



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



N° d'ordre : M2./GP/2019

## MEMOIRE DE FIN D'ETUDES DE MASTER ACADIMIQUE

**Filière : Génie des procédés**

**Option: Génie des procédés de l'environnement**

**Thème**

**Etude comparative de la dégradation photocatalytique de la  
Rhodamine B par des matériaux synthétisés différemment**

Présenté par

- FOURLOUL Bendhiba

Soutenu le 10/07/ 2019 devant le jury composé de :

|               |                     |            |                          |
|---------------|---------------------|------------|--------------------------|
| Président :   | AZIZ Abdallah       | Professeur | Université de Mostaganem |
| Examineur :   | BENALIOUA Bahia     | MCB        | Université de Mostaganem |
| Rapporteur :  | BENTOUAMI Abdelhadi | Professeur | Université de Mostaganem |
| Co-encadrante | MANSOUR Meriem      | Doctorante | Université de Mostaganem |

Année Universitaire 2018/2019

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, sous la direction de monsieur **Abdelhadi BENTOUAMI** professeur à l'université de Mostaganem et le directeur de laboratoire de valorisation des matériaux. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour avoir dirigé ce mémoire. Son aide, son soutien, sa compréhension, sa modestie sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique. Je lui remercie pour la confiance qu'il m'a toujours témoignée. Je remercie également Mademoiselle **Meriem MANSOUR** Doctorante au laboratoire de valorisation des matériaux comme co-encadrante pour son aide sur le plan expérimentale et d'avoir participer à la correction de ce manuscrit.

Je tiens à remercier Professeur M<sup>r</sup> **AZIZ Abdallah** pour l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à mademoiselle **BENALIOUA Bahia** maître de conférences B au département de génie des procédés d'accepter d'examiner ce travail.

Mes remerciements particuliers s'adressent aux membres du laboratoire de valorisation des matériaux: **M<sup>me</sup>DAOUD Meriem, M<sup>me</sup>Hentit Hafida et M<sup>elle</sup>Larbaoui Salima et Melle BENYAMINA Imane et tout le reste des membres du laboratoire.**

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

## DEDICACES

*A mes très chers parents  
Pour leur patience et leur réconfort dans  
Les moments de doutes et de découragement.*

*A mes frères et mes sœurs*

*A tous mes professeurs.*

*A tous mes collègues*

*Et amies pour leurs conseils et leur  
soutien précieux*

*A tous ceux qui me sont chers*

*Je leur dédie ce modeste travail.*

# TABLES DES MATIERES

|   |    |
|---|----|
| Introduction Générale .....                                       | 1  |
| CHAPITRE I .....  | 3  |
| I-1 : INTRODUCTION.....   | 3  |
| I-2 : La pollution organique: .....                               | 3  |
| I-2-1 : Pollution organique biodégradable.....                    | 3  |
| I-2-2 : Pollution organique non biodégradable (persistantes)..... | 4  |
| I-3 : LA POLLUTION ORGANIQUE PERSISTANTE (POP) : .....            | 4  |
| I-4 : LES COLORANTS .....   | 4  |
| I-4-1 : Définition.....   | 4  |
| I-4-2 : Utilisation des colorants .....                           | 6  |
| I-4-3 : Toxicité des colorants .....                              | 6  |
| I-5 : LES TRAITEMENTS CONVENTIONNELS .....                        | 7  |
| I-7-1 : Les traitements physico-chimiques.....                    | 7  |
| 1) Coagulation –floculation : .....                               | 7  |
| 2) Filtration Membrane .....                                      | 7  |
| 3) Adsorption : .....   | 7  |
| I-5-2 : Les procédés biologiques : .....                          | 8  |
| I-5-3 : Les traitements par oxydation chimique .....              | 8  |
| I-5-4 : Les traitements par procédés d’oxydation avancées .....   | 10 |
| CHAPITRE II : .....   | 11 |
| II-1 : Introduction .....   | 11 |
| II-2 : Historique .....   | 11 |

|   |    |
|---|----|
| II-2 : Principe de la photo-catalyse .....  | 12 |
| II-3 : Semi-conducteurs oxydes : .....  | 14 |
| II-4 : Formes allotropique de dioxyde de Titane (TiO <sub>2</sub> ) : .....       | 15 |
| II-5 : L'effet des paramètres opérationnels sur l'activité photocatalytique ..... | 16 |
| II-6 : Les avantages de la photocatalyse : .....                                  | 19 |
| CHAPITRE III.....   | 20 |
| III -1 : Introduction .....   | 20 |
| III-2 : Matériaux et Méthodes.....  | 20 |
| III-2.1 : Cinétique d'adsorption .....  | 24 |
| III-2.2 : L'isotherme d'adsorption .....  | 24 |
| III-2.3: Cinétique de la photodégradation .....                                   | 24 |
| III-2.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage .....                           | 25 |
| III-3 : Résultats et discussions .....  | 26 |
| III-3.1 : Etude d'adsorption de Rhodamine B .....                                 | 26 |
| Modèle de Langmuir .....  | 30 |
| Modèle de Freundlich .....  | 32 |
| III-3.2: Etude de Photodégradation de la Rhodamine B .....                        | 34 |
| III-3.3: L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur .....                    | 42 |
| Conclusion Générale .....   | 43 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....   | 45 |

# LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| Figure II-1 : Photo-excitation d'un semi-conducteur.....   | 13 |
| Figure II-2 : Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur .....   | 13 |
| Figure II-3 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres $TiO_6$ de chacune des trois variétés cristallines courantes de $TiO_2$ ..... | 16 |
| Figure III-1 : Structure et spectre UV-vis de Rhodamine B à 4 mg/L .....   | 21 |
| Figure III-2 : Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH .....   | 21 |
| Figure III-3 : Mécanisme de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B .....  | 22 |
| Figure III-4 : Evolution de l'absorbance d'une solution de rhodamine B sous irradiation visible .....  | 23 |
| Figure III-5 : Etalonnage des solution du colorant rhodamine B (Rh B) par spectrophotométrie .....   | 26 |
| Figure III-6 : Cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.....  | 27 |
| Figure III-7 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.....                            | 29 |
| Figure III-8 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.....                             | 29 |
| Figure III-9 : Modèle d'adsorption en monocouche .....   | 31 |
| Figure III-10 : Isotherme d'adsorption de Rhodamine B par les deux matériaux .....   | 33 |
| Figure III-11 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich(a) et Langmuir(b) à l'adsorption de la rhodamine B par les deux matériaux.....                 | 33 |
| Figure III-12 : Cinétique de dégradation de la rhodamine B sous irradiation visible en absence de matériaux.....   | 35 |
| Figure III-13 : Cinétique de dégradation photo-catalytique de la rhodamine B par les deux matériaux à différentes concentrations .....                         | 35 |

|   |    |
|---|----|
| FigureIII-14 : Spectre de balayage de rhodamine B à 25 mg/L après photo-dégradation en présence de BT-S et BT-MA-S à 1 g/L sous l'irradiation visible d'une lampe de 500 W .....  | 36 |
| FigureIII-15 : Récupulatif des résultats de photo-dégradation de la rhodamine B par différents matériaux .....  | 37 |
| Figure III-16 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de la rhodamine B par les deux matériaux.....  | 38 |
| FigureIII-17: Tracé du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la rhodamine B par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial= 4,44, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W) .....              | 40 |
| FigureIII-18: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la rhodamine B par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial =4,44, rapport solide/liquide : 1 g/l, lamp visible de 500W) ..... | 41 |
| Figure III-19: Etude de la stabilité de BT-MA-S dans la décoloration photo-catalytique de rhodamine B après cinq utilisations sous la lumière visible, ( $C_i = 20$ mg/L, pH=4,44, rapport solide/solution = 1g/L).....                         | 42 |
| Figure III-20 : Etude de la stabilité de BT-S dans la décoloration photo-catalytique de rhodamine B après cinq utilisations sous la lumière visible, ( $C_i = 20$ mg/L, pH=4,44, rapport solide/solution = 1g/L).....                           | 42 |

# LISTE DES TABLEAUX

|  |    |
|--|----|
| Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante .....   | 5  |
| Tableau I-2 : Les principales classes de toxicité, échelle de Gosselin .....   | 7  |
| Tableau II-1 : Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse .....   | 15 |
| Tableau III-1: Représentation des longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction aux molaire des différentes espèces éthylées de la rhodamine, les chiffres se rapportent aux molécule détaillées dans la figure III-4 ..... | 22 |
| Tableau III-2 : les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux .....  | 30 |
| Tableau III-3 : Les paramètres des modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux .....  | 33 |
| Tableau III-4 : L'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et des matériaux sur la cinétique de la photo-dégradation .....  | 39 |
| Tableau III-5 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de rhodamine B par les deux matériaux sous l'irradiation visible .....  | 41 |

---

## 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 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.

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

Au cours des deux dernières décennies, la recherche de nouvelles méthodes de traitements a pu apporter de nouvelles technologies qui conduisent à la décomposition des molécules organiques bio-récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tel que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  : ces nouvelles technologies sont connues par les procédés d'oxydation avancés (POA) qui fonctionnent à température ambiante et à pression atmosphérique. Le principe de ces procédés repose sur la production d'espèces réactives

réductrices et oxydantes non sélectives telles que le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> ; ce dernier par son potentiel redox ( $E^{\circ} = 2,8 \text{ V}$ ) possède un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub> ou O<sub>3</sub>. Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la plus part des composés organiques. Les POA incluent des procédés d'oxydation photochimiques (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV/Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (photo-Fenton), UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>, sono-photocatalyse et photocatalyse hétérogène...) et procédés non photochimiques (Fe<sup>+2</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (réactif de Fenton), O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sonochimie, Electro-Fenton, oxydation électrochimique,...).

Le travail de cette étude se base l'efficacité d'un matériau semi-conducteur préparé par son application à la photodégradation d'un colorant cationique la Rhodamine B sous lampe visible. Le matériau est supporté par un support amorphe et synthétisé par différents voies (solvothermale et hydrothermale) afin d'améliorer ces propriétés photocatalytique sous l'irradiation visible.

Ce mémoire comporte 3 chapitres :

Le premier chapitre présente une généralité sur la pollution organique et les traitements conventionnels dans ce chapitre un aperçu bibliographique est dévoilé sur les problèmes engendrés dans l'environnement par les effluents de l'industrie, ainsi que les principales méthodes classiques de traitement de la pollution organique colorante. Dans Le deuxième chapitre on présente un aperçu bibliographique sur la photo-catalyse hétérogène.

Le troisième chapitre étant expérimental et les résultats de l'application de ces deux matériaux BT-S et BT-MA-S dans la photo-dégradation d'un colorant cationique le rhodamine B sous la lumière visible

Une conclusion générale résume l'essentiel des résultats entrepris dans ce travail.

# CHAPITRE I :

## GENERALITES SUR LA POLLUTION ORGANIQUE ET LES TRAITEMENTS CONVENTIONNELS

---

### I-1 : Introduction

La pollution désigne toute modification défavorable du milieu naturel, qui paraît entotalité ou en partie comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de la l'abondance des espèces vivants. Ces modification peuvent affecter l'homme directement ou à travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il possède ou les possibilités réactives du milieu [1]

La pollution organique est un type de pollution chimique provoquée par les polluants carbonés, comme la matière organique (lisier, boues d'épuration, etc.), les organochlorés ou encore les polychlorobiphényles (PCB). Dans le cas de la matière organique, les polluants peuvent augmenter la Turbidité des eaux et créer un phénomène d'eutrophisation avec une diminution de la quantité d'oxygène dissous. Ces modifications environnementales ont de profondes conséquences sur la pollution de l'environnement.

Les effets des autres polluants organiques sont très variable suivants leurs nature, certains étant biodégradables, d'autres persistants [1].

### I-2 : La pollution organique:

Ce type de pollution prend la partie importante de la pollution hydraulique, et elle se divise en deux catégories :

#### I-2-1 : Pollution organique biodégradable

Elle est caractérisée par la présence de molécules aliphatiques avec des chaînes de liaisons linéaire et peu ramifiées facilement dégradables par les microorganismes comme les détergents, les protéines, les lipides, les matières organiques banales simples (les alcools, les acides, les aldéhydes, les cétones, etc.).

## **I-2-2 : Pollution organique non biodégradable (persistantes)**

Elle renferme des molécules avec des chaînes de liaisons complexes et ramifiées comme les composés aromatiques et poly-aromatiques, les pesticides, les colorants industriels, les hydrocarbonés aromatiques polycycliques.

## **I-3 : Pollution organique persistante (pop) :**

Polluants organiques persistants (POPs) sont une catégorie de polluants chimiques très dangereux qui sont reconnus comme une grave menace mondiale pour la santé humaine et les écosystèmes. Certains POPs sont des pesticides, certains sont des produits chimiques industriels et d'autres sont des colorants industriels.

L'industrie des colorants est une grande consommatrice d'eau et elle est reconnue polluante puisque ses rejets sont constitués de molécules organiques récalcitrantes ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution. La production mondiale des colorants synthétiques a été estimée à 700 000 tonnes/an dont 20% sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2].

Les colorants rejetés par les industries peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [2].

Ces effluents chargés de colorants synthétiques sont caractérisés par de fortes colorations, de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en oxygène (DCO). Leur évacuation directe dans l'environnement constitue une menace dangereuse aux écosystèmes surtout aquatiques, pouvant conduire à l'eutrophisation, la perturbation de la vie aquatique et l'accumulation de substances toxiques résultant de la transformation chimique ou biochimique des colorants.

## **I-4 : Pollution par les colorants**

### **I-4-1 : Définition**

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 390 à 790 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores[3]; la

molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le (tableau I-1) donne les groupements chromophores classés par intensité décroissante. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes.

Les chromophores sont des groupes aromatiques conjugués (**liaison  $\pi$** ), comportant des doublets non-liants (électron **n**) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [3].

Les matières colorantes sont un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Ces groupements sont capables de transformer la lumière blanche dans le spectre visible (de 400 à 700 nm), en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le (tableau I-1).

**Tableau I- 1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante**

| Groupements Chromophores           | Groupements auxochromes                            |
|------------------------------------|--|
| Azo (-N=N-)                        | Amino (-NH <sub>2</sub> )                          |
| Nitroso (-NO ou -N-OH)             | Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )                  |
| Carbonyl (=C=O)                    | Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ) |
| Vinyl (-C=C-)                      | Hydroxyl (-HO)                                     |
| Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH) | Alkoxy (-OR)                                       |
| Sulphure (>C=S)                    | Groupements donneurs d'électrons                   |

Outre sa propre couleur, un colorant doit posséder la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre, elle est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués:

-résistance à l'abrasion (stabilité photolytique des couleurs),

-résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes.

L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation[4].

### **I-4-2 : Utilisation des colorants**

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement :

- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire) ;
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques) ; ⚗ carburants et huiles (industrie automobile,...) ;
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants ⚗ textiles à usage médical,...
- pigments (industrie des matières plastiques) ;
- encre, papier (imprimerie) ;[5]

### **I-4-3 : Toxicité des colorants**

Les rejets d'effluents des industries, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire considérablement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc, pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes naturels existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...). [6]

**Tableau I-2 : Les Principales classes de toxicité, Échelle de Gosselin**

| <b>Dose orale probablement mortelle</b> | <b>Classe de toxicité</b> |
|---|---------------------------|
| Moins de 5 mg/kg                        | Très peu toxique          |
| De 5 à 50 mg/kg                         | Légèrement toxique        |
| De 50 à 500 mg/kg                       | Modérément toxique        |
| De 500 à 5000 mg/kg                     | Très toxique              |
| De 5 000 à 15 000 mg/kg                 | Extrêmement toxique       |
| Plus de 15 000 mg/kg                    | Super toxique             |

## **I-5 : Traitements conventionnels**

### **I-7-1 : Traitements physico-chimiques**

#### *1) Coagulation –floculation :*

Une méthode physico- chimique par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fine suspension sont transformés par des flocculants chimique en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques les plus utilisés sont l'alun et chaux [7]. Une quantité importante de boue est formée avec ce procédé : leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

#### *2) Filtration Membrane*

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration [8] et osmose inverse [9,10,11]. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques.

#### *3) Adsorption :*

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organique ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Par ce procédé, le polluant est transféré de la

phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'absorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité l'élimination de toute les colorants. La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif [12,13, 14,15], qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer.

L'utilisation des terres décolorantes comme les argiles activées, les argiles modifiées et les argiles de synthèses dans la décoloration des solutions colorantes a fait l'objet de plusieurs articles. On utilise les argiles décolorante types montmorillonites dans l'élimination des colorants types cationique(les colorant basiques) [16], alors que les argiles de synthèse en particulier les doubles hydroxydes lamellaire (LDH)[17,18] sont employées dans l'élimination des colorants anioniques (les colorants acides).

### **I-5-2 : Procédés biologiques :**

Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes de traitement : (i) traitements aérobies en présence d'oxygène et (ii) traitements anaérobies en absence d'oxygène.

Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité.

### **I-5-3 : Traitements par oxydation chimique**

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des composés organiques dangereux présents en faibles concentrations et des effluents charges de constituants résistants aux méthodes de biodégradation.

Les réactifs les plus souvent énumérés pour ce type de traitement sont  $H_2O_2$  et  $Cl_2$ . Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie [19]. Mais l'oxydation seule par  $H_2O_2$  n'est pas suffisamment efficace pour de fortes concentrations en colorant.

La chloration constitue une voie majeure d'oxydation classique. Elle est surtout appliquée à la désinfection,

Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite ( $\text{ClO}^-$ ) et l'ion chlorure ( $\text{Cl}^-$ ).

L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative, A l'intérieur de la cellule, HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire, et il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques. Hammada et al. (1998)[20] ont proposé de traiter les colorants azoïques par l'hypochlorite de sodium, mais même si la molécule initiale est détruite, les halogènes sont susceptibles de former des trihalométhanes cancérigène pour l'homme avec les sous-produits de dégradation.

L'oxydation par les traitements conventionnels demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter. Des nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés [21].

Il devient donc nécessaire de développer une méthode plus efficace pour le traitement des effluents contenant une pollution organique en particulier les effluents colorés, permettant une minéralisation complète. A cet effet, des nouvelles techniques de dépollution ont fait leur apparition connus par les procédés d'oxydation avancés.

#### **I-5-4 : Les traitements par procédés d'oxydation avancées**

Ces procédés sont basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels.

Ces nouvelles technologies reposent sur le principe de l'oxydation, à température ambiante et à pression atmosphérique, des composés organiques réfractaires aux procédés biologiques, elles sont connues par les procédés d'oxydation avancés(POA). Ils sont basés sur la génération et l'utilisation de plusieurs espèces oxydantes, parmi elles le radicale  $\text{OH}^\bullet$ . Ce dernier peut être produit par différents procédés : Procédés d'oxydation non photochimiques ( $\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  (réactif de Fenton),  $\text{O}_3/\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ , sonochimie, Electro-Fenton, oxydation électrochimique) et procédés photochimiques ( $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{UV}/\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$  (photo-Fenton),  $\text{UV}/\text{O}_3$ ,  $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ , sonophotocatalyse et photocatalyse hétérogène).

Les couts à prendre en compte pour le développement à l'échelle industrielle de tels procédés sont tant liés à la concentration ainsi qu'à la nature des polluants, au débit, au réacteur ainsi qu'à la consommation électrique nécessaire au fonctionnement des lampes dans le système photochimique. Peu de données sont disponibles dans la littérature sur les couts des POA mais les résultats publiés indiquent généralement que le cout total est comparable aux procédés de traitement des eaux déjà communément utilisés a grande échelle [22].

D'après la littérature [23,24,25,26,27] la photocatalyse hétérogène est le procédés le plus convoité en vue de son faible cout et son efficacité sans ajout des produits intermédiaire dans le milieu à traiter.

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ( $\lambda > 400\text{nm}$ ) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction. Nous cherchons dans ce contexte à ce qu'une substance toxique se trouvant dans le milieu soit soumise à une oxydation qui modifie sa structure la rendant moins toxique et plus biodégradable.

## **CHAPITRE II :**

# **APERÇU BIBLIOGRAPHIQUE SUR LA PHOTO-CATALYSE HETEROGENE**

---

### **II-1 :Introduction**

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancées qui met en association un photocatalyseur (ou un semiconducteur) et les photons lumineux. Elle met en jeu des réactions d'oxydoréduction à température ambiante et pression atmosphérique grâce à des espèces électroniquement excitées produites sur le photocatalyseur par l'absorption de photons.

De nos jours, le dioxyde de titane est devenu le semi-conducteur le plus important utilisé dans la photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité chimique, son faible coût mais il favorise aussi la photodégradation sous une irradiation ultraviolet d'une large gamme de polluant à température ambiante sans ajout d'additifs dans le milieu à traiter.

Aujourd'hui des milliers d'articles ont été publiés dont la plupart concernent la dégradation de molécules potentiellement dangereuses (biologiquement récalcitrantes). Dans ce chapitre, nous présentons quelques travaux et les connaissances acquises à ce jour sur la photocatalyse hétérogène utilisée avec différents semi-conducteurs en particulier le  $\text{TiO}_2$  absorbant dans l'UV et le proche visible.

### **II-2 : Historique**

Le dioxyde de titane « Pigment blanc », a été d'abord employé pour d'autres applications. Sa couleur blanche est notamment utilisée comme pigment dans les peintures ou comme colorant alimentaire.

En 1969 Fujishima et Honda [28,29] observent que, sous irradiation par une source lumineuse, l'utilisation d'une électrode de  $\text{TiO}_2$  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.

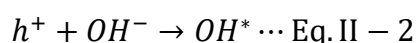
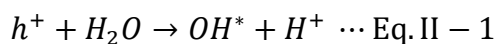
Durant tous ces années les scientifiques ont cherchés d'atteindre plusieurs points :

- agrandir la surface active, de semi-conducteur, qui va absorber l'énergie solaire jusqu'à avoir la totalité.
- Améliore la sensibilité, de semi-conducteur, des rayons UV aux rayons visibles.
- Réduire l'intervalle énergétique entre les deux bandes.
- empêcher la recombinaison du paire électron-trou

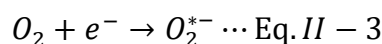
### II-2 : Principe de la photo-catalyse

Le catalyseur est un semi-conducteur sensible aux rayons lumineux, son activation est faite par l'adsorption d'un rayonnement dont l'énergie est supérieur ou égale à celle de sa bande de conduction [30], qui permet à un électron de passer de la bande de valence vers sa bande de conduction , créant deux site :

- Un trou  $h^+$  site d'oxydation qui réagisse avec les donneurs d'électrons comme un polluant organique pour l'oxyder directement ou donner le radical hydroxyle à partir des espèces adsorbées comme  $H_2O$  et  $OH^-$  selon ces deux réactions:



- Un électron  $e^-$  comme étant un site de réduction réagissant avec les accepteurs d'électrons et les cations comme  $O_2$  et  $H^+$  pour former les radicaux super-oxydes  $O_2^{*-}$  et les radicaux hydro-pyroxyles  $HO_2^*$ , selon les réactions suivantes:



La Figure II-1 et II-2 résume les phénomènes se produisant lors de l'excitation lumineuse d'un semi-conducteur, ici  $TiO_2$

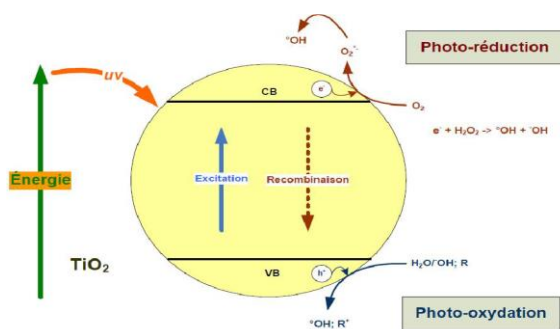


Figure II-1 : Photo-excitation d'un semi-conducteur

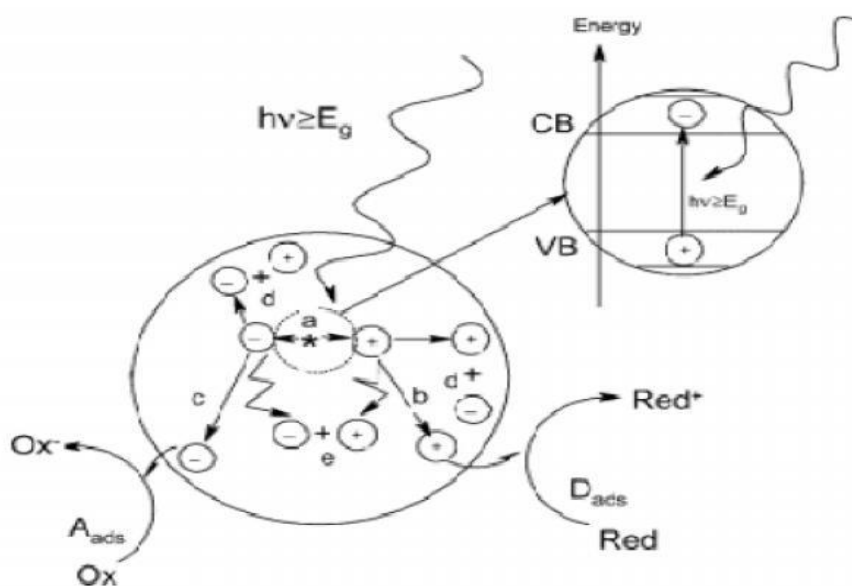
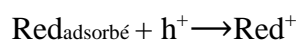
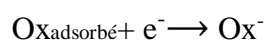
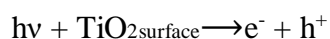


Figure II-2 :Schéma des principaux processus se déroulant à la surface d'une particule de semi-conducteur : (a) génération de la paire électron-trou, (d) oxydation d'un donneur d'électron (d) (réducteur), (c) réduction d'un accepteur d'électron (a) (oxydant), (b) et recombinaison électron/trou en surface et dans le grain de TiO<sub>2</sub> respectivement.

Les paires électron-trou formées réagissent avec les molécules adsorbées (étape 3) en surface du grain de TiO<sub>2</sub>. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydant) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réducteur) selon les réactions suivantes :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de  $\text{TiO}_2$  peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxyles, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires électron-trou peuvent initier des réactions d'oxydoréduction menant à la formation d'espèces radicalaires très réactives  $^{\circ}\text{OH}$  entre autres capables d'oxyder les polluants présents en surface du catalyseur ou à proximité. Cependant, la faible durée de vie des  $^{\circ}\text{OH}$  due à leur très forte réactivité incite la majorité des auteurs à penser que ces oxydations par les  $^{\circ}\text{OH}$  ont lieu en surface de  $\text{TiO}_2$ . Les mécanismes d'élimination des polluants sont donc multiples :

- 1) Oxydation directe par les trous
- 2) Réduction par les  $e^-$  libres de la bande de conduction
- 3) Oxydation par les espèces radicalaires formées à la surface du catalyseur.[31]

### **II-3 : Semi-conducteurs oxydes :**

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

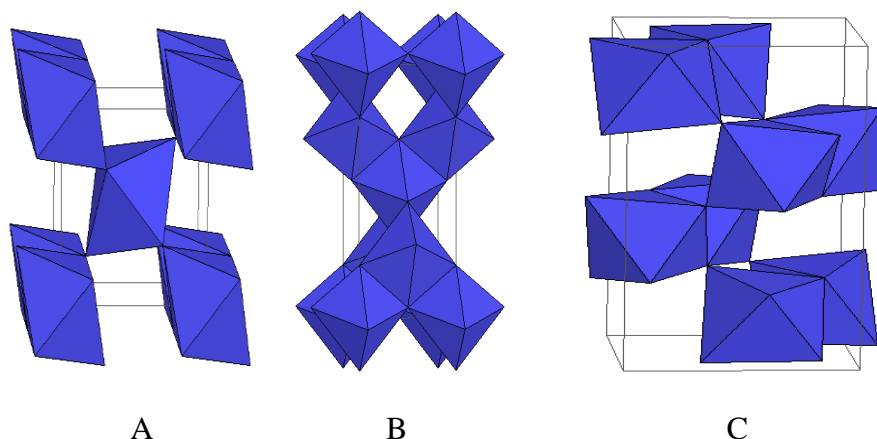
Différents oxydes et sulfures sont utilisés :  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ , etc. Le tableau II-1 regroupe les semi-conducteurs les plus utilisés comme photocatalyseurs et leurs énergie de bande gap. Jusqu'à présent, les meilleures performances photocatalytiques avec un maximum de rendement quantique ont été obtenues avec le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  de structure anatase [32, 33].

**Tableau II-1 : Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photo-catalyse**

| Semi-conducteurs               | E <sub>g</sub> (eV) |
|--------------------------------|---------------------|
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 2,3                 |
| TiO <sub>2</sub> (rutile)      | 3,0                 |
| TiO <sub>2</sub> (anatase)     | 3,2                 |
| WO <sub>3</sub>                | 2,8                 |
| ZnO                            | 3,2                 |

#### **II-4 : Formes allotropique de dioxyde de Titane (TiO<sub>2</sub>) :**

Le dioxyde de titane existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze (TiO<sub>2</sub>-B) et des phases obtenues sous haute-pression seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de TiO<sub>2</sub>. Leurs structures sont présentées sur la Figure II-3. Dans le rutile, les ions O<sup>2-</sup> forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations Ti<sup>4+</sup> occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres TiO<sub>2</sub> s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O est de 1,969 Å dans le rutile et 1,93Å dans l'anatase. La brookite [34] a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes (Figure II-3.).



**Figure II-3 : Schéma de la maille élémentaire et de l'enchaînement des octaèdres  $\text{TiO}_6$  de chacune des trois variétés cristallines courantes de  $\text{TiO}_2$  :**

**A) rutile, B) anatase, C) brookite**

## **II-5 : L'effet des paramètres opérationnels sur l'activité photocatalytique**

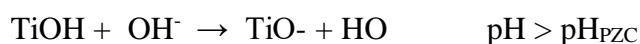
L'activité photo-catalytique dépend de plusieurs facteurs. Dans cette section nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photo-catalytique.

### 1) Température :

La majorité de la photo réaction est non sensible aux petites variations de température. La diminution de la température favorise en générale l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente, l'adsorption des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photo catalytique est généralement la température ambiante, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [35]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du procédé de photo catalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photo catalyse par comparaison avec d'autres procédés. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photo catalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation ( $5- 20 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires [36], et nous en concluons que la température n'affecte que très peu la cinétique de dégradation ce qui permet de travailler à température ambiante (optimum entre  $20^\circ\text{C}$  et  $80^\circ\text{C}$ ), d'où des économies d'énergie considérables.

### 2) L'effet de pH :

Le pH est une variable 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 TiO<sub>2</sub>. La surface de TiO<sub>2</sub> est constituée de zones amphotères qui peuvent devenir chargées positivement ou négativement selon le pH de la solution. En effet, la surface du TiO<sub>2</sub> est chargée positivement à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$ , chargée négativement à  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  et neutre quand le pH prend la valeur du point zéro charge (PZC)



À un  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$  l'attraction électrostatique entre la surface TiO<sub>2</sub> chargée positivement et le groupe sulfonique chargé négativement conduit à une augmentation de la capacité d'adsorption. À  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$  la surface de TiO<sub>2</sub> devient négative et il est donc électrostatiquement répulsive vis-à-vis des molécules de colorants chargées négativement, l'adsorption est faible dans ce cas. [37]

### 3) La Turbidité :

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux. La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photocatalytique car ils peuvent atténuer la pénétration des photons lumineux par une forte diffusion et absorption des rayons. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au-dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrie (NUT) [38].

### 4) Effet de la concentration initiale en polluant :

L'effet de la concentration en polluant sur la vitesse de dégradation peut également s'expliquer par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La vitesse de dégradation des composés organiques est souvent liée à la concentration initiale du polluant. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement.

Le processus photocatalytique se produit à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, une forte adsorption des molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. D'après le mécanisme L-H, une concentration initiale élevée en polluant se traduit par l'occupation de

tous les sites actifs à la surface du catalyseur. Une éventuelle augmentation de la concentration en polluant ne modifie pas la concentration de sites actifs disponibles conduisant à une saturation de la constante de vitesse apparente du premier ordre.

–La photogénération et la diffusion des paires  $e^-/h^+$  ainsi que leurs réactions avec les molécules organiques s'effectuent selon des réactions successives. Cependant, chaque étape peut être une étape limitant du processus photocatalytique. Aux faibles concentrations, la diffusion des charges gouverne le processus et la vitesse de disparition du polluant augmente de façon linéaire en fonction de la concentration. À l'inverse, pour des concentrations élevées, la production de charges devient l'étape limitant la réaction et la cinétique de dégradation de molécules organiques devient indépendante de la concentration en polluant.

–Les intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique modifient la vitesse de dégradation des composés de départ. La concentration des produits intermédiaires adsorbés augmente avec la concentration du polluant, ce qui modifie la vitesse de la réaction [39,40].

### 5) Effet de transfert de masse :

En photo-catalyse, la réaction s'effectue à l'interface Solution/Catalyseur (S/C) dans un réacteur photo-catalytique. Le phénomène de transfert de masse est de ce fait régi par le processus de diffusion des molécules de la partie dite homogène de la solution vers l'interface S/C. Dans un système concernant la dégradation de molécules en solution par photo-catalyse en présence de  $TiO_2$  en suspension, le transfert de masse n'est pas un phénomène limitant d'un point de vue cinétique. Par contre, dans un système où le  $TiO_2$  est immobilisé sous forme de film, le phénomène de transfert de masse est plus important et se présente comme l'un des facteurs limitant de la cinétique de dégradation en photo-catalyse hétérogène. Durant la réaction photocatalytique, la dégradation des molécules présentes à l'interface S/C conduit à la création d'un gradient de concentration. Le gradient de concentration est localisé dans une « couche de diffusion » d'épaisseur constante si la concentration de la solution est très grande. La couche de diffusion varie en fonction de la concentration de la solution réactive et surtout en fonction du débit imposé dans le réacteur photocatalytique [41].

### 6) Influence du flux lumineux :

Il a été démontré que la vitesse des réactions photo-catalytiques est proportionnelle au flux lumineux [42]. A de faibles intensités lumineuses, la vitesse initiale augmente linéairement avec le flux photonique (premier ordre). En revanche, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse

évolue selon une loi d'ordre compris entre 0 et 1, et en général évolue en fonction de la racine carrée du flux. L'augmentation du flux photonique n'induit plus une augmentation dans la vitesse de dégradation mais ceci va favoriser la recombinaison des paires électrons-trous. [43]

### 7) Effet de l'oxygène dissous et des accepteurs d'électrons :

Un problème pratique lors de l'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en tant que photocatalyseur est la perte d'énergie lors de la recombinaison électron-trou qui se traduit par une faible efficacité de dégradation des polluants. Dans la réaction photocatalytique hétérogène, l'oxygène moléculaire (de l'air) agit comme un accepteur d'électrons et diminue la recombinaison électron trou en favorisant la formation de l'anion superoxyde ( $\text{O}_2^-$ ). Des expériences ont montré que lorsque tout l'oxygène est consommé, le processus photocatalytique s'arrête, Une approche visant à prévenir la recombinaison électron-trou consiste à rajouter des accepteurs d'électrons dans la réaction. La présence de certains accepteurs d'électrons (oxydants), tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  et  $\text{BrO}_3^-$  peuvent servir de pièges à électrons pour empêcher la recombinaison et améliorer l'efficacité de la photodégradation. [44 ,45,46]

## **II-6 : Les avantages de la photocatalyse :**

La photocatalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer :

- C'est une technologie destructive et non sélective.
- Minéralisation totale possible: formation de  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  et autres espèces.
- Elle fonctionne à température et pression ambiante.
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants[47].

Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

## **CHAPITRE III :**

### **APPLICATION A LA PHOTODEGRADATION DE RHODAMINE B**

---

#### **III -1 : Introduction**

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés nouveaux de dépollution, la photocatalyse hétérogène apparaît comme une méthode de choix pour l'élimination de la pollution en particulier la pollution organique. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques entre autre les colorants. Cette technique présente l'avantage de s'effectuer dans des conditions de température ambiante et pression atmosphérique.

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 [48,49,50], l'adsorption est au préalable indispensable à la photodégradation.

Dans ce chapitre, sont présentés les résultats de l'adsorption et de la dégradation par photocatalyse sous l'irradiation visible, d'un colorant cationique la Rhodamine B, par un matériau à base d'oxyde de titane supporté sur un support amorphe en comparaison avec ce dernier non supporté.

#### **III-2 : Matériaux et Méthodes**

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

La solubilité de la rhodamine B 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 rhodamine B. Les plastiques absorbent la rhodamine B de ses solutions ainsi celles-ci doivent être gardées dans des récipients en verre.

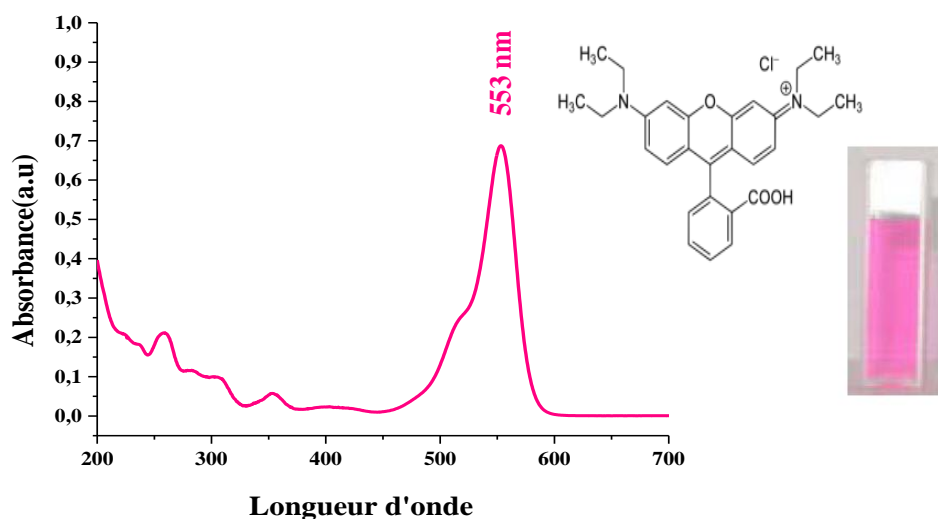


Figure III-1: Structure et spectre UV-vis de Rhodamine B à 4 mg/L

La figure III-1 illustre le spectre de rhodamine B obtenu à pH égal à 4,44, elle montre l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 553 nm.

C'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 III-2)[51].

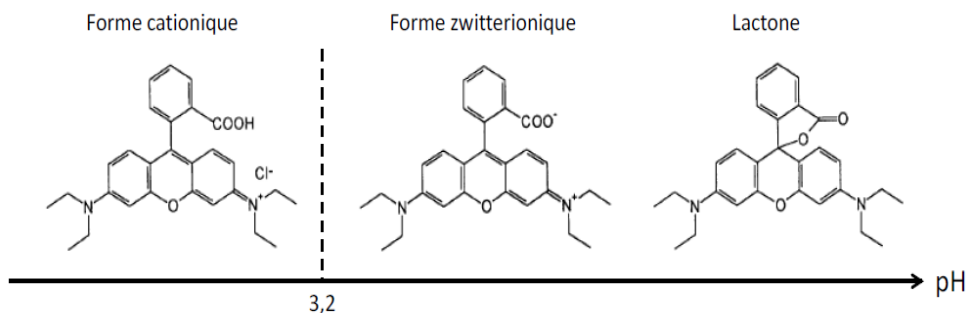
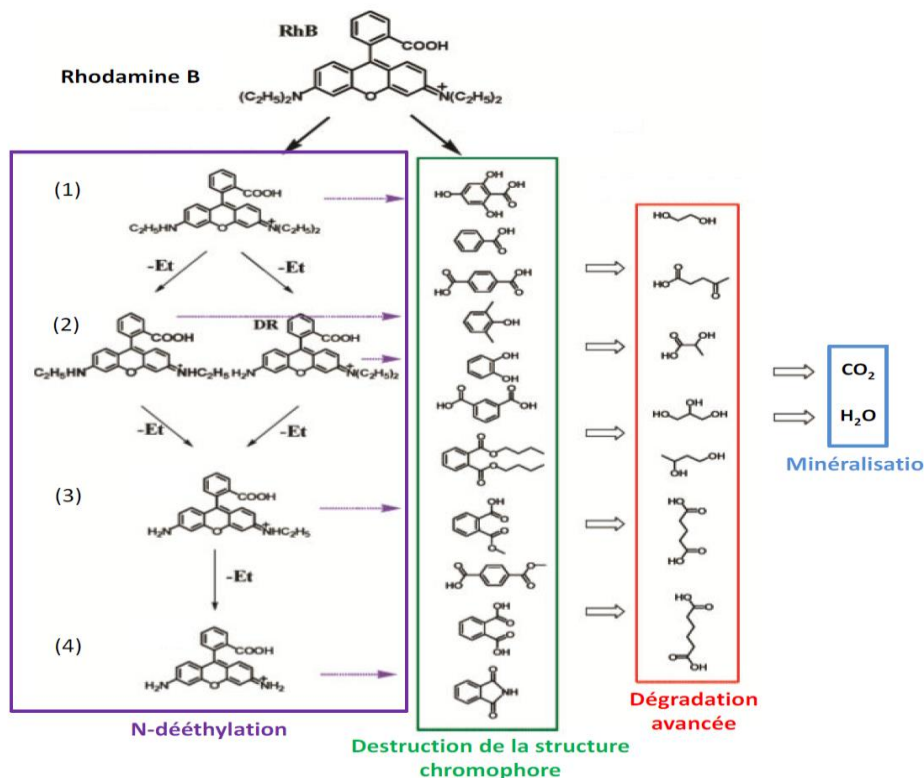


Figure III-2: Illustration des différentes formes de la rhodamine B en solution aqueuse selon le pH

Deux voies de dégradation photocatalytique de la rhodamine B ont été mises en évidence en présence d'un photocatalyseur (Figure III-3) [52].

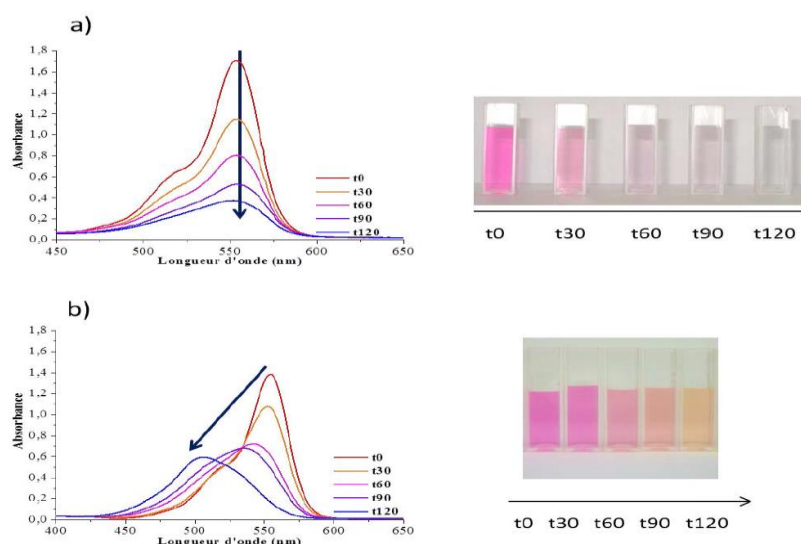


**Figure III-3 : Mécanisme de dégradation photocatalytique de la rhodamine B**

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 rhodamine B à 555 nm (Figure III-4 a). La deuxième, qui peut se produire simultanément, a été mise en évidence par RMN  $^1H$  par Fu et al et consiste en une N dééthylation successive de la rhodamine B [53]. Les espèces dééthylées n'ayant pas les mêmes longueurs d'onde maximale d'absorption (Tableau III-1), 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 III-4 b). Cependant les coefficients d'extinction molaire de ces espèces sont également différents, et les maxima d'absorbance ne sont pas directement comparables.

**Tableau III-1 : représentation des longueurs d'onde d'absorbance et des coefficients d'extinction molaire des différentes espèces éthylées de la rhodamine. Les chiffres se rapportent aux molécules détaillées dans la figure III-4.**

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



**Figure III-4 : Evolution de l'absorbance d'une solution de rhodamine B sous irradiation visible, a) par destruction de la structure chromophore, b) en présence d'un processus de N-dééthylation. La flèche modélise l'évolution du maximum d'absorbance au cours du temps.**

Wang et son équipe ont montré que la dégradation par N-dééthylation de la rhodamine B a lieu sur TiO<sub>2</sub> lorsque la rhodamine B 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 [54,55]. Fu et al ont également remarqué que la N-dééthylation est la voie de dégradation préférentielle issue de la photosensibilisation [56]. Au cours de ce

processus, courant pour les tests photocatalytiques sous lumière visible avec des colorants, la rhodamine B 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.

### **III-2.1 : Cinétique d'adsorption**

La cinétique d'adsorption de colorant Rhodamine B par les matériaux BT-MA-S et BT-S a été menée dans un bécher de 250 ml contenant une solution de 40 mg/L en Rhodamine B à pH naturel 4,44 et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Les solutions sont mises sous agitation magnétique à l'ombre, des volumes d'environ 6 ml sont prélevés, à des intervalles de temps réguliers (5-10 min) pendant 2 heures puis centrifugées. Les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageants sont analysées à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

### **III-2.2 : L'isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption sont établies à pH naturel 4,44 dans des suspensions de rapport solide/solution de 1 g/L en présence de BT-MA-S ou BT-S. La concentration en colorant Rhodamine B varie 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 surnageants sont analysées à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000. Une courbe d'étalonnage est utilisée pour convertir les absorbances en concentrations.

### **III-2.3: 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 250mL avec 100 mL de solution de 40 mg/L en Rhodamine B en absence de matériau à pH naturel de 4,44 et à température ambiante de 20 °C. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 14 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 6 ml sont effectués chaque (5-10) minute et analysés à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

L'étude de la cinétique de la photodégradation de Rhodamine B en présence de matériaux BT-MA-S et BT-S 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 d'environ 6 à 7 mL sont effectués à différents temps de contact. Les solutions sont séparées par centrifugation à 4000 tr/min et les surnageants sont analysés à 553 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

### III-2.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage

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

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot l \cdot C \quad \text{Eq.III-1}$$

Avec,

Abs: L'absorbance à une longueur d'onde  $\lambda$ ,

$\varepsilon$ : 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 la Rhodamine B à  $\lambda_{\text{max}}=553 \text{ nm}$  est présentée sur la

Figure III-5.

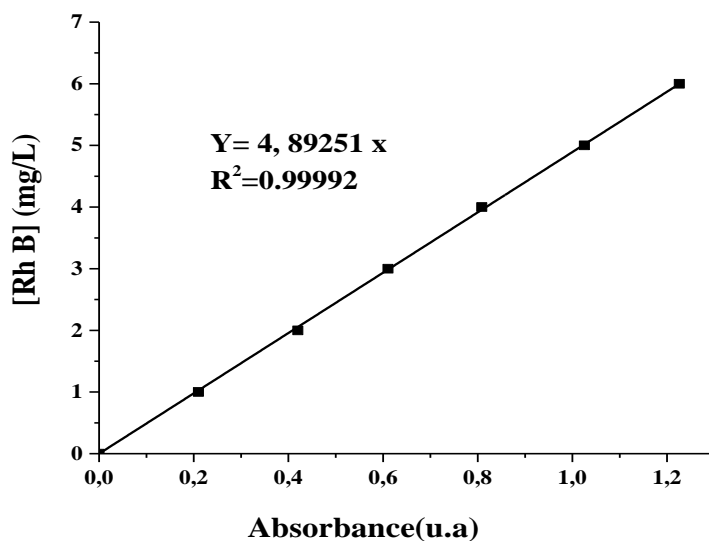


Figure III-5: Etalonnage des solutions du colorant Rhodamine B (Rh B) par spectrophotométrie à  $\lambda_{\max} = 553 \text{ nm}$ .

### III-3 : Résultats et discussions

#### III-3.1 : Etude d'adsorption de Rhodamine B

L'adsorbant ou le support d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores dans le solide. Cette surface, est définie comme l'espace accessible aux 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.

L'étude de l'adsorption a été réalisée en présence des deux matériaux BT-MA-S et BT-S

### a) Etude cinétique d'adsorption

Les résultats de l'étude cinétique d'adsorption du colorant Rhodamine B par les deux matériaux sont présentés dans la figure III-3. Ils décrivent les quantités adsorbées en fonction du temps de contact.

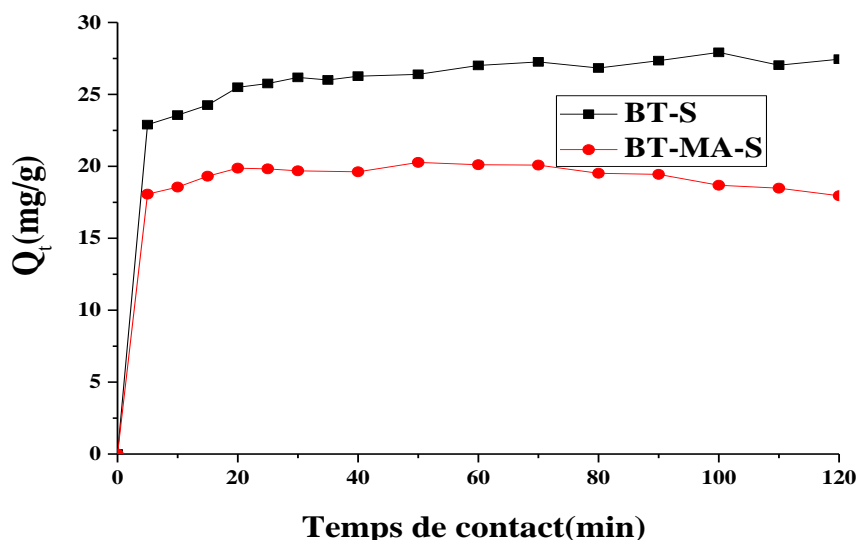


Figure III-6 : Cinétique d'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.

On constate que la cinétique d'adsorption du colorant Rhodamine B 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 sont non seulement faibles pour les deux matériaux mais presque identiques et ce pour une concentration initiale en colorant de 10 mg/L.

### b) Modèles Cinétiques

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 à adsorber et celle des pores du matériau. 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[57]est de la forme suivante :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. III-2}$$

En intégrant l'équation III-2 entre les instants  $t=0$  et  $t=t$  on obtient l'équation III-3:

$$\text{Log}(Q_e - Q_t) = \text{Log}Q_e - \frac{k_1}{2,303} t \quad \text{Eq. III-3}$$

$Q_e$  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 ;  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 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:

$$\ln(1 - U(t)) = -k't \quad \text{Eq. III-4}$$

$k'$  ( $\text{min}^{-1}$ ) 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 [58,59] peut être exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(Q_e - Q_t)^2 \quad \text{Eq. III-5}$$

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

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. III-6}$$

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

$Q_e$  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.

Les tracés des résultats d'adsorption de Rhodamine B par les deux matériaux selon les deux modèles sont présentés dans les Figures III-7 et 8.

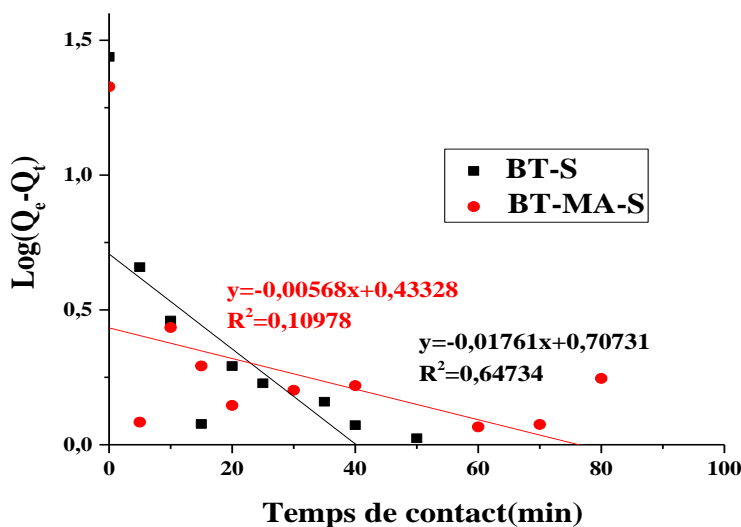


Figure III-7 : Application du modèle cinétique du pseudo-premier ordre à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.

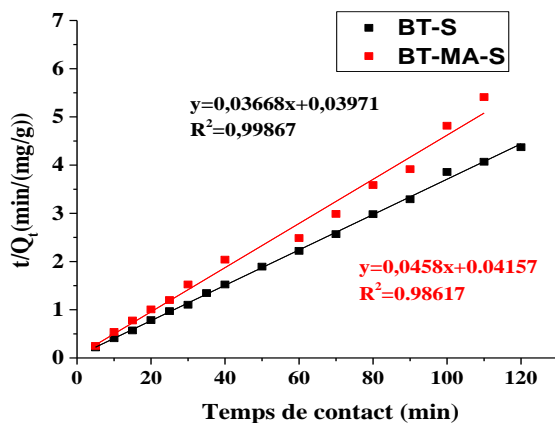


Figure III-8 : Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.

Les valeurs des paramètres cinétiques des deux modèles ont été déterminées à partir des tracés des figures III-7 et III-8 et sont regroupés dans le tableau III-2.

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 Rhodamine B 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 BT-MA-S est inférieure à celle de BT-S.

**Tableau III-2: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux.**

| Matériaux | $Q_{e,exp}$ (mg/g) | Premier Ordre             |                    |        | Second Ordre                                   |                    |        |
|-----------|--------------------|---------------------------|--------------------|--------|--|--------------------|--------|
|           |                    | $k_1$ (mn <sup>-1</sup> ) | $Q_{e,the}$ (mg/g) | $R^2$  | $k_2$ ((mg/g) <sup>-1</sup> mn <sup>-1</sup> ) | $Q_{e,the}$ (mg/g) | $R^2$  |
| BT-S      | 27,5               | 0,0405                    | 5,09               | 0,6473 | 0,0338   | 27,3               | 0,9986 |
| BT-MA-S   | 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

### a) Isotherme d'adsorption

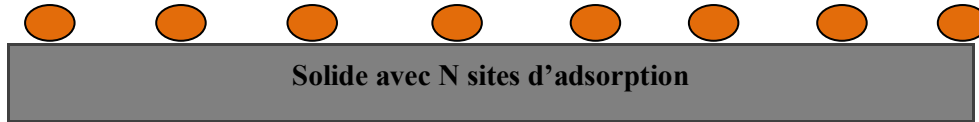
L'adsorption est régie par une équation mathématique mettant en relation la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre du soluté. Ainsi, le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse de solide en fonction de la concentration à l'équilibre de l'adsorbat et à température constante représente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

#### **Modèle de Langmuir**

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918 [60] 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 III-9: Modèle d'adsorption en monocouche**

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (Figure III-9). 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,  $\theta$  le taux de recouvrement et  $k_a$  la constante cinétique d'adsorption :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad \text{Eq. III-7}$$

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

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad \text{Eq. III-8}$$

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 :

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \text{ avec } b = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{Eq. III-9}$$

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

$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad \text{Eq. III-10}$$

$N_a$ : 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 :

$$\frac{x}{m} = Q_{\max} \left( \frac{b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \right) \quad \text{Eq. III-11}$$

$Q_{\max}$  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 :

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{Q_{\max} b} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad \text{Eq. III-12}$$

### **Modèle de Freundlich**

$$\frac{x}{m} = K C_e^n \quad \text{Eq. III-13}$$

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

$C_e$ : concentration de la substance à l'équilibre.

$K$  et  $n$ : constantes à une température donnée.

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

$$\log \left( \frac{x}{m} \right) = \frac{1}{n} \log C_e + \log K \quad \text{Eq. III-14}$$

Les résultats d'isotherme d'adsorption de Rhodamine B par les deux matériaux sont tracés dans la figure III-10, 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 les III-11.

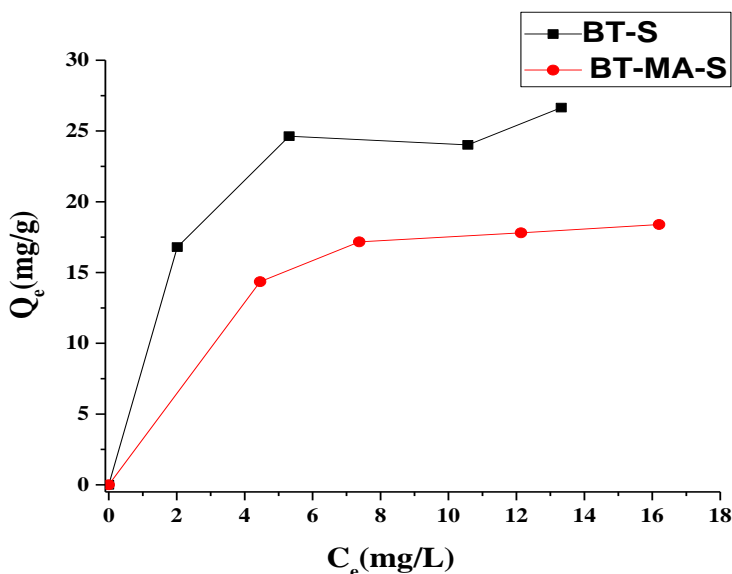


Figure III-10: Isotherme d'adsorption de Rhodamine B par les deux matériaux

A partir du 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-3.

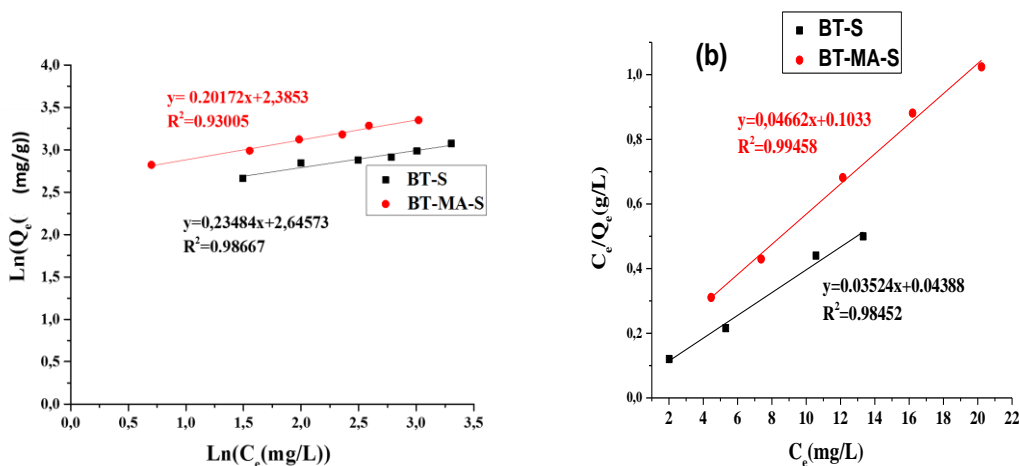


Figure III-11 : Représentation du modèle linéaire de Freundlich(a) et Langmuir(b) à l'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux

Les constantes faites à partir des figures III-11 relèvent que les résultats d'adsorption de Rhodamine B par les deux matériaux BT-S et BT-MA-S sont en adéquation avec les deux modèles.

**Tableau III-3: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de la Rhodamine B par les deux matériaux**

| Matériau | Modèle de Freundlich |         |                | Modèles de Langmuir |                            |                |
|----------|----------------------|---------|----------------|---------------------|----------------------------|----------------|
|          | n                    | K       | R <sup>2</sup> | b<br>(L/g)          | Q <sub>max</sub><br>(mg/g) | R <sup>2</sup> |
| BT-S     | 3,8759               | 14,4075 | 0,8318         | 0,8030              | 28,4                       | 0,9845         |
| BT-MA-S  | 5,3438               | 11,1931 | 0,8944         | 0,4513              | 21,5                       | 0,9945         |

Il ressort également du tableau III-3 que la quantité maximale adsorbée du colorant (Rhodamine B) par BT-S est supérieure à celle de BT-MA-S indiquant que l'ajout de MA comme un support a influé sur le matériau BT-S possède une affinité de sorption vis-à-vis le Rhodamine B.

### III-3.2: Etude de Photodégradation de la Rhodamine B

#### a) Etude de l'effet de l'absence de matériau

Une étude préliminaire a été effectuée pour vérifier la possibilité de dégrader la Rhodamine B 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-12 représente la cinétique de photo-décoloration de rhodamine B 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 Rhodamine B résiste bien aux irradiations de la lampe visible et ce en absence de matériaux.

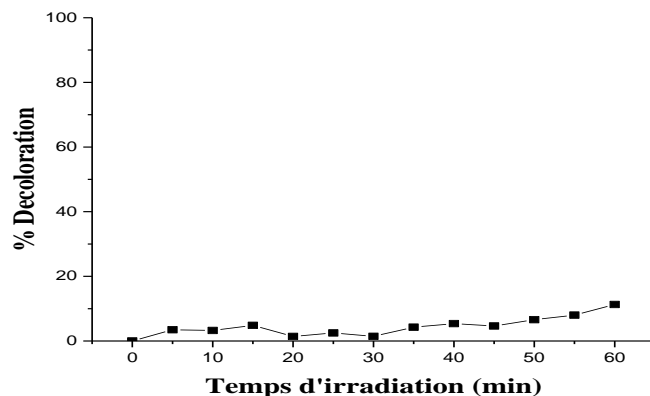


Figure III-12: Cinétiques de dégradation de la Rhodamine B sous irradiation visible en absence de matériau ([RhB]=10mg/L, V=100ml, lampe visible de 500 w, pH naturel 4,44)

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

La cinétique de dégradation photocatalytique de Rhodamine B différentes concentration par les deux matériaux, montre l'efficacité de l'irradiation de colorant en présence de matériau. Les figures III-13présentent le tracé de  $C_0/C_t = f(t)$  à différents concentrations respectivement pour BT-MA-S et le BT-S. Les courbes montrent que le BT-MA-S se décolore plus rapide plutôt qu'avec BT-S.

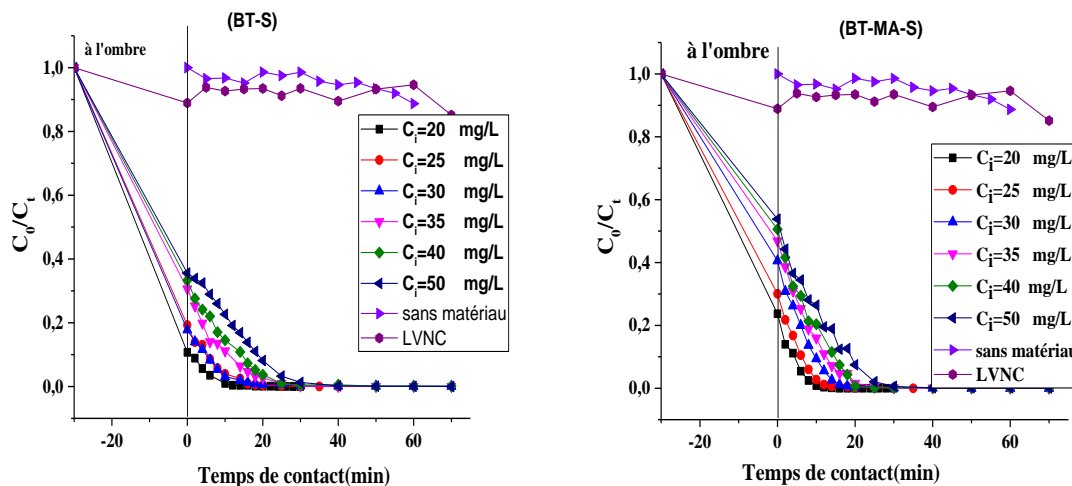


Figure III-13: Cinétique de dégradation photo-catalytique de la Rhodamine B par les deux matériaux à différentes concentrations

La figure III-14 décrit l'évolution spectrale d'une solution aqueuse à 25mg/L lors de sa photo-dégradation avec respectivement BT-S et le BT-MA-S.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photodégradation de Rhodamine B par les deux matériaux sous l'irradiation visible montre que le colorant se dégrade complètement en présence BT-MA-S ce durant 18 min. Par contre avec BT-MA-S et le BT-S, la dégradation complète est atteinte au bout de 20 min.

La photo dégradation sous lumière visible de rhodamine B par N-dééthylation est d'autant plus marquée en présence de BT-MA-S. Le phénomène de N-dééthylation n'est pas remarqué dans la photo-dégradation de rhodamine b en présence BT-S.

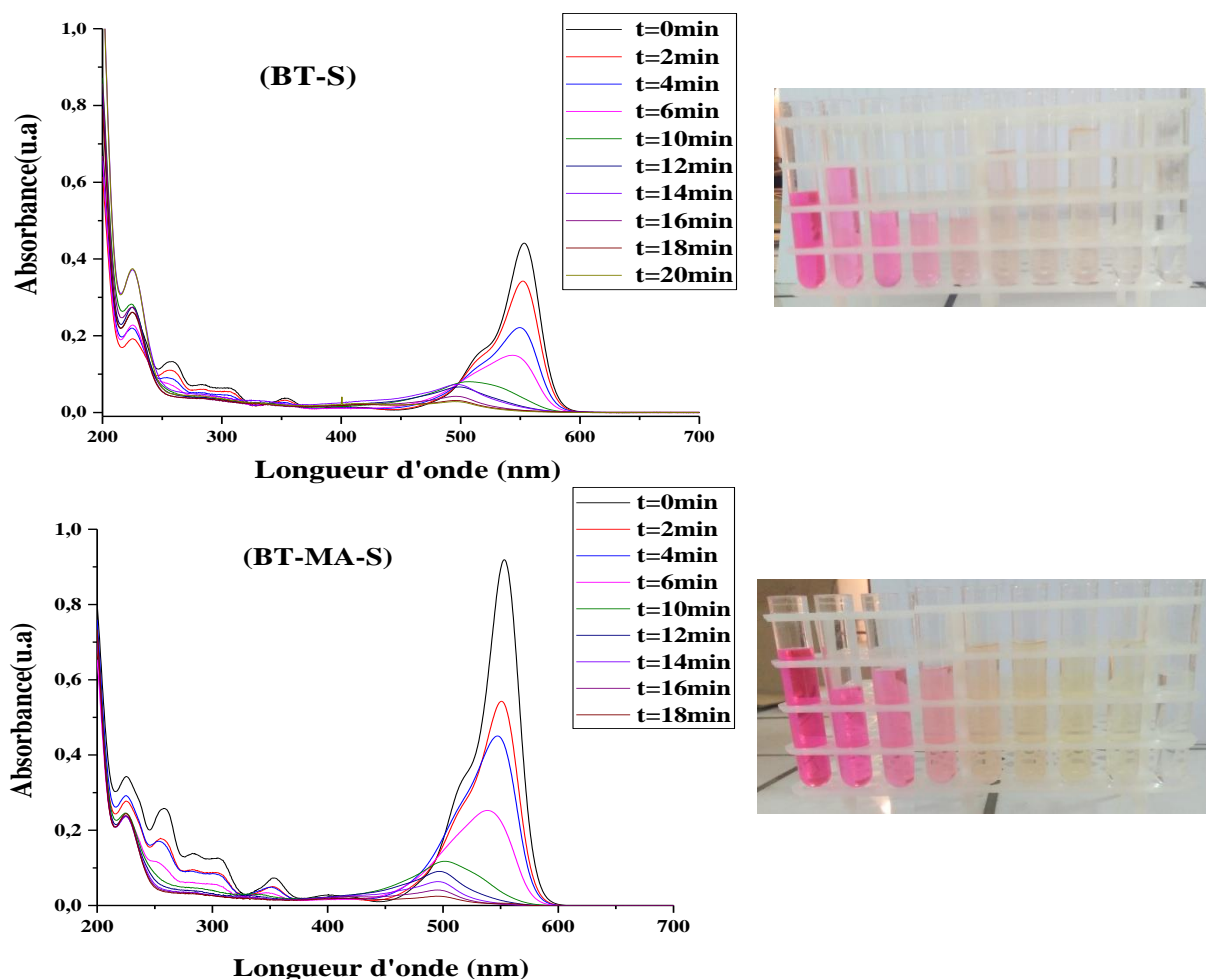
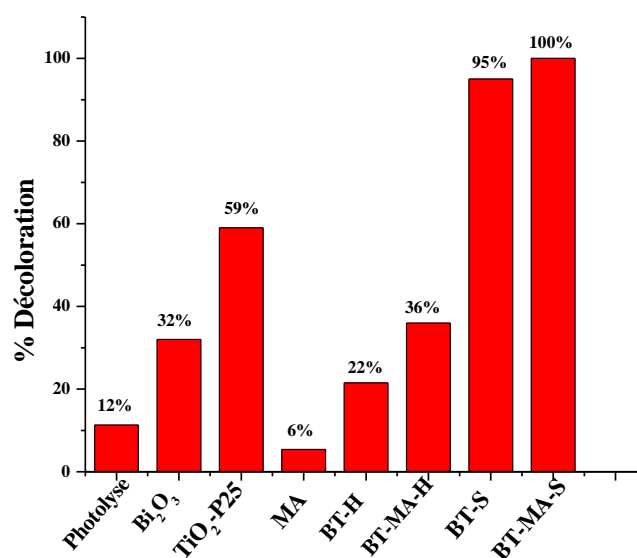


Figure III-14 : Spectre de balayage de Rhodamine B à 25 mg/L après photo-dégradation en présence de BT-S et BT-MA-S à 1 g/L sous l'irradiation visible d'une lampe de 500 W

Il est à noter également dans la comparaison de l'efficacité des deux matériaux, que le matériau supporté sur le support amorphe synthétisé par méthode solvothermale (BT-MA-S) a donné de bons résultats de photo décoloration de rhodamine B par rapport au matériau non supporté et synthétisé par méthode solvothermale BT-S et matériaux supportés sur support amorphe et non supporté par méthode hydrothermale respectivement : BT-MA-H, BT-H et l'oxyde de bismuth  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ -P25 commercial. Cette comparaison est montrée dans un tracé en histogramme dans la figure III-15.

En effet, des taux respectivement de 100, 95, 36, 22 et de 6 % de décoloration de Rhodamine B sont obtenus après un temps de 25 minutes en présence de BT-MA-S et BT-S et BT-H et BT-MA-H et support amorphe : MA. Cependant, des taux respectivement de 12, 32 et 59 % de décoloration de Rhodamine B sont obtenus après un temps de 60 min en absence de matériau et en présence de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  et  $\text{TiO}_2$ -P25 commercial.



**Figure III-15: Récapitulatif des résultats de photo-dégradation de la Rhodamine B par différents matériaux (rapport solide/liquide=1 g/L, pH naturel=4,44)**

### **c) Modélisation de la cinétique de photo-dégradation**

Selon plusieurs travaux [61,62], La vitesse de la cinétique photocatalytique de dégradation de la plupart des composés organiques est décrit par le model cinétique du pseudo premier ordre.

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad \text{Eq. III- 15}$$

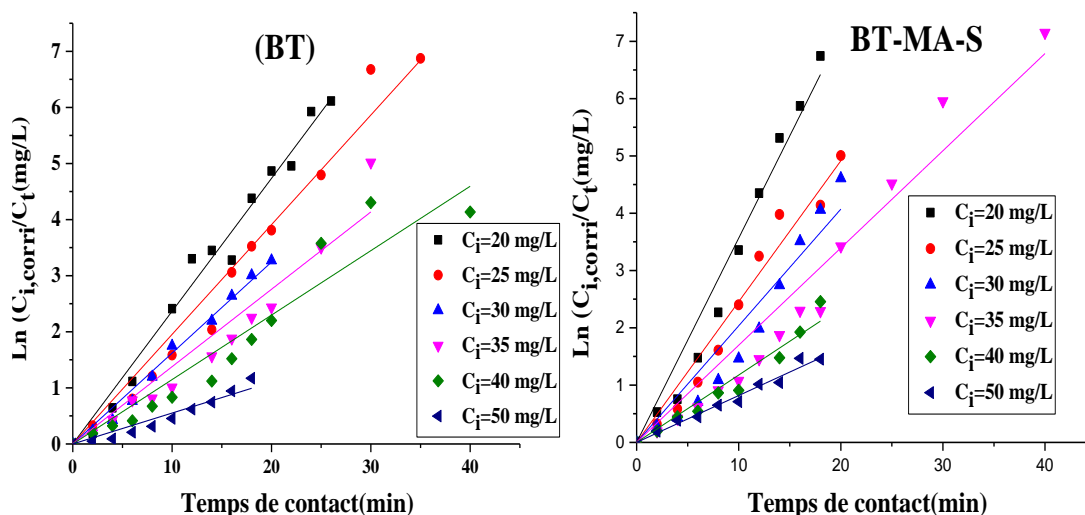
Avec,  $k_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) Constante apparente de vitesse de réaction.

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

$$\ln \left( \frac{C_{i,cor}}{C_t} \right) = k_{app} t \quad \text{Eq. III- 16}$$

Les résultats de la photo-dégradation par BT-MA-S et BT-S sont tracés selon le modèle linéaire du pseudo-premier-ordre dans la figure III-16.

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-16 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation de la Rhodamine B par les deux matériaux**

Le tableau III-4 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 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-4 : L'effet de la concentration initiale de Rhodamine B et des matériaux sur la cinétique de la photo-dégradation**

| Matériaux      | [RhB] <sub>i</sub><br>(mg/L) | [RhB] <sub>i,cor</sub><br>(mg/L) | k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> ) | V <sub>0</sub><br>(mg L <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
|----------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|---|----------------|
| <b>BT-MA-S</b> | 20                           | 4,45734                          | 0,35665                               | 1,58971   | 0,98823        |
|                | 25                           | 7,37469                          | 0.24572                               | 1,81210   | 0,98633        |
|                | 30                           | 12,13460                         | 0.20356                               | 2,47012   | 0,97016        |
|                | 35                           | 16,20230                         | 0.16968                               | 2,74920   | 0,97544        |
|                | 40                           | 20,22108                         | 0.11762                               | 2,37840   | 0,97985        |
|                | 50                           | 27,22924                         | 0.08186                               | 2,22898   | 0,99211        |
| <b>BT-S</b>    | 20                           | 2,015748                         | 0.23673                               | 0,47571   | 0,99452        |
|                | 25                           | 4,730316                         | 0.19546                               | 0,92458   | 0,98826        |
|                | 30                           | 5,310266                         | 0.16214                               | 0,86100   | 0,99564        |
|                | 35                           | 10,571612                        | 0.13787                               | 1,45750   | 0,97278        |
|                | 40                           | 13,31847                         | 0.11487                               | 1,52989   | 0,96329        |
|                | 50                           | 18,053926                        | 0.05514                               | 0,99549   | 0,9690         |

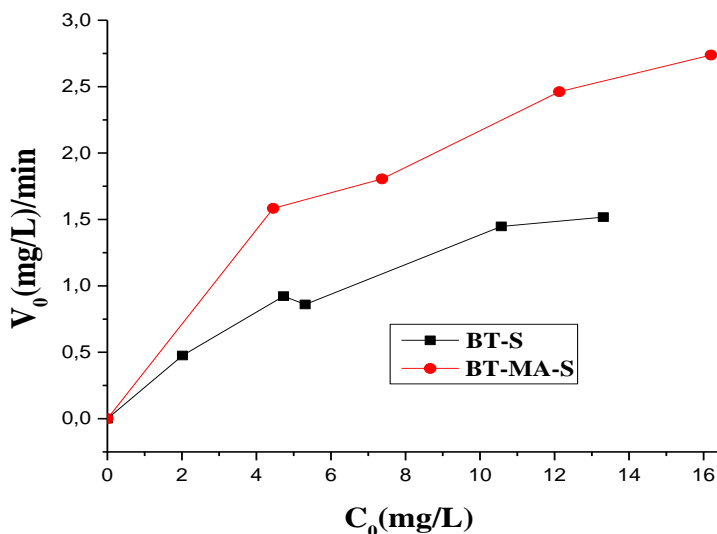
[Rh B]<sub>i</sub> : Concentration initiale de Rhodamine B.

[Rh B]<sub>i,cor</sub> : Concentration initiale corrigé de Rhodamine B.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est généralement utilisé pour modéliser la cinétique de dégradation photocatalytique hétérogène [63]. Il détermine la relation entre la vitesse initiale de dégradation et la concentration initiale des composés:

$$V_0 = K_{app} C_{i,cor} = \frac{K_{L-H} K_{ads} C_{i,cor}}{1 + K_{ads} C_{i,cor}} \quad \text{Eq. III- 17}$$

La figure III-17 représente le tracé de la courbe de model de Langmuir Hinshelwood :



**Figure III-17 : Tracé du modèle de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la Rhodamine B 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  $1/V_0$  et  $1/C_{i,corr}$ .

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

Où :

$v_0$  ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) est la vitesse initiale de décoloration photocatalytique,  $K_{L-H}$  ( $\text{mg L}^{-1} \text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (dépend de la nature d’irradiation lumineuse),  $K_{ads}$  la constante d’équilibre d’adsorption sur l’adsorbant en  $\text{L mg}^{-1}$ , et  $C_{i,cor}$  ( $\text{mg L}^{-1}$ ) est la concentration initiale de la phase liquide à l’équilibre (après 30 min d’agitation à l’ombre).

L’application du model linéaire de Langmuir-Hinshelwood a été confirmé par le tracé du  $1/V_0$  en fonction  $1/C_{i,cor}$  représenté sur la figure III-18

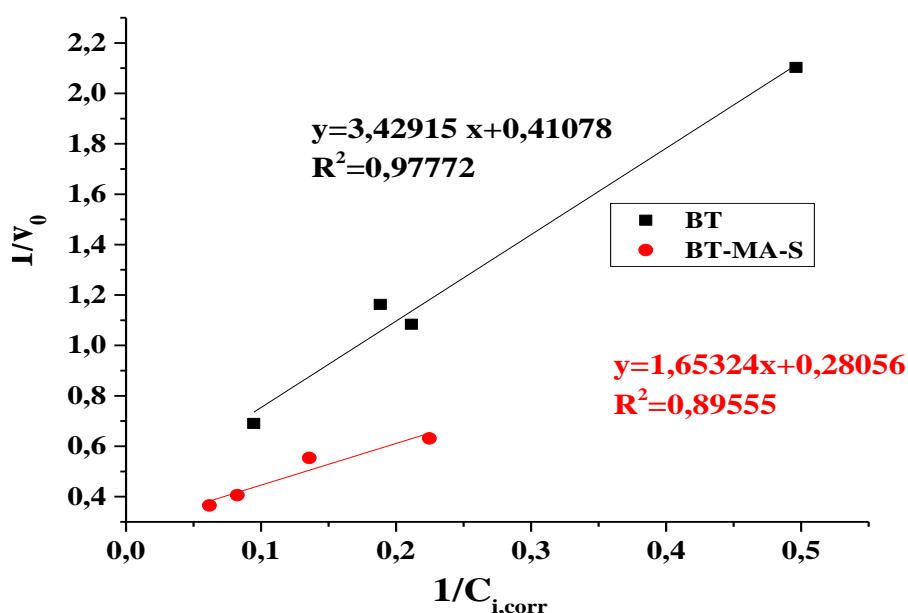


Figure III-18 : Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration de la Rhodamine B par les deux matériaux sous l'irradiation visible (pH initial= 4.44, rapport solide/liquide : 1 g/L, lampe visible de 500 W)

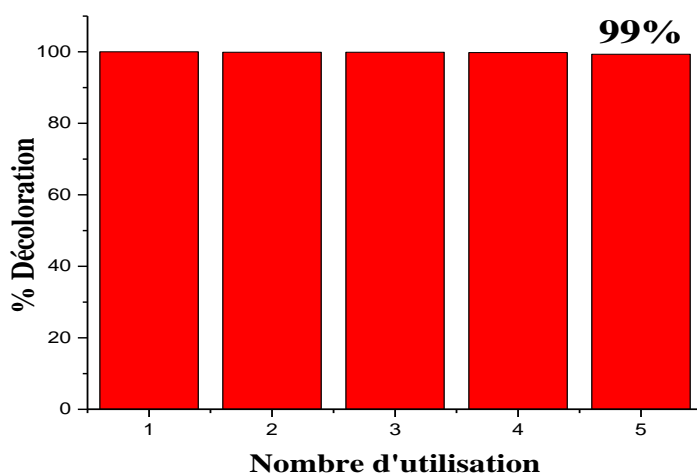
Les valeurs de  $K_{L-H}$  et  $K_{ads}$  sont obtenues respectivement à partir des ordonnées à l'origine et des pentes des équations et sont regroupées dans le tableau III-5. Les valeurs de  $K_{L-H}$  sont  $3,5642 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  pour BT-MA-S et  $2,4343 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$  pour BT-S. Les résultats indiquent que BT-MA-S est plus efficace que celui en absence de MA.

Tableau III-5 : les paramètres du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood appliqué à la photo-décoloration de Rhodamine B par les deux matériaux sous l'irradiation visible

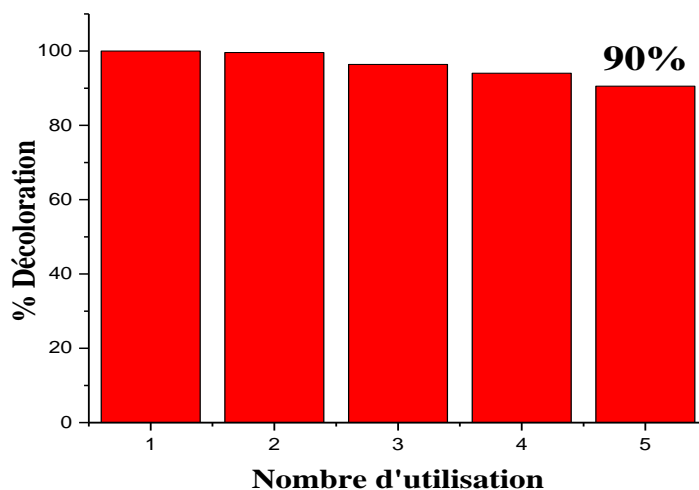
| Matériaux | $k_{L-H} (\text{mg L}^{-1} \text{ min}^{-1})$ | $K_{ads} (\text{L mg}^{-1})$ | $R^2$  |
|-----------|---|------------------------------|--------|
| BT-MA-S   | 3,5643  | 0,1697                       | 0,8955 |
| BT-S      | 2,4344  | 0,1198                       | 0,9777 |

### III-3.3: L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur

La stabilité de BT-MA-S comme photo-catalyseur sous l'irradiation de la lumière visible a été testé après cinq cycles (Figure III-20). Le photo-catalyseur présente une très petite diminution, en effet un taux de décoloration de 99,32 % est atteint après cinq utilisations. Cependant, le taux de photo-décoloration est de 90,54 % après cinq utilisations en présence de BT-S (Figure III-21).



**Figure III-19 :** Etude de la stabilité de BT-MA-S dans la décoloration photo-catalytique de Rhodamine B après cinq utilisations sous la lumière visible, ( $C_i = 20$  mg/L, pH = 4.44, rapport solide/solution = 1g/L).



**Figure III-20 :** Etude de la stabilité de BT-S dans la décoloration photo-catalytique de Rhodamine B après cinq utilisations sous la lumière visible, ( $C_i = 20$  mg/L, pH = 4.44, rapport solide/solution = 1g/L).

## Conclusion Générale

---

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations de nombreux états, d'une part pour la potabilisation de l'eau, d'autre part pour la décontamination et la désinfection des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques et bactériologiques. Ces polluants issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, pétrolières, agroalimentaires, etc., sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Certains de ces polluants sont stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant initial.

Le développement de technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles, ainsi que la recherche d'alternatives pour combattre efficacement les microorganismes sont devenus nécessaires. Les POAs se révèlent de bonnes techniques pour résoudre cette problématique.

Cette étude a pour but l'évaluation d'un procédé d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse hétérogène, comme alternative aux traitements traditionnels de l'eau pour la dégradation d'un colorant cationique, la Rhodamine B.

Le photocatalyseur utilisé est un semi-conducteur préparé au sein de notre laboratoire. Dans ce travail, nous avons étudié l'effet de MA sur l'efficacité photocatalytique sous la lumière visible.

En effet, l'efficacité photocatalytique des deux matériaux a été testée sur la photodécoloration d'un colorant basique la rhodamine B en comparaison avec l'oxyde de titane et l'oxyde de bismuth séparément.

Les résultats d'étude d'application de matériau préparé (BT-S et BT-MA-S) à la photodégradation de Rhodamine B sous l'irradiation visible ont démontré l'efficacité photocatalytique du BT-MA-S avec la lampe visible par rapport à celle de BT-S.

En effet, les résultats ont montré que la cinétique d'adsorption de rhodamine B par les deux matériaux BT-S et BT-MA-S est de pseudo-second ordre et que le temps d'équilibre

## Conclusion Générale

---

d'adsorption est de 30 minutes pour les deux matériaux. Par ailleurs, le matériau BT-S possède une capacité d'adsorption importante vis-à-vis la Rhodamine B d'environ 27 mg/g qui est supérieure que celle de BT-MA-S d'environ 20 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 Rhodamine B. Alors que la présence de matériaux révèle la photodégradation de Rhodamine B à 25 mg/L sous la lampe visible après 18 et 24 minutes pour respectivement BT-MA-S et BT-S sans aucun ajout d'oxydant.

On peut conclure que le matériau a réussi à faire déplacer le spectre d'absorption de matériau vers le visible, preuve apportée par son application sous la lampe visible mieux que le TiO<sub>2</sub> P25 commercial. Par ailleurs, le matériau se sépare facilement par simple décantation contrairement au TiO<sub>2</sub> P25 commercial. En effet, le matériau supporté sur MA a amélioré son efficacité photo-catalytique par rapport à celui de BT-S.

La stabilité photocatalytique de BT-MA-S sous l'irradiation de la lumière visible a été testée après cinq cycles. Le photo-catalyseur présente une très petite diminution du taux de décoloration, en effet un taux de décoloration de 99,32 % est atteint après cinq utilisations. Cependant, le taux de photo-décoloration a diminué à 90,54 % après cinq utilisations en présence de BT-S.

Sur le plan d'application, et en perspective, La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la désinfection et la décontamination des eaux usées. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photocatalyseurs), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte. Néanmoins, le photocatalyseur doit être enlevé après le traitement. Un post- traitement sera donc nécessaire ; il consiste en une étape de séparation solide-liquide. Des travaux dans ce domaine seront donc nécessaires.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

---

- [1] S. Guergour, Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par Electro-Fenton, mémoire magister université-Sétif, 2014.
- [2] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresource Technology*, 77 (2001) 247-255.
- [3] B. Abdelhadi, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées, Thèse de Doctorat, Université des Sciences Technologie d'Oran, (2007).
- [4] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, *Chemosphere*, 15 (1986) 479-491.
- [5] R. Zidelkhir , Utilisation de la photovoltaïque pour le traitement d'un effluent industriel par d'électrocoagulation, mémoire master, (2016) . Université Mohamed Boudiaf – M'sila .Algeria
- [6] A. Bellague. Etude de la dégradation des colorants organiques de Textile par photocatalyse, Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancées (POA). Mémoire master (2017), Université ABOU BAKR BELKAID. Tlemcen, Algeria.
- [7] V. Golob, A. Ojstršek, Removal of vat and disperse dyes from residual pad liquors, *Dyes and Pigments*, 64 (2005) 57-61. P.C. Vandevivere, R. Bianchi, W. Verstraete, Review: Treatment and reuse of wastewater from the textile wet-processing industry: Review of emerging technologies, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 72 (1998) 289-302.
- [8] B. Van der Bruggen, B. Daems, D. Wilms, C. Vandecasteele, Mechanisms of retention and flux decline for the nanofiltration of dye baths from the textile industry, *Separation and Purification Technology*, 22–23 (2001) 519-528.
- [9] R. Rautenbach, K. Vossenkaul, T. Linn, T. Katz, Waste water treatment by membrane processes — New development in ultrafiltration, nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination*, 108 (1997) 247-253.
- [10] V. Calabro, G. Pantano, M. Kang, R. Molinari, E. Drioli, Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis, *Desalination*, 78 (1990) 257-277.

- [11] M. Liu, Z. Lü, Z. Chen, S. Yu, C. Gao, Comparison of reverse osmosis and nanofiltration membranes in the treatment of biologically treated textile effluent for water reuse, *Desalination*, 281 (2011) 372-378.
- [12] P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão, M.F.R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Research*, 38 (2004) 2043-2052.
- [13] P.K. Malik, Use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes and Pigments*, 56 (2003) 239-249.
- [14] P. C. C. Faria, J. J. Morfao, M. F. R. Pereira, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries, *Water Res.* 38 (2004) 2043–2052.
- [15] P. K. Malik, Use of activated carbon prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes : a case study of acid yellow 36, *Dyes Pigments* 56 (2003) 239–249.
- [16] W.T. Tsai, Y.M. Chang, C.W. Lai, C.C. Lo, Adsorption of basic dyes in aqueous solution by clay adsorbent from regenerated bleaching earth, *Technical Note, Appl. Clay Sci.* 29 (2005) 149-154.
- [17] L. El Gainia, M. Lakraimib, E. Sebbara, A. Megheac, M. Bakassea, Removal of indigo carmine dye from water to Mg–Al–CO<sub>3</sub>-calcined layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 627–632.
- [18] M-X. Zhu, Y-P. Li, M. Xie, H-Z Xin., Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study, *J. Hazard. Mater.* 120(2005) 163–171.
- [19] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. D. Heyder, Pilot-scale peroxidation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) of sewage sludge, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 91-106.
- [20] K. Hamada, M. Nishizawa, D. Yoshida, M. Mitsuishi, Degradation of an azo dye by sodium hypochlorite in aqueous surfactant solutions, *Dyes pigments.* 36 (1998) 313-322.
- [21] M. Haddou, Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse, (2010), Thèse de doctorant, Université de Toulouse.
- [22] A. Hirvonen, T. Tuhkanen, M. Ettala, S. Korhonen, P. Kallioski, Evaluation of a field-scale UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Oxidation system for the purification of groundwater contaminated by PCE, *Environ. Technol.* 19 (1998) 821-828.
- [23] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515-582.

- [24] H. Neppolian, C. Choi, S. Sakthivel, B. Arabindoo, V. Murugesan, Solar/UV-induced photocatalytic degradation of three commercial textile dyes, *J. Hazard. Mater.* 89 (2002) 303–317.
- [25] A. R. Khataee, M. N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO<sub>2</sub> nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation: Influence of dye molecular structure, *J. Hazard. Mat.* 168 (2009) 451–457.
- [26] S-H Lin, C-H Chiou, C-K Chang, R-S Juang, Photocatalytic degradation of phenol on different phases of TiO<sub>2</sub> particles in aqueous suspensions under UV irradiation, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 3098-3104.
- [27] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Taga, Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 561-563.
- [28] A. Fujishima, K. Honda, S. Kikuchi, Photosensitized electrolytic oxidation on semiconducting n-type TiO<sub>2</sub> electrode, *Kogyo Kagaku Zasshi* 72 (1969) 108–113.
- [29] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [30] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics, Solubility of selected gases in water*, 79e Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., (1999), pp. 8-86.
- [31] Huchon, Raphael. *Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports*. Lyon : université Claude-Bernard, 2006.
- [32] E. F. Mohamed. «Removal of organic compounds from water by adsorption and photocatalytic oxydation». Thèse de doctorat, Toulouse (2011).
- [33] S. Mozia. « Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review ». *Separation and Purification Technology* 73 (2010) 71–91.
- [34] B. Benalioua, contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par adsorption et photo catalyse, thèse de doctorat, université de Mostaganem, 2015.
- [35] N. Norzita, S.K. Jamaludin, Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub> and zeolite 13x as catalyst. *J. Technol.*, 43 (2005) 27-38.
- [36] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipé, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B*, 7 (1995) 49-63
- [37] M. Mansour, Synthèse et caractérisation d'un support inorganique et son utilisation environnementale, (2013) Thèse de magister, Université des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie.

## Référence bibliographique

---

- [38] Jr.W. Viessman, M.J. Hammer, Water Supply and Pollution Control.sixth ed.Addison Wesley Longman Inc, (1998) California USA.
- [39] Carp O., Huisman C.L., Reller A., Progress in Solid State Chemistry 32 (2004), 33.
- [40] Konstantinou I., Albanis T. A., Appl. Catal. B : Environ. 49 (2004), 1.
- [41] M ,Ghazzal, Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surface autonettoyantes application aux couche minces de TiO<sub>2</sub>,Thèse de doctorat , (2008) université Paul Verlaine de Metz,
- [42] Malato, S., Fernández-Ibáñez, P., Maldonado, M. I., Blanco, J., &Gernjak, W. (2009).Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catalysis Today*, 147(1), 1-59.
- [43] Litter, M. I. (1999). Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. *Applied Catalysis B: Environmental*, 23(2-3), 89-114.Lair, A., Ferronato, C., Chovelon, J.-M., & Herrmann, J.-M. (2008). Naphthalene degradation in water by heterogeneous photocatalysis: An investigation of the influence of inorganic anions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 193(2-3), 193-203.
- [44] Kashif N, Ouyang F. Parameters effect on heterogeneous photocatalysedegradation of phenol in aqueous dispersion of TiO<sub>2</sub>. *J. Environ. Sci.*21 (2009)527-533.
- [45] Piscopo A. Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées :Applications aux traitements selectifs et exemples d'utilisation de catalyseurssupportes, Thèse, Université de Metz. (2002).
- [46] F. Achouri , Détoxification des eaux usées urbaines par photocatalyse solaire, Thèsede doctorat (2016), université de lorraine.
- [47] S. Helali, Application de la phtocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A / UV-B), (2012) Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 , Lyon, France.
- [48] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, Appl. Catal. B-Environ.51 (2004) 183-194.
- [49] X. Yin, F. Xin, F. Zhang, S. Wang, G. Zhang,Kinetic Study on Photocatalytic Degradation of 4BS Azo Dye Over TiO<sub>2</sub> in Slurry, Environ.Eng. Sci.23(2006) 1000-1008.
- [50] M. A. Hasnat, A. Siddiquey, A. Nuruddin, Comparative photocatalytic studies of degradation of a cationic and anionic dye, Dyes Pigments66(2005) 185-188.

- [51] C. Preininger, G.J. Mohra, I. Klimantab, O.S. Wolfbeisab, Ammonia fluorosensors based on reversible lactonization of polymer-entrapped rhodamine dyes , and the effects of plasticizers, 2670 (1996).
- [52] K. Yu, S. Yang, H. He, C. Sun, C. Gu, Y. Ju, Visible light-driven photocatalytic degradation of rhodamine B over NaBiO<sub>3</sub>: pathways and mechanism., *J. Phys. Chem. A.* 113 (2009) 10024–32.
- [53] H. Fu, C. Pan, W. Yao, Y. Zhu, Visible-light-induced degradation of rhodamine B by nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub>, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 22432–9.
- [54] Q. Wang, C. Chen, D. Zhao, W. Ma, J. Zhao, Change of adsorption modes of dyes on fluorinated TiO<sub>2</sub> and its effect on photocatalytic degradation of dyes under visible irradiation., *Langmuir.* 24 (2008) 7338–45.
- [55] F. Chen, J. Zhao, H. Hidaka, Highly selective deethylation of rhodamine B : Adsorption and photooxidation pathways of the dye on the TiO<sub>2</sub> / SiO<sub>2</sub> composite photocatalyst, *Int. J. Photoenergy.* 05 (2003) 209–217.
- [56] H. Fu, L. Zhang, W. Yao, Y. Zhu, Photocatalytic properties of nanosized Bi<sub>2</sub>WO<sub>6</sub> catalysts synthesized via a hydrothermal process, *Appl. Catal. B Environ.* 66 (2006) 100–110.
- [57] C. Comninellis and A. Nerini, Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment, *J. appl. Electrochem.* 25 (1995) 23-28.
- [58] Y.S. Ho, G. McKay, Kinetic model for lead (II) sorption on to peat, *Adsorpt. Sci. Technol.* 16 (1998) 243–255.
- [59] 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.* 40 (2006) 119–125.
- [60] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *J. Am. Chem. Soc.* 40 (1918) 1361–1403.
- [61] A.P. Toor, A. Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, V. Singh, Photocatalytic degradation of Direct Yellow 12 dye using UV/TiO<sub>2</sub> in a shallow pond slurry reactor, *Dyes Pigment.* 68 (2006) 53–60.
- [62] S. Senthilkumar, K. Porkodi, Heterogeneous photocatalytic decomposition of Crystal Violet in UV-illuminated sol-gel derived nanocrystalline TiO<sub>2</sub> suspensions, *J. Colloid Interf. Sci.* 288 (2005) 184–189.
- [63] E. Evgenidou, K. Fytianos and I. Poullos, Semiconductor -sensitized photodegradation of dichlorovos in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO as catalysts, *Appl. Catal. B-Environ.* 59 (2005) 81–89.