergie de la bande interdite avec les matériaux préparés par HTP. En outre, la présence de GW lors de la synthèse de matériaux révèle une augmentation de l'énergie de la bande interdite pour les matériaux préparés par les deux voies HTP et STP. On peut expliquer les faibles valeurs de l'énergie de gap des matériaux préparés par HTP par les tailles cristallites (Dc). En effet, les valeurs des tailles des particules correspondantes aux matériaux synthétisés par HTP sont plus grandes de façon remarquables par rapport à celles des matériaux par STP. Par conséquent, les matériaux préparés par STP sont formés par des particules de petites tailles. La taille des particules régit le temps de parcours des charges et assure leur mobilité dans le matériau. Plus celui-ci est court, plus la probabilité de recombinaison diminue. Ce qui peut expliquer probablement la performance photocatalytique des matériaux synthétisés par STP.

L'analyse par XPS a montré l'abondance des trois oxydes Bi₂O₃, BiOBr et BiOI dans le S-PVP-GW que dans S-PVP. En revanche, les résultats ont confirmé la présence de la phase de BiOBr uniquement pour les matériaux synthétisés par HTP. D'autre part, la présence de

laine de verre (GW) n'a pas modifié visiblement l'état d'oxydation de Bismuth dans les photocatalyseurs préparés par HTP et STP.

L'adsorption et la desorption de N_2 à 77 K a mis en évidence les surfaces BET. Le matériau (S-PVP) préparé par la méthode solvothermale avec un rapport molaire (Br/I = (3 :1)) en présence de PVP (5%wt) et sans GW présente une surface spécifique de $48,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. L'ajout de GW (3%wt) a un effet assez important, permettant d'augmenter la surface jusqu'à $63,45 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ (S-PVP-GW).

Tout à d'abord les résultats comparatifs de l'étude d'application des matériaux préparés à la photodégradation de Carmin indigo sous l'irradiation visible ont démontré l'efficacité photocatalytique du BiOI-GW/400 ($m_{GW} = 100 \text{ mg}$) par rapport à d'autres matériaux préparés non calcinés et calcinés à différentes températures et en comparaison avec le matériau de référence TiO_2 P25.

L'activité photocatalytique de BiOIGW400 a été également testée dans la dégradation sous le visible de RhB. les résultats montrent une efficacité médiocre.

Par la suite, les résultats comparatifs de l'étude des applications des matériaux hétérojonction (entre BiOI et BiOBr) préparés à la photodégradation de RhB sous l'irradiation visible ont démontré l'efficacité photocatalytique de S-PVP-GW ($m_{PVP} = 150 \text{ mg}$, $m_{GW} = 100 \text{ mg}$) par rapport à d'autres matériaux préparés synthétisés par voie HTP et STP et celle de TiO_2 P25.

La photodégradation sous lumière visible de carmin indigo a été évaluée pour S-PVP-GW (B/I= (3 :1), $m_{PVP} = 150 \text{ mg}$, $m_{GW} = 100 \text{ mg}$) dans la photodégradation vis à vis du carmin indigo. Les résultats ont démontré une bonne activité photocatalytique mais légèrement moins efficace par rapport à BiOI-GW400 ($m_{GW} = 100 \text{ mg}$).

La modélisation de l'étude d'adsorption et photodégradation sous lumière visible de carmin indigo a été appliquée sur les deux matériaux préparés BiOI-GW400 et BiOI400.

En effet, les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption de Carmin indigo par les deux matériaux préparés BiOI-GW400 et BiOI400 est de pseudo-second ordre et le temps d'équilibre d'adsorption est de 30 minutes et les capacités d'adsorptions sont faibles pour les deux matériaux. En effet, environ 14 mg de colorant sont adsorbés par gramme de BiOI-GW400 et BiOI400 pour une concentration initiale en colorant de 30 mg/L.

Dans l'étude photocatalytique, les résultats ont montré tout d'abord l'inefficacité de la lampe visible en absence de matériau sur la photolyse de carmin indigo. Alors que la présence de matériaux révèle la photodégradation de carmin indigo et photodécoloration complète des matériaux sous la lampe visible après 10 et 20 minutes pour respectivement BiOI-GW400 et BiOI400.

Les résultats de l'étude de l'identification des espèces actives dans la photodégradation de carmin indigo par BiOI-GW400 indiquent tout d'abord que $O_2^{\bullet-}$ est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée et minime de h^+ .

La stabilité de BiOI-GW400 comme photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après six(06) cycles. En effet un taux de décoloration de 93,16% est atteint après six utilisations.

On peut conclure que le traitement thermique à 400°C/1h et l'ajout de GW lors de synthèse de BiOI a permis d'améliorer sa performance photocatalytique dans la dégradation de carmin indigo dans le visible.

La modélisation de l'étude d'adsorption et photodégradation sous lumière visible de RhB ont été appliquée sur les deux matériaux préparés S-PVP-GW et S-PVP.

En effet, les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption de RhB par les deux matériaux préparés S-PVP-GW et S-PVP est de pseudo-second ordre et le temps d'équilibre d'adsorption est de 30 minutes pour les deux matériaux. De plus, les capacités d'adsorption sont faibles pour les deux matériaux. En effet, environ 20 et 27 mg de colorant respectivement sont adsorbés par gramme de S-PVP-GW et S-PVP pour une concentration initiale en colorant de 40 mg/L.

Dans l'étude photocatalytique, les résultats ont montré tout d'abord l'inefficacité de la lampe visible en absence de matériau sur la photolyse de RhB. Alors que la présence de matériaux révèle la photodégradation de RhB des matériaux sous la lampe visible après 18 et 20 minutes pour respectivement S-PVP-GW et S-PVP.

L'étude de l'identification des espèces actives dans la photodégradation de RhB a démontré que le trou h^+ est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée et minime de $O_2^{\bullet-}$ pour les deux matériaux. Plus encore, une troisième contribution modérée de l'espèce radicalaire hydroxyle (HO^{\bullet}) a été identifiée

uniquement en présence de S-PVP-GW. Cette différence a mis en évidence des mécanismes de dégradation différents pour les deux matériaux. Ainsi, une probable dé-éthylation de RhB serait produite avec le trou (h^+).

La stabilité de S-PVP-GW comme photocatalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après huit cycles. Le photocatalyseur montre une très petite diminution. En effet, un taux de décoloration de 99,32 % est atteint après huit utilisations. Cependant, le taux de photodécoloration est de 90,54 % après huit utilisations en présence de S-PVP.

On peut conclure que l'ajout de GW lors de synthèse de S-PVP a permis d'améliorer sa performance photocatalytique dans la dégradation de RhB dans le visible.

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

Références Bibliographiques

- [1] H. Zhang *et al.*, “Carbon quantum dots/Ag₃PO₄ complex photocatalysts with enhanced photocatalytic activity and stability under visible light,” *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 21, pp. 10501–10506, 2012.
- [2] P. Singh *et al.*, “Enhanced photocatalytic activity and stability of AgBr/BiOBr/graphene heterojunction for phenol degradation under visible light,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 23, no. 5, pp. 586–599, 2019.
- [3] D. Kong *et al.*, “Recent advances in visible light-driven water oxidation and reduction in suspension systems,” *Mater. Today*, vol. 21, no. 8, pp. 897–924, 2018.
- [4] X. Wang, S. Li, H. Yu, J. Yu, and S. Liu, “Ag₂O as a new visible-light photocatalyst: self-stability and high photocatalytic activity,” *Chem. Eur. J.*, vol. 17, no. 28, pp. 7777–7780, 2011.
- [5] M. Czaplicka, “Photo-degradation of chlorophenols in the aqueous solution,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 45–59, 2006.
- [6] W. R. Haag and C. C. D. Yao, “Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no. 5, pp. 1005–1013, 1992.
- [7] M. Haddou, “Dégradation de dérivés de l’acide benzoïque par les procédés d’oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse.” Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [8] A. Fujishima, “Photosensitized Electrolytic Oxidation at a TiO₂ Electrode,” *J. Chem. Soc. Japan*, vol. 72, no. 108, pp. 108–113, 1969.
- [9] A. Fujishima and K. Honda, “Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode,” *Nature*, vol. 238, no. 5358, pp. 37–38, 1972.
- [10] S. N. Frank and A. J. Bard, “Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide ion in aqueous solutions at titanium dioxide powder,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 99, no. 1, pp. 303–304, 1977.
- [11] S. N. Frank and A. J. Bard, “Heterogeneous photocatalytic oxidation of cyanide and sulfite in aqueous solutions at semiconductor powders,” *J. Phys. Chem.*, vol. 81, no. 15, pp. 1484–1488, 1977.
- [12] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Choi, and D. W. Bahnemann, “Environmental applications of semiconductor photocatalysis,” *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 1, pp. 69–96, 1995.
- [13] B. Neppolian, H. C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, and V. Murugesan, “Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes,” *J. Hazard.*

- Mater.*, vol. 89, no. 2–3, pp. 303–317, 2002.
- [14] A. R. Khataee, M.-N. Pons, and O. Zahraa, “Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 168, no. 1, pp. 451–457, 2009.
- [15] S. Wen, J. Zhao, G. Sheng, and J. Fu, “Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces,” *Chemosphere*, vol. 46, no. 6, pp. 871–877, 2002.
- [16] Z. Hua, Z. Manping, X. Zongfeng, and G. K. C. Low, “Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos,” *Water Res.*, vol. 29, no. 12, pp. 2681–2688, 1995.
- [17] J. Fernández, J. Kiwi, J. Baeza, J. Freer, C. Lizama, and H. D. Mansilla, “Orange II photocatalysis on immobilised TiO₂: effect of the pH and H₂O₂,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 48, no. 3, pp. 205–211, 2004.
- [18] M. A. Rauf and S. S. Ashraf, “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution,” *Chem. Eng. J.*, vol. 151, no. 1–3, pp. 10–18, 2009.
- [19] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, “Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 6A, p. L561, 2001.
- [20] S. K. Kansal, M. Singh, and D. Sud, “Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 581–590, 2007.
- [21] C. Tang and V. Chen, “The photocatalytic degradation of reactive black 5 using TiO₂/UV in an annular photoreactor,” *Water Res.*, vol. 38, no. 11, pp. 2775–2781, 2004.
- [22] N. M. Mahmoodi, M. Arami, and N. Y. Limaee, “Photocatalytic degradation of triazinic ring-containing azo dye (Reactive Red 198) by using immobilized TiO₂ photoreactor: Bench scale study,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 133, no. 1–3, pp. 113–118, 2006.
- [23] M. H. Habibi, N. Talebian, and J.-H. Choi, “The effect of annealing on photocatalytic properties of nanostructured titanium dioxide thin films,” *Dye. Pigment.*, vol. 73, no. 1, pp. 103–110, 2007.
- [24] I. K. Konstantinou and T. A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 49, no. 1, pp. 1–14, 2004.
- [25] O. Carp, C. L. Huisman, and A. Reller, “Photoinduced reactivity of titanium dioxide,” *Prog. solid state Chem.*, vol. 32, no. 1–2, pp. 33–177, 2004.
- [26] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, and N. Serpone, “Photocatalyzed destruction of water contaminants,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 9, pp. 1522–1529, 1991.

- [27] C. Kormann, D. W. Bahnemann, and M. R. Hoffmann, "Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous titanium dioxide suspensions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 25, no. 3, pp. 494–500, 1991.
- [28] K. Vinodgopal, X. Hua, R. L. Dahlgren, A. G. Lappin, L. K. Patterson, and P. V. Kamat, "Photochemistry of Ru (bpy) 2 (dcbpy) 2+ on Al₂O₃ and TiO₂ surfaces. An insight into the mechanism of photosensitization," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no. 27, pp. 10883–10889, 1995.
- [29] Y. Cho, W. Choi, C.-H. Lee, T. Hyeon, and H.-I. Lee, "Visible light-induced degradation of carbon tetrachloride on dye-sensitized TiO₂," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 5, pp. 966–970, 2001.
- [30] D. Jiang, Y. Xu, D. Wu, and Y. Sun, "Visible-light responsive dye-modified TiO₂ photocatalyst," *J. Solid State Chem.*, vol. 181, no. 3, pp. 593–602, 2008.
- [31] R. R. Blakey, "Quality control and standardisation in the titanium pigment industry," *J. Oil Colour Chem. Assoc.*, vol. 66, no. 10, pp. 297–307, 1983.
- [32] M. K. Akhtar, S. Vemury, and S. E. Pratsinis, "Competition between TiCl₄ hydrolysis and oxidation and its effect on product TiO₂ powder," *AIChE J.*, vol. 40, no. 7, pp. 1183–1192, 1994.
- [33] J. D. Casey and J. S. Haggerty, "Laser-induced vapour-phase synthesis of titanium dioxide," *J. Mater. Sci.*, vol. 22, no. 12, pp. 4307–4312, 1987.
- [34] S.-Y. Kwak, S. H. Kim, and S. S. Kim, "Hybrid organic/inorganic reverse osmosis (RO) membrane for bactericidal anti-fouling. 1. Preparation and characterization of TiO₂ nanoparticle self-assembled aromatic polyamide thin-film-composite (TFC) membrane," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 11, pp. 2388–2394, 2001.
- [35] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, and Y. Taga, "Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides," *Science (80-.)*, vol. 293, no. 5528, pp. 269–271, 2001.
- [36] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, and K. Asai, "Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 3, pp. 454–456, 2002.
- [37] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, and W. B. Ingler, "Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂," *Science (80-.)*, vol. 297, no. 5590, pp. 2243–2245, 2002.
- [38] X. Hong *et al.*, "Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 6, pp. 1548–1552, 2005.
- [39] H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen, and Y. Yan, "Photocatalytic activity enhancing for titanium dioxide by co-doping with bromine and chlorine," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 846–849, 2004.
- [40] E. Szabó-Bárdos, H. Czili, and A. Horváth, "Photocatalytic oxidation of oxalic acid enhanced by silver deposition on a TiO₂ surface," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 154, no. 2–3, pp. 195–201, 2003.

- [41] C. He, Y. Yu, X. Hu, and A. Larbot, "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 200, no. 1–4, pp. 239–247, 2002.
- [42] S. Sakthivel, M. V Shankar, M. Palanichamy, B. Arabindoo, D. W. Bahnemann, and V. Murugesan, "Enhancement of photocatalytic activity by metal deposition: characterisation and photonic efficiency of Pt, Au and Pd deposited on TiO₂ catalyst," *Water Res.*, vol. 38, no. 13, pp. 3001–3008, 2004.
- [43] B. Sun, P. G. Smirniotis, and P. Boolchand, "Visible light photocatalysis with platinized rutile TiO₂ for aqueous organic oxidation," *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11397–11403, 2005.
- [44] S. Sen, S. Mahanty, S. Roy, O. Heintz, S. Bourgeois, and D. Chaumont, "Investigation on sol–gel synthesized Ag-doped TiO₂ cermet thin films," *Thin Solid Films*, vol. 474, no. 1–2, pp. 245–249, 2005.
- [45] W. Choi, A. Termin, and M. R. Hoffmann, "Effects of metal-ion dopants on the photocatalytic reactivity of quantum-sized TiO₂ particles," *Angew. Chemie Int. Ed. English*, vol. 33, no. 10, pp. 1091–1092, 1994.
- [46] J. Navío, G. Colón, M. I. Litter, and G. N. Bianco, "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron (III) acetylacetonate," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 106, no. 3, pp. 267–276, 1996.
- [47] H. Li, G. Zhao, G. Han, and B. Song, "Hydrophilicity and photocatalysis of Ti_{1-x}V_xO₂ films prepared by sol–gel method," *Surf. Coatings Technol.*, vol. 201, no. 18, pp. 7615–7618, 2007.
- [48] R. Chatti, S. S. Rayalu, N. Dubey, N. Labhsetwar, and S. Devotta, "Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials," *Sol. energy Mater. Sol. cells*, vol. 91, no. 2–3, pp. 180–190, 2007.
- [49] K. Lv *et al.*, "(Bi, C and N) codoped TiO₂ nanoparticles," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 1, pp. 396–401, 2009.
- [50] A. Kudo, K. Omori, and H. Kato, "A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO₄ powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 49, pp. 11459–11467, 1999.
- [51] C. Zhang and Y. Zhu, "Synthesis of square Bi₂WO₆ nanoplates as high-activity visible-light-driven photocatalysts," *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 13, pp. 3537–3545, 2005.
- [52] J. Ren, W. Wang, M. Shang, S. Sun, and E. Gao, "Heterostructured bismuth molybdate composite: preparation and improved photocatalytic activity under visible-light irradiation," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 3, no. 7, pp. 2529–2533, 2011.
- [53] Y. Liu *et al.*, "Enhancement of visible light mineralization ability and photocatalytic activity of BiPO₄/BiOI," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 163, pp. 547–553, 2015.
- [54] L. Zhou, W. Wang, H. Xu, S. Sun, and M. Shang, "Bi₂O₃ hierarchical nanostructures:

- controllable synthesis, growth mechanism, and their application in photocatalysis,” *Chem. Eur. J.*, vol. 15, no. 7, pp. 1776–1782, 2009.
- [55] L. Ye, J. Liu, C. Gong, L. Tian, T. Peng, and L. Zan, “Two Different Roles of Metallic Ag on Ag / AgX / BiOX (X = Cl , Br) Visible Light Photocatalysts : Surface Plasmon Resonance and Z- Scheme Bridge,” 2012.
- [56] L. Ye, J. Liu, Z. Jiang, T. Peng, and L. Zan, “Facets coupling of BiOBr-g-C₃N₄ composite photocatalyst for enhanced visible-light-driven photocatalytic activity,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142, pp. 1–7, 2013.
- [57] M. D. Hernández-Alonso, F. Fresno, S. Suárez, and J. M. Coronado, “Development of alternative photocatalysts to TiO₂: challenges and opportunities,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 2, no. 12, pp. 1231–1257, 2009.
- [58] M. W. Stoltzfus, P. M. Woodward, R. Seshadri, J.-H. Klepeis, and B. Bursten, “Structure and bonding in SnWO₄, PbWO₄, and BiVO₄: lone pairs vs inert pairs,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 3839–3850, 2007.
- [59] H. G. Kim, O. S. Becker, J. S. Jang, S. M. Ji, P. H. Borse, and J. S. Lee, “A generic method of visible light sensitization for perovskite-related layered oxides: Substitution effect of lead,” *J. Solid State Chem.*, vol. 179, no. 4, pp. 1214–1218, 2006.
- [60] C. Colbeau-Justin, M. Kunst, and D. Huguenin, “Structural influence on charge-carrier lifetimes in TiO₂ powders studied by microwave absorption,” *J. Mater. Sci.*, vol. 38, no. 11, pp. 2429–2437, 2003.
- [61] H. Fröhlich and N. F. Mott, “The mean free path of electrons in polar crystals,” *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 171, no. 947, pp. 496–504, 1939.
- [62] F. E. Osterloh, “Inorganic materials as catalysts for photochemical splitting of water,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 35–54, 2008.
- [63] D. Meissner, R. Memming, B. Kastening, and D. Bahnemann, “Fundamental problems of water splitting at cadmium sulfide,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 127, no. 5, pp. 419–423, 1986.
- [64] E. Tátrai, M. Náray, M. Brózik, Z. Adamis, and G. Ungváry, “Combined pulmonary toxicity of diethyldithiocarbamate and lead (II) oxide in rats,” in *Journal of Applied Toxicology: An International Forum Devoted to Research and Methods Emphasizing Direct Clinical, Industrial and Environmental Applications*, 1998, vol. 18, no. 1, pp. 33–38.
- [65] J. V. Rao, P. Kavitha, and A. P. Rao, “Comparative toxicity of tetra ethyl lead and lead oxide to earthworms, *Eisenia fetida* (Savigny),” *Environ. Res.*, vol. 92, no. 3, pp. 271–276, 2003.
- [66] T. Kako, Z. Zou, M. Katagiri, and J. Ye, “Decomposition of organic compounds over NaBiO₃ under visible light irradiation,” *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 2, pp. 198–202, 2007.
- [67] W. F. Yao *et al.*, “Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate

- Bi₄Ti₃O₁₂,” *Mater. Lett.*, vol. 57, no. 13–14, pp. 1899–1902, 2003.
- [68] J. Yu, J. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, and J. Wang, “Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi₂WO₆ powders,” *J. Solid State Chem.*, vol. 178, no. 6, pp. 1968–1972, 2005.
- [69] L. Zhang, W. Wang, S. Sun, J. Xu, M. Shang, and J. Ren, “Hybrid Bi₂SiO₅ mesoporous microspheres with light response for environment decontamination,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 97–101, 2010.
- [70] J. Zhang *et al.*, “Self-assembled 3-D architectures of BiOBr as a visible light-driven photocatalyst,” *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 9, pp. 2937–2941, 2008.
- [71] M. Lavergne, “pour la photocatalyse dans le visible To cite this version : Marie-Anne LAVERGNE Synthèse et caractérisation d ’ oxydes mixtes de bismuth pour la photocatalyse dans le visible,” 2014.
- [72] X. Zhang, Z. Ai, F. Jia, and L. Zhang, “Generalized One-Pot Synthesis , Characterization , and Photocatalytic Activity of Hierarchical BiOX (X) Cl , Br , I) Nanoplate Microspheres,” pp. 747–753, 2008.
- [73] L. Chen *et al.*, “Room-Temperature Synthesis of Flower-Like BiOX (X □ Cl, Br, I) Hierarchical Structures and Their Visible-Light Photocatalytic Activity,” 2013.
- [74] Y. Yu *et al.*, “A Bi/BiOCl heterojunction photocatalyst with enhanced electron–hole separation and excellent visible light photodegrading activity,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 2, no. 6, pp. 1677–1681, 2014.
- [75] T. Yan *et al.*, “Fabrication of hierarchical BiOI / Bi₂MoO₆ heterojunction for degradation of bisphenol A and dye under visible light irradiation,” *J. Alloys Compd.*, vol. 634, pp. 223–231, 2015.
- [76] W. Zhang, Y. Sun, J. Li, W. Cen, and Z. Cui, “Visible-light-induced charge transfer pathway and photocatalysis mechanism on Bi semimetal @ defective BiOBr hierarchical microspheres,” vol. 357, pp. 41–50, 2018.
- [77] Y. Li, J. Wang, H. Yao, L. Dang, and Z. Li, “Efficient decomposition of organic compounds and reaction mechanism with BiOI photocatalyst under visible light irradiation,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 334, no. 1–2, pp. 116–122, 2011.
- [78] X. Jin, L. Ye, H. Xie, and G. Chen, “Bismuth-rich bismuth oxyhalides for environmental and energy photocatalysis,” *Coord. Chem. Rev.*, vol. 349, pp. 84–101, 2017.
- [79] J. Shang *et al.*, “Bismuth oxybromide with reasonable photocatalytic reduction activity under visible light,” *Acs Catal.*, vol. 4, no. 3, pp. 954–961, 2014.
- [80] Z. Wei *et al.*, “Green and controllable synthesis of one-dimensional Bi₂O₃/BiOI heterojunction for highly efficient visible-light-driven photocatalytic reduction of Cr (VI),” *Chemosphere*, p. 127210, 2020.
- [81] X. Jia, J. Cao, H. Lin, Y. Chen, W. Fu, and S. Chen, “Journal of Molecular Catalysis

- A: Chemical with largely enhanced electron-hole separation efficiency and photocatalytic performances,” vol. 409, pp. 94–101, 2015.
- [82] K. Zhang, C. Liu, F. Huang, C. Zheng, and W. Wang, “Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst,” vol. 68, pp. 125–129, 2006.
- [83] H. Cheng, B. Huang, Y. Dai, X. Qin, and X. Zhang, “One-step synthesis of the nanostructured AgI/BiOI composites with highly enhanced visible-light photocatalytic performances,” *Langmuir*, vol. 26, no. 9, pp. 6618–6624, 2010.
- [84] A. N. Huizhong, D. U. Yi, W. Tianmin, W. Cong, H. A. O. Weichang, and J. ZHANG, “Photocatalytic properties of biox (X= Cl, Br, and I),” *Rare Met.*, vol. 27, no. 3, pp. 243–250, 2008.
- [85] X. Chang *et al.*, “BiOX (X= Cl, Br, I) photocatalysts prepared using NaBiO₃ as the Bi source: Characterization and catalytic performance,” *Catal. Commun.*, vol. 11, no. 5, pp. 460–464, 2010.
- [86] W. L. Huang, “Electronic structures and optical properties of BiOX (X= F, Cl, Br, I) via DFT calculations,” *J. Comput. Chem.*, vol. 30, no. 12, pp. 1882–1891, 2009.
- [87] W. Wang, F. Huang, X. Lin, and J. Yang, “Visible-light-responsive photocatalysts x BiOBr –(1 Å x) BiOI,” vol. 9, pp. 8–12, 2008.
- [88] Y. Lei *et al.*, “Room temperature, template-free synthesis of BiOI hierarchical structures: visible-light photocatalytic and electrochemical hydrogen storage properties,” *Dalt. Trans.*, vol. 39, no. 13, pp. 3273–3278, 2010.
- [89] X. Xiao and W.-D. Zhang, “Facile synthesis of nanostructured BiOI microspheres with high visible light-induced photocatalytic activity,” *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 28, pp. 5866–5870, 2010.
- [90] F. Cao *et al.*, “Preparation of uniform BiOI nanoflowers with visible light-induced photocatalytic activity,” *Aust. J. Chem.*, vol. 69, no. 2, pp. 212–219, 2016.
- [91] X. Lin, T. Huang, F. Huang, W. Wang, and J. Shi, “Photocatalytic activity of a Bi-based oxychloride Bi₃O₄Cl,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 110, no. 48, pp. 24629–24634, 2006.
- [92] Z. Ai, W. Ho, S. Lee, and L. Zhang, “Efficient photocatalytic removal of NO in indoor air with hierarchical bismuth oxybromide nanoplate microspheres under visible light,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 11, pp. 4143–4150, 2009.
- [93] K.-L. Zhang, C.-M. Liu, F.-Q. Huang, C. Zheng, and W.-D. Wang, “Study of the electronic structure and photocatalytic activity of the BiOCl photocatalyst,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, no. 3–4, pp. 125–129, 2006.
- [94] X. Chang *et al.*, “Photocatalytic degradation of PCP-Na over BiOI nanosheets under simulated sunlight irradiation,” *Catal. Commun.*, vol. 10, no. 15, pp. 1957–1961, 2009.
- [95] F. Fang, L. Chen, and L.-M. Wu, “Syntheses, morphologies and properties of BiOI nanolamellas and BiSI nanorods,” 2009.

- [96] B. Li, H. Huang, Y. Guo, and Y. Zhang, "Applied Surface Science Diatomite-immobilized BiOI hybrid photocatalyst: Facile deposition synthesis and enhanced photocatalytic activity," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 353, pp. 1179–1185, 2015.
- [97] C. Liao, Z. Ma, G. Dong, and J. Qiu, "BiOI nanosheets decorated TiO₂ nanofiber: Tailoring water purification performance of photocatalyst in structural and photo-responsivity aspects," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 314, pp. 481–489, 2014.
- [98] Y. Chen, M. Wen, and Q. Wu, "Stepwise blossoming of BiOBr nanoplate-assembled microflowers and their visible-light photocatalytic activities," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 8, pp. 3035–3039, 2011.
- [99] H. Zhang, L. Liu, and Z. Zhou, "First-principles studies on facet-dependent photocatalytic properties of bismuth oxyhalides (BiOXs)," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 24, pp. 9224–9229, 2012.
- [100] D. Zhang, J. Li, Q. Wang, and Q. Wu, "High {001} facets dominated BiOBr lamellas: facile hydrolysis preparation and selective visible-light photocatalytic activity," *J. Mater. Chem. A*, vol. 1, no. 30, pp. 8622–8629, 2013.
- [101] D. Mao *et al.*, "Ionic liquid-assisted hydrothermal synthesis of square BiOBr nanoplates with highly efficient photocatalytic activity," *Mater. Lett.*, vol. 118, pp. 154–157, 2014.
- [102] L. Zhang, X.-F. Cao, X.-T. Chen, and Z.-L. Xue, "BiOBr hierarchical microspheres: microwave-assisted solvothermal synthesis, strong adsorption and excellent photocatalytic properties," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 354, no. 2, pp. 630–636, 2011.
- [103] J. Henle, P. Simon, A. Frenzel, S. Scholz, and Sjc. Kaskel, "Nanosized BiOX (X= Cl, Br, I) particles synthesized in reverse microemulsions," *Chem. Mater.*, vol. 19, no. 3, pp. 366–373, 2007.
- [104] H. Cheng, B. Huang, and Y. Dai, "Engineering BiOX (X= Cl, Br, I) nanostructures for highly efficient photocatalytic applications," *Nanoscale*, vol. 6, no. 4, pp. 2009–2026, 2014.
- [105] J. Cao, B. Xu, B. Luo, H. Lin, and S. Chen, "Novel BiOI / BiOBr heterojunction photocatalysts with enhanced visible light photocatalytic properties," *CATCOM*, vol. 13, no. 1, pp. 63–68, 2011.
- [106] Y. Cui, J. Briscoe, and S. Dunn, "Effect of Ferroelectricity on Solar-Light-Driven Photocatalytic Activity of BaTiO₃□ Influence on the Carrier Separation and Stern Layer Formation," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 21, pp. 4215–4223, 2013.
- [107] Z. Tang, W. Yin, L. Zhang, B. Wen, D. Zhang, and L. Liu, "Spatial separation of photo-generated electron-hole pairs in BiOBr / BiOI bilayer to facilitate water splitting," *Nat. Publ. Gr.*, no. June, pp. 1–9, 2016.
- [108] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes," *Chem. Rev.*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005.
- [109] H. Liu *et al.*, "Engineering design of hierarchical g-C₃N₄@ Bi/BiOBr ternary

- heterojunction with Z-scheme system for efficient visible-light photocatalytic performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 798, pp. 741–749, 2019.
- [110] D. Yuan *et al.*, “Synthesis and photocatalytic activity of gC₃N₄/BiOI/BiOBr ternary composites,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 47, pp. 41204–41213, 2016.
- [111] C.-W. Siao *et al.*, “BiOxCly/BiOmBrn/BiOpIq/GO quaternary composites: syntheses and application of visible-light-driven photocatalytic activities,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 544, pp. 25–36, 2019.
- [112] Y.-H. Lee, Y.-M. Dai, J.-Y. Fu, and C.-C. Chen, “A series of bismuth-oxychloride/bismuth-oxyiodide/graphene-oxide nanocomposites: Synthesis, characterization, and photocatalytic activity and mechanism,” *Mol. Catal.*, vol. 432, pp. 196–209, 2017.
- [113] X. Su, J. Yang, X. Yu, Y. Zhu, and Y. Zhang, “In situ grown hierarchical 50% BiOCl/BiOI hollow flowerlike microspheres on reduced graphene oxide nanosheets for enhanced visible-light photocatalytic degradation of rhodamine B,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 502–512, 2018.
- [114] S. Gao *et al.*, “Photocatalytic removal of tetrabromobisphenol A by magnetically separable flower-like BiOBr/BiOI/Fe₃O₄ hybrid nanocomposites under visible-light irradiation,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 331, pp. 1–12, 2017.
- [115] Z. Jiang *et al.*, “Immobilization of BiOX (X= Cl, Br) on activated carbon fibers as recycled photocatalysts,” *Dalt. Trans.*, vol. 43, no. 22, pp. 8170–8173, 2014.
- [116] M. Zhang, C. Shao, X. Zhang, and Y. Liu, “Bismuth oxychloride/carbon nanofiber heterostructures for the degradation of 4-nitrophenol,” *CrystEngComm*, vol. 17, no. 38, pp. 7276–7282, 2015.
- [117] B. Weng, F. Xu, and J. Xu, “Hierarchical structures constructed by BiOX (X= Cl, I) nanosheets on CNTs/carbon composite fibers for improved photocatalytic degradation of methyl orange,” *J. nanoparticle Res.*, vol. 16, no. 12, p. 2766, 2014.
- [118] G. Wang, J. Wang, and P. Yang, “Composited BiOI Nanoplatelets on carbon fibers towards enhanced photocatalysis,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 18, no. 1, pp. 309–313, 2018.
- [119] X. Yang, X. Wang, Y. Zhao, L. Xu, T. Wang, and X. Zhang, “Preparation of recyclable BiOI/luffa fiber composite and its highly efficient visible light photocatalytic properties,” *J. Clean. Prod.*, vol. 200, pp. 945–953, 2018.
- [120] M. Yadav, S. Garg, A. Chandra, and K. Hernadi, “Immobilization of green BiOX (X= Cl, Br and I) photocatalysts on ceramic fibers for enhanced photocatalytic degradation of recalcitrant organic pollutants and efficient regeneration process,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 14, pp. 17715–17722, 2019.
- [121] Y. Wang *et al.*, “Photocatalytic degradation of rhodamin B and diclofenac sodium on hollow hierarchical microspheres of BiOBr modified with sepiolite and polyvinyl pyrrolidone (PVP),” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 244, pp. 12–22, 2019.

- [122] Y. Zhang, G. Shan, F. Dong, C. Wang, and L. Zhu, "Glass fiber supported BiOI thin-film fixed-bed photocatalytic reactor for water decontamination under solar light irradiation," *J. Environ. Sci.*, vol. 80, pp. 277–286, 2019.
- [123] M. Du *et al.*, "Advanced photocatalytic performance of novel BiOBr/BiOI/cellulose composites for the removal of organic pollutant," *Cellulose*, vol. 26, no. 9, pp. 5543–5557, 2019.
- [124] M. Du, Y. Du, Y. Feng, Z. Li, and J. Wang, "Advanced photocatalytic performance of novel BiOBr / BiOI / cellulose composites for the removal of organic pollutant," vol. 1, pp. 5543–5557, 2019.
- [125] L. Lin, M. Huang, L. Long, Z. Sun, W. Zheng, and D. Chen, "Fabrication of a three-dimensional BiOBr / BiOI photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic performance," *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 8, pp. 11493–11501, 2014.
- [126] J. Hou, C. Yang, Z. Wang, W. Zhou, S. Jiao, and H. Zhu, "In situ synthesis of α - β phase heterojunction on Bi₂O₃ nanowires with exceptional visible-light photocatalytic performance," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 142, pp. 504–511, 2013.
- [127] M. Mansour *et al.*, "Combined effect between PVP and glass wool for improvement of the photocatalytic activity under visible light of bismuth (III) oxyhalide and access to α -Bi₂O₃-BiOI-BiOBr," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 534, p. 147577, 2020.
- [128] H. Huang, X. Han, X. Li, S. Wang, P. K. Chu, and Y. Zhang, "Fabrication of multiple heterojunctions with tunable visible-light-active photocatalytic reactivity in BiOBr–BiOI full-range composites based on microstructure modulation and band structures," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 7, no. 1, pp. 482–492, 2015.
- [129] X. Zhang, C.-Y. Wang, L.-W. Wang, G.-X. Huang, W.-K. Wang, and H.-Q. Yu, "Fabrication of BiOBr x I 1– x photocatalysts with tunable visible light catalytic activity by modulating band structures," *Sci. Rep.*, vol. 6, p. 22800, 2016.
- [130] H. Huang, X. Li, X. Han, N. Tian, Y. Zhang, and T. Zhang, "Moderate band-gap-broadening induced high separation of electron–hole pairs in Br substituted BiOI: a combined experimental and theoretical investigation," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 5, pp. 3673–3679, 2015.
- [131] K. K. Bera, R. Majumdar, M. Chakraborty, and S. K. Bhattacharya, "Phase control synthesis of α , β and α/β Bi₂O₃ hetero-junction with enhanced and synergistic photocatalytic activity on degradation of toxic dye, Rhodamine-B under natural sunlight," *J. Hazard. Mater.*, vol. 352, pp. 182–191, 2018.
- [132] T. Jiang, J. Li, Y. Gao, L. Li, T. Lu, and L. Pan, "BiOBr/BiOF composites for efficient degradation of rhodamine B and nitrobenzene under visible light irradiation," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 490, pp. 812–818, 2017.
- [133] S. Zarezadeh, A. Habibi-Yangjeh, M. Mousavi, and S. Ghosh, "Synthesis of novel pnp BiOBr/ZnO/BiOI heterostructures and their efficient photocatalytic performances in removals of dye pollutants under visible light," *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol.

- 389, p. 112247, 2020.
- [134] J. Li *et al.*, “Visible-light photocatalytic performance, recovery and degradation mechanism of ternary magnetic Fe₃O₄/BiOBr/BiOI composite,” *RSC Adv.*, vol. 9, no. 41, pp. 23545–23553, 2019.
- [135] I. Benyamina, K. Manseri, M. Mansour, B. Benalioua, A. Bentouami, and B. Boury, “New Bi₂O₃-ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 483, pp. 859–869, 2019.
- [136] R. Hao, X. Xiao, X. Zuo, J. Nan, and W. Zhang, “Efficient adsorption and visible-light photocatalytic degradation of tetracycline hydrochloride using mesoporous BiOI microspheres,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 209–210, pp. 137–145, 2012.
- [137] X. Shi *et al.*, “PVP assisted hydrothermal synthesis of BiOBr hierarchical nanostructures and high photocatalytic capacity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 222, pp. 120–127, 2013.
- [138] K. Li *et al.*, “Controllable synthesis of {001} facet dependent foursquare BiOCl nanosheets: a high efficiency photocatalyst for degradation of methyl orange,” *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 238–249, 2017.
- [139] A. Malathi, P. Arunachalam, J. Madhavan, A. M. Al-Mayouf, and M. A. Ghanem, “Rod-on-flake α -FeOOH/BiOI nanocomposite: Facile synthesis, characterization and enhanced photocatalytic performance,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 537, pp. 435–445, 2018.
- [140] A. Phuruangrat, S. Thongtem, and T. Thongtem, “Synthesis of Hierarchical BiOBr Nanostructure Flowers by PVP-Assisted Hydrothermal Method and Their Photocatalytic Activities,” *J. Electron. Mater.*, vol. 48, no. 12, pp. 8031–8038, 2019.
- [141] J. H. Thomas, “Apparatus for manufacturing glass wool.” Google Patents, 12-Mar-1940.
- [142] S. Games and J. H. Thomas, “Method of making filamentous glass.” Google Patents, 03-Nov-1942.
- [143] A. S. Iberall, “Permeability of glass wool and other highly porous media,” *J. Res. Natl. Bur. Stand. (1934)*, vol. 45, no. 5, pp. 398–406, 1950.
- [144] R. Jenkins and R. L. Snyder, *Introduction to X-ray powder diffractometry*, no. 543.427 JEN. 1996.
- [145] R. López and R. Gómez, “Band-gap energy estimation from diffuse reflectance measurements on sol–gel and commercial TiO₂: a comparative study,” *J. sol-gel Sci. Technol.*, vol. 61, no. 1, pp. 1–7, 2012.
- [146] H. Lin, C. P. Huang, W. Li, C. Ni, S. I. Shah, and Y.-H. Tseng, “Size dependency of nanocrystalline TiO₂ on its optical property and photocatalytic reactivity exemplified by 2-chlorophenol,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 68, no. 1–2, pp. 1–11, 2006.

- [147] J. Aguado, R. Van Grieken, M.-J. López-Muñoz, and J. Marugán, “A comprehensive study of the synthesis, characterization and activity of TiO₂ and mixed TiO₂/SiO₂ photocatalysts,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 312, pp. 202–212, 2006.
- [148] B. Benalioua, M. Mansour, A. Bentouami, B. Boury, and E. H. Elandaloussi, “The layered double hydroxide route to Bi–Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 288, pp. 158–167, 2015.
- [149] J.-C. Saurin, “Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales,” *Gastroentérologie Clin. Biol.*, vol. 33, no. 10–11, pp. F1–F6, 2009.
- [150] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, and M. M. Mohamed, “Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 299, pp. 95–102, 2006.
- [151] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, and S. Inutsuka, “Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine,” *Endoscopy*, vol. 14, no. 04, pp. 119–123, 1982.
- [152] W. F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T. J. Akamatsu, and J. J. Bonica, “Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine,” *J. Urol.*, vol. 100, no. 6, pp. 775–778, 1968.
- [153] C. Preininger, G. J. Mohr, I. Klimant, and O. S. Wolfbeis, “Ammonia fluorosensors based on reversible lactonization of polymer-entrapped rhodamine dyes, and the effects of plasticizers,” *Anal. Chim. Acta*, vol. 334, no. 1–2, pp. 113–123, 1996.
- [154] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, and Y. Ju, “Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO₃: pathways and mechanism,” *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no. 37, pp. 10024–10032, 2009.
- [155] H. Fu, C. Pan, W. Yao, and Y. Zhu, “Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi₂WO₆,” *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 47, pp. 22432–22439, 2005.
- [156] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, and J. Zhao, “Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO₂ and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation,” *Langmuir*, vol. 24, no. 14, pp. 7338–7345, 2008.
- [157] F. Chen, J. Zhao, and H. Hidaka, “Highly selective deethylation of rhodamine B: Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO₂/SiO₂ composite photocatalyst,” *Int. J. Photoenergy*, vol. 5, 2003.
- [158] H. Fu, L. Zhang, W. Yao, and Y. Zhu, “Photocatalytic properties of nanosized Bi₂WO₆ catalysts synthesized via a hydrothermal process,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 100–110, 2006.
- [159] A. Bentouami, “Contribution à l’étude de l’élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées,” *Thèses Dr. Univ. des sciences Technol. d’Oran*, 2007.
- [160] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, and J. M. Herrmann, “Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth: Mineralization of the azo group to nitrogen,” *Appl.*

- Catal. B Environ.*, vol. 51, no. 3, pp. 183–194, 2004.
- [161] X. Yin, F. Xin, F. Zhang, S. Wang, and G. Zhang, “Kinetic study on photocatalytic degradation of 4BS azo dye over TiO₂ in slurry,” *Environ. Eng. Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 1000–1008, 2006.
- [162] M. A. Hasnat, I. A. Siddiquey, and A. Nuruddin, “Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and an anionic dye,” *Dye. Pigment.*, vol. 66, no. 3, pp. 185–188, 2005.
- [163] C. Comminellis and A. Nerini, “Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 25, no. 1, pp. 23–28, 1995.
- [164] Y. S. Ho and G. McKay, “Kinetic model for lead (II) sorption on to peat,” *Adsorpt. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 4, pp. 243–255, 1998.
- [165] Y.-S. Ho, “Second-order kinetic model for the sorption of cadmium onto tree fern: a comparison of linear and non-linear methods,” *Water Res.*, vol. 40, no. 1, pp. 119–125, 2006.
- [166] I. Langmuir, “The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 40, no. 9, pp. 1361–1403, 1918.
- [167] F. Li *et al.*, “Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated N–B–F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 144, pp. 442–453, 2014.
- [168] L. M. Pastrana-Martínez *et al.*, “TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light,” *Chem. Eng. J.*, vol. 224, pp. 17–23, 2013.
- [169] L. Kong *et al.*, “Rapid synthesis of BiOBr_{1-x} photocatalysts: Insights to the visible-light photocatalytic activity and strong deviation from Vegard’s law,” *Catal. Today*, vol. 335, pp. 477–484, 2019.
- [170] J. Lu *et al.*, “Synthesis of visible-light-driven BiOBr_{1-x} solid solution nanoplates by ultrasound-assisted hydrolysis method with tunable bandgap and superior photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 732, pp. 167–177, 2018.
- [171] Y. Wang *et al.*, “Enhanced photocatalytic bacteriostatic activity towards Escherichia coli using 3D hierarchical microsphere BiOI/BiOBr under visible light irradiation,” *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 15, no. 5, pp. 666–672, 2016.
- [172] V. Mahmoodi, A. Ahmadpour, T. R. Bastami, and M. T. H. Mosavian, “PVP assisted synthesis of high efficient BiOI/graphene oxide nanohybrid and its photocatalytic performance in degradation of organic dye pollutants,” *Sol. Energy*, vol. 176, pp. 483–495, 2018.
- [173] J. Yang, T. Xie, Q. Zhu, J. Wang, L. Xu, and C. Liu, “Boosting the photocatalytic activity of BiOX under solar light via selective crystal facet growth,” *J. Mater. Chem. C*, vol. 8, no. 7, pp. 2579–2588, 2020.

- [174] L. Shan, Y. Liu, H. Chen, Z. Wu, and Z. Han, “An α -Bi₂O₃/BiOBr core–shell heterojunction with high photocatalytic activity,” 2017.
- [175] Y. Ren, Y. Yang, X. Jing, X. Wang, and H. Song, “Facile one step solvothermal synthesis and high visible light photocatalytic property of flower-like Bi₂O₃/BiOBr microspheres,” vol. 257, 2019.
- [176] S. Wu *et al.*, “In situ synthesis of adsorptive β -Bi₂O₃/BiOBr photocatalyst with enhanced degradation efficiency,” pp. 1–12, 2019.
- [177] Y. Li *et al.*, “Promoting LED light driven photocatalytic inactivation of bacteria by novel β -Bi₂O₃@ BiOBr core/shell photocatalyst,” *J. Alloys Compd.*, vol. 816, p. 152665, 2020.
- [178] J. Coates, “Interpretation of infrared spectra, a practical approach,” *Encycl. Anal. Chem. Appl. theory Instrum.*, 2006.
- [179] N. Sangiorgi, L. Aversa, R. Tatti, R. Verucchi, and A. Sanson, “Spectrophotometric method for optical band gap and electronic transitions determination of semiconductor materials,” *Opt. Mater. (Amst)*, vol. 64, pp. 18–25, 2017.
- [180] F. Bi, X. Zhang, S. Xiang, and Y. Wang, “Effect of Pd loading on ZrO₂ support resulting from pyrolysis of UiO-66: Application to CO oxidation,” *J. Colloid Interface Sci.*, 2020.
- [181] Y. Huang *et al.*, “In situ fabrication of α -Bi₂O₃/(BiO)₂CO₃ nanoplate heterojunctions with tunable optical property and photocatalytic activity,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–9, 2016.
- [182] N. Zhang, D. Chen, F. Niu, S. Wang, L. Qin, and Y. Huang, “Enhanced visible light photocatalytic activity of Gd-doped BiFeO₃ nanoparticles and mechanism insight,” *Sci. Rep.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–11, 2016.
- [183] J. Hou *et al.*, “Micro and nano hierarchical structures of BiOI/activated carbon for efficient visible-light-photocatalytic reactions,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 1–10, 2017.
- [184] S. Han, J. Li, K. Yang, and J. Lin, “Fabrication of a β -Bi₂O₃/BiOI heterojunction and its efficient photocatalysis for organic dye removal,” *Chinese J. Catal.*, vol. 36, no. 12, pp. 2119–2126, 2015.
- [185] C. Chang, H.-C. Yang, N. Gao, and S.-Y. Lu, “Core/shell p-BiOI/n- β -Bi₂O₃ heterojunction array with significantly enhanced photoelectrochemical water splitting efficiency,” *J. Alloys Compd.*, vol. 738, pp. 138–144, 2018.
- [186] H. Qin, K. Wang, L. Jiang, J. Li, X. Wu, and G. Zhang, “Ultrasonic-assisted fabrication of a direct Z-scheme BiOI/Bi₂O₄ heterojunction with superior visible light-responsive photocatalytic performance,” *J. Alloys Compd.*, vol. 821, p. 153417, 2020.
- [187] L. Cai, J. Yao, J. Li, Y. Zhang, and Y. Wei, “Sonochemical synthesis of BiOI-TiO₂ heterojunction with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity,” *J. Alloys Compd.*, vol. 783, pp. 300–309, 2019.

- [188] A. P. Toor, A. Verma, C. K. Jotshi, P. K. Bajpai, and V. Singh, "Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO₂ in a shallow pond slurry reactor," *Dye. Pigment.*, vol. 68, no. 1, pp. 53–60, 2006.
- [189] S. Senthilkumaar and K. Porkodi, "Heterogeneous photocatalytic decomposition of crystal violet in UV-illuminated sol–gel derived nanocrystalline TiO₂ suspensions," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 288, no. 1, pp. 184–189, 2005.
- [190] E. Evgenidou, K. Fytianos, and I. Poullos, "Semiconductor-sensitized photodegradation of dichlorvos in water using TiO₂ and ZnO as catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 59, no. 1–2, pp. 81–89, 2005.
- [191] S. Hu *et al.*, "Effect of Fluorination on Photocatalytic Degradation of Rhodamine B over In (OH) y S z: Promotion or Suppression?," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no.2, pp. 460–467, 2011.