

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES

SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES

Par

M^{elle} BENALIOUA BAHIA

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ELIMINATION DE
QUELQUES POLLUANTS MINERAUX ET ORGANIQUES PAR
ADSORPTION ET PHOTOCATALYSE**

Soutenue le/...../.....devant le jury composé de :

Président	IDDOU Abdelkader	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur	HAMACHA Rachida	Professeur	Université d'Es-Senia Oran
Examineur	HASNAOUI Abdelkrim	MCA	Université d'Es-Senia Oran
Examineur	BENHAMOU Abdallah	MCA	UST-Oran
Rapporteur	BENTOUAMI Abdelhadi	MCA	Université de Mostaganem
Co-Rapporteur	BOURAADA Mohamed	MCA	Université de Mostaganem

REMERCIEMENTS

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

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par Monsieur **BENTOUAMI Abdelhadi**. Je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance, pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant au sein de son laboratoire.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de Thèse **Abdelhadi BENTOUAMI** Maître Conférences « A » à l'université de Mostaganem pour avoir dirigé ce travail. La motivation et les connaissances scientifiques qu'il m'a transmises ainsi sa disponibilité sur le plan expérimental et scientifique m'ont permis d'avancer et d'apprendre toujours plus tout au long de ce parcours. Qu'il trouve ici l'expression de mes respectueux remerciements pour les discussions que nous avons eues ensemble, et les encouragements qu'il m'a prodigués au cours de ce travail.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur **BOURAADA Mohamed** co-directeur de Thèse, chef d'équipement au sein de laboratoire LVM d'avoir accepté de co-diriger cette thèse.

Je tiens à remercier Monsieur **Bruno BOURY** professeur et chercheur au laboratoire de chimie moléculaire et organisation du solide (CMOS) de l'université de Montpellier II pour son précieux aide qui m'a apporté dans la caractérisation de matériaux préparés.

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

Madame **HAMACHA Rachida**, Professeur de l'université d'Oran, Monsieur **HASNAOUI Abdelkrim**, Maître de conférences « A » à l'université d'Oran, Monsieur **BENHAMMOU Abdallah**, Maître de conférences « A » à l'USTO.

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

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

DEDICACES

A ma très chère Mère qui m'a soutenu dans tous les domaines de la vie, particulièrement mes études, à toi maman je te dis mille fois merci.

A mon père, pour ses sacrifices et ses encouragements.

A mes chères frères: Hamid et sid'ahmed.

A mes chères sœurs: Zineb et Batoul.

A tous ceux qui me sont chers

Résumé

Dans ce travail, un photo-catalyseur TiO_2 co-dopé par Bi et Zn a été préparé par une voie de synthèse d'hydroxydes double lamellaire (HDL) suivi par un traitement thermique à 670°C . Après la caractérisation du photo-catalyseur, l'efficacité photo-catalytique a été évaluée dans la dégradation d'un polluant organique, le carmin indigo (un colorant anionique) et dans la réduction d'un polluant minéral, le chrome hexavalent (Cr(VI)) sous la lumière visible et comparée à un matériau de référence le TiO_2 -P25. Dans ce nouveau photo-catalyseur, l'anatase, wurtzite de ZnO sont les seules phases cristallines identifiées, le Bi_2O_3 et le rutile n'ont pas été détectées. De plus, l'énergie de liaison de Bi déterminée (analyse XPS) est différente à celle de Bi dans Bi_2O_3 . En comparaison à TiO_2 -P25 l'absorption de Bi-Zn- TiO_2 est déplacée dans le domaine visible (UV-Vis DRS) et la capacité d'adsorption de Bi-Zn- TiO_2 vis-à-vis les deux polluants est plus élevée que celle de TiO_2 -P25. Les cinétiques de la photo-décoloration et la photo-réduction est plus rapide avec Bi-Zn- TiO_2 qu'avec TiO_2 P25. En effet, une décoloration complète a été obtenue après 70 min et 120 min en présence de Bi-Zn- TiO_2 et TiO_2 P25 respectivement, et une réduction complète de Cr(VI) en présence d'un composé organique (acide oxalique) a été obtenue après 120 min et 240 min en présence de Bi-Zn- TiO_2 et TiO_2 -P25. L'identification des espèces responsables de la photo-décoloration a été menée en présence de différents inhibiteurs (scavengers). L'étude a montré que le premier responsable de la photo-décoloration est l'espèce h^+ avec une contribution modérée de l'anion superoxyde radicalaire et une contribution mineure du radical hydroxyle. Le matériau a montré une stabilité élevée après 5 utilisations en gardant la même efficacité.

Mots Clés: Photo-catalyseur; HDL; Bi-Zn- TiO_2 ; lumière visible; Carmin Indigo; Chrome hexavalent.

Abstract

In this work, a co-doped Bi-Zn- TiO_2 photocatalist is synthesized by an original synthesis route of layered double hydroxide followed by heat treatment at 670°C . After characterization the photocatalyst efficiency is estimated by the photocatalytic test on two different pollutants, an organic pollutant (anionic dye (indigo carmine)) and an inorganic pollutant (hexavalent chromium) under visible light and compare to TiO_2 -P25 as reference material. In this new photocatalyst, anatase and ZnO wurtzite are the only identified crystalline phase, rutile and Bi_2O_3 being undetected. Moreover, the binding energy of Bi determined (XPS analysis) is different from the one of Bi in Bi_2O_3 . Compared to TiO_2 -P25,

the absorption is red shifted (UV-Vis DRS) and the Bi-Zn-TiO₂ photo-catalyst showed sorption capacity towards two pollutants higher than that TiO₂-P25. The kinetics of the photo-discoloration and photo-reduction is faster with Bi-Zn-TiO₂ than with TiO₂-P25. Indeed, a complete discoloration is obtained after 70 min and 120 min in the presence of Bi-Zn-TiO₂ and TiO₂-P25 respectively, and the reduction of Cr (VI) in the presence of an organic acid (oxalic acid) was obtained after 120 min and 240 min in the presence of Bi -Zn- TiO₂ and TiO₂-P25. The identification of the responsible species on photo-discoloration of indigo carmine was carried out in the presence of different scavengers. The study showed that the first responsible is h^+ specie with a moderate contribution of superoxide anion radical and a minor contribution of the hydroxyl radical. The material showed high stability after five uses with the same rate of photo-discoloration.

Keywords: Photo-catalyst; LDH; Bi-Zn-TiO₂; visible Light; Indigo Carmine, hexavalent chromium.

المخلص

في هذه الدراسة قمنا بتنشيط ثاني أكسيد التيتانيوم بالزنك و البزموت و ذلك باستعمال طريقة جديدة لتحضير الهيدروكسيد الثنائي الورقي تليها المعالجة تحت درجة حرارة 670°م.

بعد التحاليل الفيزيوكيميائية، قمنا باستعمال المادة المصنعة في تجارب التنشيط الضوئي الغير المجانس لمعالجة مياه ملوثة بملوثين مختلفين. ملوث عضوي (ملون أنيوني (carmin indigo)) و ملوث عضوي (معدن الكروم (Cr VI))، و ذلك باستعمال الضوء المرئي و مقارنته مع ثاني أوكسيد التيتانيوم التجاري.

النتائج المتحصل عليها أثبتت النجاعة الطريقة و ذلك بتسجيل مردود معالجة يقدر ب 100% بعد 70 دقيقة فيما يخص الملون الاصطناعي و أيضا 100% بالنسبة للكروم (Cr VI) بوجود حمض عضوي (حمض الأوكساليك) و لكن بعد 120 دقيقة مقارنة بثنائي أكسيد التيتانيوم الغير مشبع. اثبتت الدراسة ان العنصر المسؤول عن التبييض الضوئي للملون و ذلك باستعمال مثبطات مختلفة هو h^+ .

لقد أشارت الدراسة أن المادة المصنعة مستقرة النجاعة بعد استعمالها لعدة دورات.

كلمات المفتاح : التنشيط الضوئي، الهيدروكسيد الثنائي الورقي، الضوء المرئي، Bi-Zn-TiO₂, الكروم

السداسي.

Table des Matières

Résumé	1
Table des Matières	1
Liste des Figures	1
Introduction Générale	1
Chapitre I:	4
Généralités sur la pollution et les traitements des eaux	4
I-1. Introduction	4
I-2. Généralité et définition de la pollution	5
I-2-2. Classification de la pollution	7
I-2-2-1. Classification selon le type de polluant	7
a) La pollution chimique	7
b) La pollution microbiologique	8
c) La pollution physique	8
I-2-2-2. Classification selon l'origine de la pollution	8
a) Pollution domestique	8
b) Pollution urbaine	9
c) La pollution agricole	9
d) La pollution industrielle	9
I-3. Les rejets liquides industriels	10
I-3-1. Cas des effluents aqueux organiques	10
I-3-1-1. Les colorants textiles	10
I-3-1-2. Propriétés physico-chimique des effluents textiles	12
I-3-1-3. Caractéristiques des effluents textiles	12
I-3-2. Cas des effluents aqueux inorganiques	13
I-3-2-1. Les métaux lourds	13
I-3-2-2. Sources et contamination	15
a) Sources naturelles	15
b) Sources anthropogène	15

I-3-2-3. Toxicité des métaux lourds _____	16
a) Effets sur l'homme _____	16
b) Effets sur l'environnement _____	17
I-4. Procédés classiques de traitement des eaux _____	17
I-4-1. Les procédés physico-chimique _____	18
I-4-1-1. Coagulation-floculation _____	18
I-4-1-2. Filtration membranaire _____	19
I-4-1-3. L'osmose inverse _____	19
I-4-1-4. Adsorption _____	20
a) Adsorption sur charbon actif _____	20
I-4-2. Les procédés biologiques _____	21
I-4-2-1. Traitement aérobie _____	21
I-4-2-2. Traitement anaérobie _____	21
I-4-3. Les procédés chimiques _____	22
I-5. Comparaison des procédés classiques de traitement _____	23
I-6. Conclusion _____	24
Chapitre II : _____	25
Les Procédés d'oxydation avancés _____	25
II-1 : Introduction _____	25
II-2. Les procédés d'oxydation avancée (POA) _____	25
II-3. Les radicaux hydroxyles _____	27
II-3-1. Réactivité des radicaux hydroxyles _____	28
II-3-2. Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques _____	30
II-4. Procédés générant des radicaux $\cdot\text{OH}$ _____	31
II-4-1. Les procédés non photochimiques d'oxydation avancés _____	33
II-4-1-1. L'ozonation (O_3) _____	33
II-4-1-2. La peroxydation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) _____	34
II-4-1-3. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) _____	34
a) Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} en solution aqueuse _____	35
b) Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton _____	38

II-4-2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique	39
II-4-2-1. La sonolyse	39
II-4-2-2. La radiolyse	39
II-4-3. Procédés électrochimiques d'oxydation avancée	40
II-4-3-1. Electrochimie directe: (Oxydation anodique)	40
II-4-3-2. Electrochimie direct: procédé électro-Fenton	41
II-4-4. Les procédés photochimiques d'oxydation avancés homogène	42
II-4-4-1. Photolyse directe par UV	42
II-4-4-2. Photolyse de l'ozone: UV/O ₃	42
II-4-4-3. Photolyse de H ₂ O ₂ : UV/H ₂ O ₂	43
II-4-4-4: Photo-peroxonation: (O ₃ /H ₂ O ₂ /UV)	44
II-4-4-5 : Procédés Photo-Fenton (Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV)	44
II-4-4-6 : Photo-catalyse hétérogène: (UV/TiO ₂)	47
II-5. Comparaison des POA	47
II-6. Conclusion	50
Chapitre III: Généralités sur la photo-catalyse hétérogène	51
III-1. Introduction	51
III-2. Historique	51
III-3. Domaine d'applications de la photo-catalyse	53
III-3-1. Traitement de l'air	53
III-3-2. Traitement de l'eau	54
III-3-3. Traitement autonettoyant et antibuée	54
III-5. La photo-catalyse hétérogène	55
III-5-1. Principe et mécanisme de la photo-catalyse hétérogène	56
III-5-2 Réactions avec les substances adsorbées	58
III-5-3 : Recombinaison et piégeage des charges photo-induites	59
III-6. Le dioxyde de titane	61
III-6-1. Structure cristalline et stabilité	61
III-7-2. Effets relatifs à la surface	64

III-7-3. Impureté dans les semi-conducteurs _____	65
III-7. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène _____	65
III-7-1. Influence de la concentration en catalyseur _____	65
III-7-2. Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood _____	66
III-7-3. Influence du pH _____	68
III-7-4. Influence de la structure cristalline _____	68
III-7-5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules _____	69
III-7-6. Influence de la composition aqueuse _____	69
III-7-7. Influence de l'oxygène dissous _____	70
III-7-8. Influence de la température _____	70
III-7-9. Influence de l'intensité lumineuse _____	70
III-8. Avantages de la photo-catalyse _____	71
III-9. Conclusion _____	72
Chapitre IV: _____	73
Aperçu bibliographique sur l'extension spectrale de TiO₂ vers le visible _____	73
IV-1. Introduction _____	73
IV-2. Rappel sur les matériaux semi-conducteurs _____	74
IV-3. Les semi-conducteurs à priorités photo-catalytique _____	77
IV-4. Activation de TiO₂ dans le visible _____	79
IV-4-1. Modification surfacique de TiO ₂ _____	80
IV-4-2. Sensibilisation par des colorants _____	82
IV-4-3. Dopage de TiO ₂ _____	83
IV-4-3-1 Dopage par les métaux nobles _____	83
IV-4-3-2. Semi-conducteur composites _____	84
IV-4-3-3. Dopage cationique: par les métaux de transition _____	85
IV-4-3-4. Dopage anionique avec les non métaux _____	86
a) Dopage par l'azote _____	87
b). Dopage par le soufre _____	89

c). Dopage par le carbone	89
IV-4-3-5. Dopage par les métalloïdes	90
Chapitre V :	93
Utilisation de voie de synthèse des hydroxydes double lamellaire dans le dopage de TiO₂ par Zn et Bi.	93
V-1 : Introduction	93
V-2. Matériels et méthodes	96
V-2-1. Produits et réactifs	96
V-2-1. Synthèse des matériaux	96
V-2-2. Les Techniques de caractérisation	97
V-2-2-1. Analyses texturales	97
V-2-2-2. Diffraction des rayons X	98
V-2-2-3. Analyse thermogravimétrique (ATG)	99
V-2-2-4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)	99
V-2-2-5. Spectroscopie des photoelectrons induits par RX	99
V-2-2-6. Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis DRS	100
V-3. Résultats et discussion	101
V-3-1 Caractérisation des matériaux préparés	101
V-3-1-1. Par Diffraction des rayons X	101
V-3-2. Par Microscopie électronique à balayage (MEB)	103
V-3-3. Mesure de la surface spécifique	105
V-3-4. Analyse par UV-Vis DRS	108
V-3-4. Analyse XPS	109
V-3-5. Analyse thermogravimétrique (ATG)	111
Chapitre VI :	112
Etude comparative entre Bi-Zn-TiO₂ dans application photo-catalytique sous la lumière visible	112
VI-A-1: Introduction	112
VI-A-2: Matériaux et Méthodes	114

VI-A-2-1: Teste photo-catalytique des matériaux préparés	116
VI-A-2-1-1: L'effet de la température de traitement thermique	116
VI-A-2-1-2: Cinétique d'adsorption	117
VI-A-2-1-3: Isotherme d'adsorption	117
VI-A-2-1-4: Cinétique de la photo-dégradation	118
a) En absence du catalyseur: photolyse directe	118
b) En présence du catalyseur	118
VI-A-2-1-5: Identification des espèces actives	118
VI-A-2-1-6: Etude de réutilisation du photocatalyseur	119
VI-A-2-1-7: Etablissement de la courbe d'étalonnage	119
VI-A-3: Résultats et discussions	120
VI-A-3-1: L'effet de la température de traitement thermique	120
VI-A-3-2. Cinétique d'adsorption du carmin indigo sur le TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂	121
VI-A-3-2-1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption	121
VI-A-3-2-2. Ordre cinétique de l'adsorption	122
a)- Modèle cinétique du pseudo-premier ordre	122
b) Modèle cinétique du pseudo-second ordre	123
VI-A-3-3. Isotherme d'adsorption	125
VI-A-3-3-1. Isotherme de Langmuir	125
VI-A-3-3-2. Isotherme de Freundlich	126
VI-A-3-4. Aspect cinétique de la photo-dégradation du carmin indigo	128
VI-A-3-4-1. Cinétique de la dégradation	128
a) Etude de l'effet de l'absence du matériau	128
b) Etude de l'effet de présence du matériau	129
VI-A-3-4-2. Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation	131
VI-B-1. Introduction	138
VI-B-2. Matériels et méthodes	139
VI-B-2-1. Dosage du chrome	139
VI-B-2-1-1. Solution acide de diphénylcarbazide	139
VI-B-2-1-2. Solution mère étalon de chrome à 1000 mg/L	139
a) Choix de la longueur d'onde	139
VI-B-2-2. Cinétique d'adsorption	140
VI-B-2-2-1. En présence de l'acide oxalique	140
VI-B-2-2-2. En absence de l'acide oxalique	140

VI-B-2-3. Isotherme d'adsorption	141
VI-B-2-4. Cinétique de la photo-réduction de chrome VI	141
VI-B-2-4-1. En absence du catalyseur: photolyse directe	141
VI-B-2-4-2. En présence du catalyseur	141
VI-B-3. Résultats et discussions	142
VI-B-3-1. Etablissement de la courbe d'étalonnage	142
VI-B-3-2. Cinétique d'adsorption	142
VI-B-3-2-1. Détermination du temps équilibre	142
VI-B-3-2-2. Ordre cinétique de l'adsorption	143
VI-B-3-3. Isotherme d'adsorption	145
VI-B-3-4. Aspect cinétique de la photo-réduction de Cr(VI)	147
VI-B-3-4-1. Cinétique de la photo-réduction	147
a) Etude de l'effet de l'absence du matériau	147
b) Etude de l'effet de présence du matériau	148
VI-B-3-2. Modélisation de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI)	149
VI-B-3-5. Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la réduction du Cr(VI)	152
VI-B-3-6. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)	154
Conclusion Générale	157
Références Bibliographiques	160

Liste des Figures

Chapitre I :

Figure I- 1 : Les normes des rejets industriels chargés en métaux lourds en Algérie. 16

Chapitre II :

Figure II- 1: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989
.....25

Figure II- 2: Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la
demande chimique en oxygène DCO.27

Figure II- 3: Caractéristiques du radical $\bullet\text{OH}$ 30

Figure II- 4: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles OH.....32

Chapitre III :

Figure III- 1: Evolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la
troncature photo-catalyse..... 52

Figure III- 2: Domaine d'applications de la photo-catalyse hétérogène.53

Figure III- 3: principe de la photo-catalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.
..... 58

Figure III- 4: Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur
après excitation photochimique. 59

Figure III- 5: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.60

Figure III- 6 : Structure cristallographique du rutile. 63

Figure III- 7: Structure cristallographique de l'anatase. 64

Figure III- 8: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre67

Figure III- 9: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique.
..... 71

Chapitre IV :

Figure IV- 1: Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption du TiO_2	74
Figure IV- 2: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles	76
Figure IV- 3: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur.	76
Figure IV- 4: Energies entre les bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs.....	78
Figure IV- 5: Mécanisme de décomposition des polluants organiques en présence de photosensibilisateurs.....	83
Figure IV- 6: Mécanisme réactionnel sous irradiation UV: montrant le transfert des électrons de la bande de conduction du TiO_2 vers le métal (Au).....	83
Figure IV- 7: Mécanisme réactionnel sous irradiation visible: montrant le transfert des électrons du Pt à la bande de conduction du TiO_2 ; Φ_B représente la barrière de Schottky	84
Figure IV- 8: Fonctionnement d'un semi-conducteur composite.....	85
Figure IV- 9: Mécanisme de décomposition des polluants organiques a)- en présence de TiO_2 pure b)- présence de dopant qui diminue le band gap en créant un état électronique au-dessous la bande conduction du TiO_2 c)- au-dessus la bande de valence.....	86
Figure IV- 10: Nombre d'articles publiés sur X- TiO_2 dopé (X = N, C, S, F).....	87

Chapitre V :

Figure V- 1: Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires.	94
Figure V- 2: Organigramme de différentes étapes de la synthèse de Bi-Zn-Ti-LDH.	97
Figure V- 3: Plans réticulaires.	98
Figure V- 4 : Diffractogrammes de Bi-Zn-Ti-HDL, Bi-Zn- TiO_2 (670°C) et de TiO_2 -P25....	102
Figure V- 5: Les diffractogrammes de TiO_2 -P25 et Bi-Zn- TiO_2 calciné à différentes températures.....	103
Figure V- 6: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-Ti-LDH.....	104

Figure V- 7: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO ₂ calciné à 500°C.	104
Figure V- 8: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO ₂ calciné à 600°C.	104
Figure V- 9: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO ₂ calciné à 670°C.	105
Figure V- 10: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO ₂ calciné à 700°C.	105
Figure V- 11 : Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ à 77 K par Bi-Zn-Ti-HDL non calciné et calciné à différentes températures	106
Figure V- 12 : Distribution de la taille des pores de Bi-Zn-Ti-HDL non calciné et calciné à différentes températures.	107
Figure V- 13: Spectre UV-visible DRS et leurs dérivés de TiO ₂ -P25 (a)et Bi-Zn-TiO ₂ (b)..	109
Figure V- 14: spectre XPS de (a) Ti 2p, (b) Bi 4f, (c) O1s et (d) Zn 2p en Bi-Zn-TiO ₂	110
Figure V- 15: L'analyse thermogravimétrique (ATG) de Bi-Zn-Ti-HDL sous air.....	111

Chapitre VI :

Partie A:

Figure VI-A- 1: Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L.	115
Figure VI-A- 2: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM.....	116
Figure VI-A- 3: Courbes d'étalonnages d'une solution aqueuse Carmin Indigo mesurée à $\lambda_{\max}=610$ nm par spectrophotométrie UV-visible.	120
Figure VI-A- 4: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-décoloration de carmin indigo 16 mg/L.	121
Figure VI-A- 5: Cinétique d'adsorption du Carmin Indigo par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂	122
Figure VI-A- 6: Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption du carmin indigo par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂	123
Figure VI-A- 7: Application du modèle cinétique du second ordre à l'adsorption du carmin indigo par TiO ₂ P25 et Bi-Zn-TiO ₂	124

Figure VI-A- 8: Isotherme d'adsorption du Carmin Indigo par $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et Bi-Zn-TiO_2	125
Figure VI-A- 9: Représentation des résultats d'adsorption de carmin Indigo par TiO_2 P25 et Bi-Zn-TiO_2 selon les modèles de Langmuir (a) et de Freundlich (b).....	127
Figure VI-A- 10: cinétique de la photo-décoloration du colorant carmin indigo 5mg/l par photolyse directe (la lampe visible de 500W)	129
Figure VI-A- 11: Cinétique de dégradation photo-catalytique du carmin indigo par $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et par Bi-Zn-TiO_2 à différentes concentrations.	129
Figure VI-A- 12: Spectre de balayage de Carmin Indigo à 16 mg/L après photo-dégradation par les deux matériaux sous irradiation visible.	130
Figure VI-A- 13: Récapitulatif des résultats de photo-décoloration du carmin indigo par après 70 min d'irradiation en présence de $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et Bi-Zn-TiO_2	131
Figure VI-A- 14: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation du carmin indigo par les deux matériaux.....	132
Figure VI-A- 15: Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photo-catalytique de carmin indigo par $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et Bi-Zn-TiO_2 ,	133
Figure VI-A- 16: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration du carmin indigo par les deux matériaux.....	134
Figure VI-A- 17: Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photo-dégradation de carmin indigo à 16mg/l sous la lumière visible en présence de Bi-Zn-TiO_2	136
Figure VI-A- 18: Etude de la stabilité de Bi-Zn-TiO_2 dans la décoloration photo-catalytique du carmin indigo après cinq utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 16$ mg/l, pH = 6,1, rapport solide/solution = 1g/l).	137

Partie B :

Figure VI-B- 1: Balayage spectral dans le domaine visible du complexe formé entre le Cr(VI) et le diphénylcarbazide.	140
Figure VI-B- 2: Courbe d'étalonnage du dosage du Cr(VI) par diphénylcarbazide.	142
Figure VI-B- 3: Cinétique d'adsorption de chrome (VI) par $\text{TiO}_2\text{-P25}$ et Bi-Zn-TiO_2 en présence et en absence de l'acide oxalique.	143

Figure VI-B- 4: Modélisation des résultats cinétiques d'adsorption de Cr(VI) par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ en présence d'acide oxalique selon les modèles (a) pseudo-premier-ordre et (b) pseudo-second-ordre.....	144
Figure VI-B- 5: Application des deux modèles cinétiques d'adsorption de Cr(VI) par Bi-Zn-TiO ₂ en absence de l'acide oxalique selon (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre.....	144
Figure VI-B- 6: Isotherme d'adsorption de chrome (VI) par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ ,	146
Figure VI-B- 7: Modélisation de l'adsorption de Cr(VI) en présence d'acide oxalique par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ selon les deux modèles linéarisés de Freundlich (a) et de Langmuir (b).	146
Figure VI-B- 8: Cinétique de la photo-réduction du chrome (VI) en absence de matériau : (C _{i(Cr(IV))} = 10 mg/L, C _{i(A,Ox)} = 10 mg/L, V = 100 mL, sous la lampe visible).....	147
Figure VI-B- 9: Cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) par les deux matériaux à différentes concentrations.....	148
Figure VI-B- 10: Récapitulatif des résultats de photo-réduction de Cr(VI) par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ ([Cr (VI)]= 10 mg/L, rapport solide/liquide=1 g/L, pH acide, temps d'irradiation sous lampe visible=120 min).....	149
Figure VI-B- 11: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de Cr(VI) par les deux matériaux.	149
Figure VI-B- 12: Profile la vitesse initiale de la réduction photo-catalytique en présence d'acide oxalique par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ de Cr(VI) en fonction de sa concentration initiale corrigée.	150
Figure VI-B- 13: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de chrome (VI) par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ sous irradiation visible (pH acide, rapport solide/liquide: 1 g/L, lampe visible de 500 W).....	151
Figure VI-B- 14: L'effet du rapport d'équivalent –gramme de l'acide oxalique et le Cr(VI) sur la constante cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) par Bi-Zn-TiO ₂ dans un rapport solide/solution de 1g/L et à pH = 3,2.	153
Figure VI-B- 15 : Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par le Bi-Zn-TiO ₂ ,	154

Figure VI-B- 16: Cinétique de réduction du Cr(VI) en fonction du pH de la solution selon la réaction pseudo premier ordre.	155
Figure VI-B- 17: variation de la constante de vitesse en fonction du pH de la solution pour la photo-réduction de chrome (VI) par Bi-Zn-TiO ₂	156

Liste des Tableaux

Chapitre I :

Tableau I- 1: Classification des composés de l'effluent suivant leur taille.....	6
Tableau I- 2: Les grandes familles de colorants et les types d'interactions qu'ils échangent avec la fibre textile	11
Tableau I- 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	12
Tableau I- 4: Emission anthropogène de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonne/an).....	14
Tableau I- 5: Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux.....	23

Chapitre II :

Tableau II- 1: Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux.....	28
Tableau II- 2: Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\bullet\text{OH}$	29
Tableau II- 3: Constantes de vitesse de réaction des $\bullet\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.	30
Tableau II- 4: Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique.....	31
Tableau II- 5: Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA.....	33
Tableau II- 6: Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysée par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$	36
Tableau II- 7. Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de $\text{Fe}(\text{III})$	46
Tableau II- 8: Les avantages et les inconvénients du procédé photo-Fenton.....	46
Tableau II- 9: Comparaison des procédés d'oxydation avancée.	48

Chapitre III :

Tableau III- 1 : Liste des semi-conducteurs utilisés en photo-catalyse.....	56
Tableau III- 2: Caractéristiques de dioxyde de titane.....	61
Tableau III- 3: Caractéristique des phases anatase et rutile.....	64

Chapitre V :

Tableau V- 1: Propriétés texturales des échantillons calcinées à différentes températures obtenus à partir d'adsorption- désorption de N ₂ à 77 K.....	107
---	-----

Chapitre VI :

Partie A :

Tableau VI-A- 1: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Carmin Indigo par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂	124
Tableau VI-A- 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂	128
Tableau VI-A- 3: Les paramètres cinétiques de la photo-décoloration du Carmin indigo par les deux matériaux sous irradiation visible.	132
Tableau VI-A- 4: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour les deux matériaux.	134

Partie B :

Tableau VI-B- 1: les paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'adsorption du chrome (VI) par TiO ₂ -P25 et Bi-Zn-TiO ₂ ,	145
Tableau VI-B- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de Cr(VI) par les deux matériaux.	146
Tableau VI-B- 3: Les paramètres cinétiques de la concentration initial et de matériau sur la photo-réduction de Cr(VI).	150
Tableau VI-B- 4: Constantes du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour les deux matériaux.	151
Tableau VI-B- 5: Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction du rapport Equivalent-g de l'acide oxalique,	153

Tableau VI-B- 6: Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction du pH de la solution.....	155
---	-----

Introduction Générale

La protection de l'environnement est devenue une priorité comme d'autres dans les programmes et les décisions économiques et politiques. Parmi les priorités, figure la sauvegarde des ressources en eau. Tous les pays du monde sont concernés, soit parce qu'ils manquent d'eau, soit parce qu'ils la polluent. L'eau est nécessaire à la vie et à l'activité humaine mais la demande en eau n'est pas uniforme d'une région du globe à l'autre et la disponibilité des ressources encore moins. L'utilisation annuelle par individu, tous besoins confondus, varie entre 100 et 1500 m³ et ces besoins ne cesseront de croître et de se diversifier. L'urbanisation et la concentration des populations viennent amplifier le phénomène, il faut fournir de plus en plus d'eau sur des surfaces habitées de plus en plus réduites. Nous sommes à présent plus de sept milliards d'habitants sur notre planète et la croissance démographique actuelle ne laisse entrevoir aucun fléchissement durant les cinquante prochaines années. A cause de la sécheresse et sa rareté, l'eau est devenue la cause des conflits géopolitiques dans des régions arides et semiarides. La disparité entre les besoins et la disponibilité de l'eau demande d'imaginer de nouveaux moyens d'acheminement et de traitement pour augmenter la disponibilité des ressources. Il est indispensable de protéger l'eau et il faut pouvoir fournir la quantité nécessaire à la consommation domestique et industrielle, recycler le plus possible les eaux usées et limiter les rejets polluants dans le milieu naturel, c'est l'intérêt de préserver les ressources en eau et de protéger la nature.

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tous secteurs sous la pression des responsables politiques en charge de l'environnement et de l'opinion publique. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries consomment des grands volumes d'eau et par conséquent, génèrent de grand volume d'effluents très divers avec conséquences sur les récepteurs naturels, même s'ils ont subi des traitements d'épuration. En effet, le déversement de grand volume d'effluents traités renfermant de faibles concentrations en polluants peut mettre en péril la fragilité des équilibres naturels des écosystèmes par le phénomène d'accumulations dans leur réseau trophique.

Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Se basant sur l'auto-épuration naturelle des eaux, l'homme a alors construit des systèmes de traitement biologique de plus en plus perfectionnés. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Actuellement, dû au faible éventail de technologies de traitement in situ disponibles pour le traitement d'effluents contenant entre 1 et 10 g/L de DCO, une grande quantité d'industries ne peuvent traiter les eaux usées correctement. Des solutions simples et peu coûteuses sont alors fortement exigées pour que ces dernières puissent remplir les conditions exigées.

Face à cette situation préoccupante, de nombreux progrès ont été effectués ces dernières années sur le développement de nouvelles techniques capables de détruire ces composés bio-récalcitrants, en les rendant biodégradables ou en les détruisant totalement (minéralisation). Ces méthodes produisent des espèces hautement réactives qui vont dégrader les composés organiques même les plus récalcitrants. Ces procédés sont appelés « procédés d'oxydations avancées ». Leur principe repose sur la formation d'espèces radicalaires entre autres les radicaux hydroxyles (OH^\bullet). Ces derniers sont très réactifs dû à leur potentiel d'oxydation relativement élevé (2,8 V). Ces techniques sont dans l'ensemble très satisfaisantes mais font appel à l'utilisation massive de réactifs comme H_2O_2 ou O_3 en présence de catalyseurs comme Fe^{2+} , Fe^{3+} et Cu^+ ce qui engendre un coût relativement élevé du traitement. La photocatalyse hétérogène fait partie des procédés d'oxydation avancés. Cette méthode est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photocatalyseurs, l'oxyde de titane un semi-conducteur très convoité et très utilisé donne par sa phase anatase des bons rendements photocatalytiques. Cependant, il présente deux problèmes majeurs: sa bande interdite relativement grande (3,2 eV) ce qui rend sa gamme spectrale limitée dans la région UV (il absorbe très peu ou pas dans la lumière visible) d'une part, un fort taux de recombinaison des charges (électron/trou) d'autre part.

L'objectif de cette étude est de développer un semi-conducteur à base de TiO_2 par dopage ayant une activité photocatalytique sous l'irradiation visible et de réduire le plus possible la recombinaison des charges électron/trou. Ce dopage est réalisé par deux métaux de transition le bismuth et le zinc en utilisant une voie de synthèse des hydroxydes double lamellaire. L'efficacité photocatalytique de ce matériau (Bi-Zn-TiO_2) est vérifiée en comparaison avec un matériau de référence ($\text{TiO}_2\text{-P25}$) dans l'élimination de deux polluants

différents, un polluant organique (le carmin indigo, un colorant acide) et un polluant minérale (le chrome hexavalent) sous la lumière visible d'éclairage de 500 W.

Le manuscrit de cette thèse renferme six chapitres, le premier chapitre présente des généralités sur la pollution aqueuse, dans ce chapitre un aperçu bibliographique sur les problèmes engendrés par les effluents des industries dans l'environnement est dévoilé, ainsi que les principales méthodes classiques de traitement pour éliminer les polluants organique et minéraux. Le deuxième chapitre traite des généralités sur les procédés d'oxydations avancées utilisés. Un aperçu bibliographique sur les travaux publiés relatifs à la photocatalyse hétérogène à base TiO_2 est présenté dans le troisième chapitre.

Le quatrième chapitre présente un résumé de certains travaux réalisés dans la modification et le dopage de TiO_2 pour l'extention de son spectre d'absorption vers le visible.

La partie expérimentale débute à partir du chapitre cinq, dans ce chapitre, il est présenté la synthèse des matériaux d'oxyde de titane dopé au bismuth et le zinc et les résultats de différentes caractérisations effectuées.

Le dernier chapitre est scindé en deux parties, dans la première partie sont présentés les résultats d'application du matériau préparé (Bi-Zn-TiO_2) dans la photo-dégradation de carmin indigo sous la lumière visible, en comparaison avec l'oxyde de titane commercial ($\text{TiO}_2\text{-P25}$). La second regroupe les résultats de la photo-réduction de chrome hexa valent par le même matériau également en comparaison avec le $\text{TiO}_2\text{-P25}$.

En fin, une conclusion générale, dans laquelle est résumé l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I: Généralités sur la pollution et les traitements des eaux

I-1. Introduction

La pollution est définie comme étant une altération de la qualité du milieu (air, eau et sol). Cette altération est une conséquence de divers déversement provenant des rejets (liquides gazeux et solides) domestiques, industriels et agricoles. Les rejets liquides, en particulier les eaux usées industrielles non traitées sont la première source anthropogénique de contamination des eaux de surface et par conséquent, représentent une cause de nuisance probablement irréversible à l'environnement et sans doute une menace directe ou indirecte à la santé humaine. Par ailleurs, l'utilisation des engrais et des produits phytosanitaires ont largement contribué à la dégradation des eaux souterraines. Cette pollution n'est pas sans danger sur la santé humaine et l'environnement. Pour faire face à ces menaces, un arsenal de lois et de normes a été mis en place au fil des ans pour préserver les ressources en eaux et les milieux naturels en vue de protéger l'Homme et les écosystèmes naturels. Afin de respecter les normes de rejets, d'énormes efforts ont été menés dans la mise en place des stations d'épurations des eaux de rejets de diverses sources.

Une station d'épuration est un ensemble de processus de traitement des eaux. Le traitement d'une eau polluée doit être adapté au type et à la concentration de polluant (biodégradation ou non), au volume ou au débit de l'eau (ville, usine, ferme, etc.), et à la qualité requise en fin de traitement (rejet dans un récepteur naturel, production d'eau ultra-pure pour le nettoyage de circuits imprimés, etc.) [1]. Des solutions techniques existent actuellement pour préserver une bonne qualité des eaux de surface [2].

I-2. Généralité et définition de la pollution

La pollution de l'eau est une dégradation de sa qualité par diverses formes physique, chimique, biologique provoquée par l'homme et ses activités (pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles). Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune. La pollution concerne aussi bien les eaux superficielles (fleuves, rivières, lacs, réservoirs, mers) que les eaux souterraines. Pour remédier à la croissance rapide de la pollution, les eaux destinées à la consommation humaine sont strictement réglementées et cette réglementation suit intimement l'évolution technologique des techniques d'analyse.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) publie des recommandations sur la qualité des eaux destinées à la consommation [3]. A titre d'exemple et en Europe, le texte de référence en vigueur est la directive du conseil de l'union Européenne n°2008/105/CE. Les critères d'une eau propre à la consommation sont fixés par la direction générale de la santé après consultation de l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments. En 2009, en Europe, 63 paramètres font partis de contrôle de la qualité de l'eau potable, contre six à la fin du XIX siècle. Actuellement l'eau propre à la consommation humaine doit répondre à environ 70 critères de qualité. Les normes s'appuient sur des études scientifiques établissant les doses maximales admissibles (DMA). Une DMA est la quantité d'une substance qu'une personne peut absorber sans danger.

Les critères techniques liés à la qualité de l'eau potable sont définis par des critères organoleptiques (couleur, turbidité, odeur, saveur), physico-chimiques (pH, conductivité) et microbiologiques (organismes pathogènes). D'autres critères sont liés à la présence de substances minérales (nitrate, plomb, cadmium, etc.) ou organiques (pesticides, aromatiques polycycliques, etc.) et à la radioactivité.

Pour les pesticides, les valeurs des concentrations dans les eaux potables des substances individuelles ainsi que celles des pesticides totaux ont été fixées respectivement à 0,1 µg/L et 0,5 µg/L. Des valeurs plus strictes ont été instaurées pour certains pesticides spécifiques (0,03 µg/L) [4].

La pollution se définit comme l'introduction dans un milieu naturel de substances étrangères conduisant à son altération. Les effets néfastes peuvent avoir lieu à tous les niveaux (sanitaire, écologique et économique). Ainsi par exemple, les polluants sous forme particulaire provoquent entre autre une augmentation de la turbidité de l'eau et un

envasement. La classification la plus immédiate de ces composés est de les répertorier en fonction de leur taille (tableau I-1). [5]

Tableau I- 1: Classification des composés de l'effluent suivant leur taille

Classification	Diamètre des particules (µg)	Caractéristique	Exemple de composé
Soluble	< 0,08		Carbohydrates simples, acides aminés, acides gras volatils, protéines, polysaccharides (amidon, cellulose)...
Colloïdale	0,08-1	Limite entre phase solide et soluble.	Graisses, bactéries libres, débris cellulaires....
Supra-colloïdale	1-100	Matière fine en suspension, visible à l'œil nu, contribue à la turbidité de l'eau.	Fibres cellulosesiques, agrégats lipidiques, floccs bactériens, macro-protéines.
Particules	> 100	Composés grossiers.	

Une autre classification très importante est fondée sur la capacité des polluants à être dégradés. On distingue deux classes principales :

- Les matières biodégradables : elles sont dégradées par les micro-organismes, et peuvent être structurées en deux groupes :
 - a. Matières rapidement biodégradables : composées de substances solubles, elles sont directement assimilées par les bactéries.
 - b. Matières lentement biodégradables : composées de substrats particuliers formés par un mélange de substances organiques solides, colloïdales et solubles. Ses matières sont soumises à certains processus intermédiaires avant d'être assimilées par les populations bactériennes.

- Les matières non biodégradables : ces substances organiques ou inorganiques ne subissent aucune transformation par les microorganismes, d'une manière générale, elles sont toxiques.

I-2-2. Classification de la pollution

La classification de la pollution dépend plusieurs critères tel que : l'origine et la nature des polluants, la nature des nuisances créées (répercussions sur la santé publique, sur l'équilibre écologique en rivière ou en lac...), ou selon d'autres critères.

I-2-2-1. Classification selon le type de polluant

On peut classer la pollution selon le type de polluant en trois catégories : pollution chimique, pollution physique et pollution microbiologique.

a) La pollution chimique

La pollution chimique est engendrée par des substances chimiques normalement absentes, ou présentes dans l'environnement avec des concentrations naturelles plus faibles.

Elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse. Le risque chimique est lié à la présence de constituants géologiques ou de contaminants issus des activités humaines (agriculture, industrie et aménagement).

Les pratiques agricoles et pastorales contribuent à la contamination des eaux de surfaces et souterraines par l'utilisation excessive d'engrais et de produits phytosanitaires pour l'agriculture et de produits pharmaceutiques pour l'élevage apporte traditionnellement du nitrogène et du phosphore et plus récemment des polluants émergents, qui, transportés par écoulement aux lacs et aux eaux de ruissellement, contribuent à la prolifération de la biomasse verte par les algues. Ces algues entraînent une diminution de la luminosité et une consommation excessive d'oxygène dissous dans l'eau [6], ce phénomène est connu par l'eutrophisation.

L'industrie chimique moderne exploite un très grand nombre de composés minéraux ou organiques de toxicité souvent élevée ou encore peu dégradables. On estime que plus de 530 nouvelles molécules sont mises sur le marché chaque année et qu'au total environ 120000 molécules minérales ou organiques de synthèse font l'objet d'un usage commercial dans le monde [7].

L'évolution des connaissances toxicologiques et la performance des méthodes analytiques conduit à des nouvelles questions quant à la présence des polluants émergents tels que les médicaments ou les perturbateurs endocriniens. Par ailleurs, les effets de ces substances ainsi que leurs produits de décomposition, aux doses retrouvées dans l'eau restent insuffisantes [5].

L'évaluation des risques liés à la présence de ces nouvelles substances est l'un des enjeux majeurs pour l'amélioration de la qualité de l'eau potable. Pour cette raison une liste prioritaire des molécules qui doivent faire l'objet de l'évaluation a été établie [8]

b) La pollution microbiologique

La pollution microbiologique a pour origine les eaux de ruissellement provenant des installations d'élevage et des eaux usées non-traitées. Ces eaux peuvent contenir des micro-organismes pathogènes tels que les bactéries, les virus et les protozoaires [9]

c) La pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution radioactive par les centrales thermiques nucléaires surtout à l'issue des accidents de ces centrales provoqués par tremblement de terre (l'accident de la centrale de n'est pas loin de nos souvenirs) retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [10].

I-2-2-2. Classification selon l'origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution on peut classer en quatre catégories: pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

a) Pollution domestique

Les eaux domestiques se composent des eaux « ménagères » (cuisine, salle de bain) et des eaux de «vannes». Elles rejettent des matières organiques (exemple : les graisses) et chimiques (exemple: les détergents)

b) Pollution urbaine

Les rejets urbains proviennent des différents usages domestiques de l'eau:

- Les eaux ménagères provenant des salles de bains, des cuisines, des eaux de lavages sont chargées de détergents, de graisses, de solvant et de débris organiques;
- Les eaux "vannes" provenant des sanitaires sont chargées de matières organiques azotées et de germes fécaux.

A ceux-ci s'ajoutent:

- Les rejets industriels, commerciaux et artisanaux;
- Les eaux pluviales qui lessivent les toits et le bitume et sont chargées en produits minéraux et organiques.

c) La pollution agricole

C'est une pollution permanente et diffuse due à l'utilisation d'engrais et de produits de traitements des végétaux et qui contamine par infiltration les eaux souterraines. Ces eaux deviennent impropres à la consommation dans de nombreuses régions là où les activités agricoles et pastorales sont intenses. En effet, cette pollution agricole est causée principalement par :

- Les engrais;
- Les produits phytosanitaires : herbicides et pesticides;
- Les déjections animales qui accompagnent les élevages intensifs;
- Les accumulations de métaux (Cu, Zn) provenant des compléments alimentaires des animaux d'élevage et des résidus d'antibiotiques utilisés contre les infections animales ou pour favoriser leur croissance.

d) La pollution industrielle

L'industrie est responsable de la moitié des rejets polluants organiques et de la quasi-totalité des rejets toxiques: métaux lourds et polluants organiques persistants. En 1978, dans un rapport d'activité des agences de bassin, le ministère de l'environnement français estimait que la pollution de l'eau était due pour 55% à des rejets industriels. Ainsi l'attention s'est longtemps focalisée sur ce type de pollution, au détriment d'un autre type de pollution, liée à de nombreux changements dans les pratiques agricoles et le faire-valoir des terres.

Les principales sources de pollutions industrielles sont dues à des rejets de matières en suspension, de matières organiques, de produits azotés ou phosphorés, de produits toxiques.

Elles émanent des industries agro-alimentaires, des industries papetières, des industries chimiques, des industries des cuirs et peaux, des industries extractives, des industries minérales, des industries mécaniques et de traitement de surfaces, des industries de production d'énergie, des industries sidérurgiques et métallurgique, des industries textiles.

I-3. Les rejets liquides industriels

Jean Canet, définit les effluents aqueux industriels comme étant des « rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en vue de fabriquer des produits industriels ou des biens de consommation » [11].

Le traitement de ces rejets présente plusieurs difficultés. La première provient de la diversité des polluants présents dans ces effluents (métaux lourds, hydrocarbures, solvants, polymères, colorants, huiles, graisses, sels, ...) et de leur composition différente selon les industries polluantes.

De plus, s'il existe des techniques performantes pour éliminer les polluants organiques d'une part et les polluants inorganiques d'autre part, la coexistence des deux en quantité significative au sein du même effluent peut poser des problèmes.

Par ailleurs, la toxicité plus fréquente de ces rejets par rapport à des rejets urbains peut impliquer de ce fait des traitements spécifiques.

Une dernière difficulté provient de la variabilité de la charge et des débits à traiter en sortie d'usine qui nécessite une technique suffisamment flexible. Une validation à l'échelle pilote sur un effluent modèle ou moyenné dans le temps peut donc se révéler insuffisante.

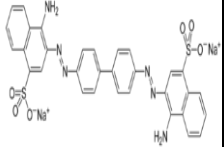
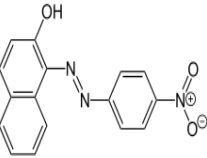
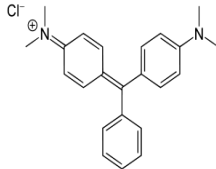
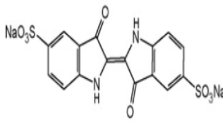
I-3-1. Cas des effluents aqueux organiques

I-3-1-1. Les colorants textiles

Les colorants textiles sont ceux utilisés dans l'industrie textile pour teindre les fibres. Le mode de classification utilisé généralement dans l'industrie textile repose sur la structure chimique des colorants et sur les méthodes d'application de ces colorants sur les fibres textiles. Trois grandes familles de colorants sont distinguées : les colorants azoïques, triarylcarbéniums et les indigoïdes.

Les colorants peuvent également être classés selon leur interaction avec les fibres textiles. C'est ainsi que l'on distingue : les interactions covalentes, les liaisons ioniques, formation de solutions solides, formation d'agrégats. Le tableau I-2 résume les grandes familles des colorants organiques, les types d'interactions qu'ils exercent avec la fibre textile, et les principales fibres utilisées [12].

Tableau I- 2: Les grandes familles de colorants et les types d'interactions qu'ils échangent avec la fibre textile

Familles de colorant	Diazoïque	Azoïque	Triarylcarbéniums	indigoïde
Exemple	Rouge Congo 	Rouge Para 	Vert malachite 	Carmin Indigo 
Type d'interaction avec la fibre	-Liaison hydrogène	-Solution solide, -Précipitation avec la fibre.	-liaison ionique, -liaison de coordination.	-Formation d'agrégats.
Principales fibre utilisées	-Coton ; -Viscose rayonne ; -Soie.	-Polyester : Tergal, Dacron. -Acétate de cellulose.	Tissu protéique, soie, laine. Polyamides (nylon).	Tissu protéique : soi, laine. Polyamides (nylon).

Les colorants 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 en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion.

Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons π diminue tandis que l'activité des électrons π ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'ondes (effet bathochrome). De même, lorsqu'un groupe auxochrome, donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...), est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système π , la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I-3 [13].

Tableau I- 3: Principaux groupements chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

I-3-1-2. Propriétés physico-chimique des effluents textiles

Le pH des effluents d'industries textiles non traités affiche des valeurs extrêmes (basique ou acide, selon le procédé utilisé). La demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène (DBO₅) de ces effluents sont élevées environ 1380 mg/L [14]. Ils ont également une forte concentration de matière en suspension [15]. Les effluents de l'industrie textile se caractérisent également par un niveau élevé de la coloration dû à la présence des colorants résiduels qui n'ont pas été fixés aux fibres durant le procédé de teinture.

La pollution due aux effluents textile se propage par l'intermédiaire de l'eau pour ensuite se retrouver dans divers compartiments de l'environnement. Parmi les substances polluantes pour l'eau dans ces effluents, on retrouve les colorants et les produits auxiliaires.

I-3-1-3. Caractéristiques des effluents textiles

Les effluents d'industries textiles désignent les eaux usées qui résultent des procédés de traitement par voie humide, lesquels comprennent généralement : le décreusage, la neutralisation, le désencollage, le mercerisage, le carbonisage, le foulonnage, le blanchiment, la teinture, l'impression ou le finissage [16].

Dans leurs procédés de traitement, les usines de textiles utilisent une grande variété de réactifs : des bases, des sels, des oxydants, des réducteurs...etc. [15]. Une large fraction de

ces réactifs ne fait pas partie du produit fini et se trouve éliminée dans les effluents industriels. Les polluants organiques susceptibles d'être présents dans les effluents textiles non traités sont, selon plusieurs auteurs, les composés alkyphénoliques substitués, les dérivés éthoxylés et carboxylés du nonylphénol, les composés aromatiques (toluène, éthylbenzène, chlorobenzène, naphthalène), les phénols (phénol, chlorophénol, méthylphénol et nitrophénol), les chloroéthylènes, les chloroéthanes et les phtalates ainsi que les colorants. Une enquête a montré que les métaux et les éléments suivants se retrouvent également dans les rejets des industries de textiles : arsenic, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, zinc, calcium, fer et manganèse [17].

I-3-2. Cas des effluents aqueux inorganiques

I-3-2-1. Les métaux lourds

La dénomination "métaux lourds" s'applique à tous les métaux dont les sulfures sont insolubles dans des milieux neutres ou légèrement basiques. Ces métaux lourds sont présents dans bon nombre de déchets industriels qu'il s'agisse d'effluents liquides, de boues ou de poussière.

Selon le dictionnaire environnement et développement durable: un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Il est un bon conducteur de chaleur et de l'électricité. En appelle en général métaux lourds les éléments métalliques naturels, ou dans certains cas métalloïdes, les métaux sont caractérisés par une masse volumique élevée, supérieur à 5g/cm^3 . Ils sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents en «traces». Ils sont aussi la trace du passé géologique et de l'activité de l'homme.

Les industries concernées par ce type de rejet sont très diverses:

- ✓ Extraction et traitements des métaux (métallurgie);
- ✓ Electrolyse;
- ✓ Traitement de surface;
- ✓ Production de Peintures;
- ✓ Tannerie;
- ✓ Industrie des insecticides, pesticides;
- ✓ Fermentation.

La pollution par les métaux lourds affecte aussi bien l'atmosphère (émission de poussière contenant ces polluants) que la lithosphère (contamination des sols) ou l'hydrosphère (contamination des nappes phréatiques). Le tableau I-4 donne une idée de l'étendue du problème [18].

Tableau I- 4: Emission anthropogène de quelques métaux lourds dans l'environnement (milliers de tonne/an).

	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Air	18	7,6	31	35	3,6	56	332	132
Eau	41	9,4	142	12	4,6	113	138	226
Sol	82	22	906	954	8,3	325	796	1372
Total	141	39	1069	1001	16,5	494	1266	1730

La toxicité des métaux lourds a conduit les pouvoirs publics à réglementer les émissions en fixant les teneurs limites. Cette réglementation n'est cependant d'aucun secours pour déterminer sans ambiguïté une liste de métaux à surveiller car la liste varie selon les milieux considérés: émission atmosphérique, rejet dans l'eau, règles sur l'épandage des boues, ou la mise en décharge, etc. Le quart de la contamination par les métaux lourds est dû aux ordures ménagères (piles au cadmium, batterie au plomb, cuivre et zinc des pesticides, etc.). Le devenir des métaux lourds dépend de nombreux facteurs parmi lesquels la nature du sol et son acidité:

- Dans les sols acides et pauvres en humus, les métaux lourds ne s'accumulent pas. Ils sont transférés vers les nappes phréatiques ou absorbés par les plantes et présentent alors un risque de contamination de la chaîne alimentaire pour engendrer des problèmes sur la santé humaine ;
- Les sols basiques riches en humus piègent les métaux lourds, il n'y a donc pas de risque immédiat pour la santé. Mais le sol est contaminé durablement et la concentration en métaux lourds augmente avec les années. Ces derniers sont susceptibles d'être libérés quand l'environnement est modifié (acidification des sols sous l'effet de changement de la température, d'humidité... etc.).

I-3-2-2. Sources et contamination

Les métaux lourds qui arrivent dans les écosystèmes aquatiques proviennent de sources naturelles et de sources anthropogènes.

a) Sources naturelles

Quelques métaux lourds sont naturellement, présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau et les sols. Ils sont sous forme minérale autrement dit présents dans les roches. En climat tempéré, les oxydes et silicates métalliques sont peu altérables et sont diffusés avec l'érosion vers les sols et sédiments. Les sulfures et les carbonates, très altérables, sont attaqués chimiquement. Une partie sera dissoute dans les eaux et une autre partie sous forme particulière, sera piégée dans les argiles et les sédiments. Ces métaux lourds deviennent des contaminants potentiels sous l'effet d'une exploitation ou d'une utilisation minière, d'un prélèvement d'eau dans la nappe phréatique et des éruptions volcaniques. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1400 tonnes de cadmium (Cd), 18800 à 27000 tonnes de cuivre (Cu), 3200 à 4200 tonnes de plomb (Pb), et 1000 tonnes de mercure (Hg) dans l'atmosphère [19].

b) Sources anthropogène

Parmi les plus importantes sources anthropogène, on peut citer :

- ✓ Effluents d'extractions minières;
- ✓ Effluents industriels;
- ✓ Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains;
- ✓ Lessivage de métaux provenant de décharges d'ordures ménagères et de résidus solides;
- ✓ Apports de métaux provenant de zones rurales, par exemple les métaux contenus dans les pesticides;
- ✓ Sources atmosphériques, par exemple combustion de carburants fossiles, incinération des déchets et émission industrielles;
- ✓ Activités pétrochimiques.

L'activité industrielle représente la quasi-totalité des rejets des métaux dans l'environnement. La figure I-1 représente les valeurs des concentrations maximales admissibles dans les rejets industriels chargés en métaux lourds selon la législation Algérienne [20].

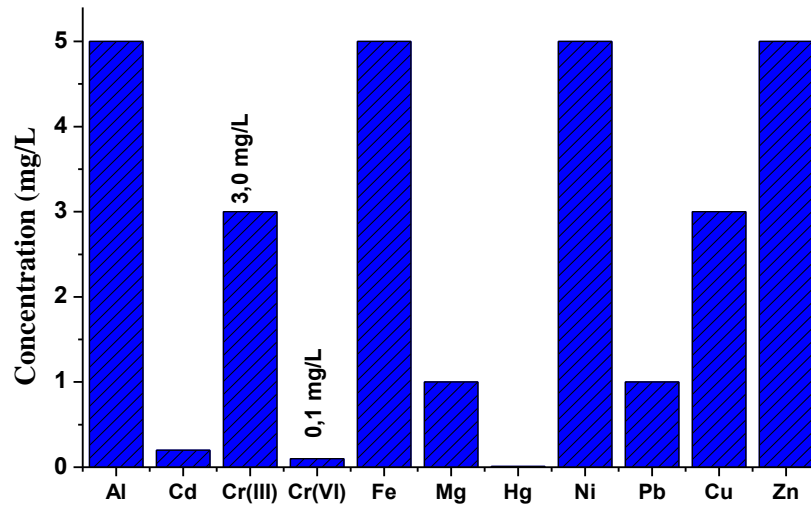


Figure I- 1 : Les normes des rejets industriels chargés en métaux lourds en Algérie.

I-3-2-3. Toxicité des métaux lourds

a) Effets sur l'homme

La toxicité des métaux, dépend de leur spéciation, c'est-à-dire la forme chimique inorganique ou organique sous laquelle ils sont présents. Les métaux ne sont pas totalement éliminés par le corps humain. La plupart du temps, les effets toxiques des métaux lourds concernent le système nerveux, les reins, le sang ou la moelle osseuse. Ils sont généralement cancérigènes et seraient responsables de déclenchement de plusieurs maladies graves telles que l'Alzheimer et le Parkinson. Quelques effets néfastes ont été répertoriés. C'est le cas de la baie de Minamata au sud du Japon dans les années 50 où des intoxications chroniques ont été causées par l'ingestion de méthyle mercure. Ce dernier se trouvait dans les poissons et les coquillages. La toxicité du mercure est connue depuis des décennies. Le mercure est un métal très réactif (sensibilité à la température et à la composition chimique). Dans l'organisme, il se lie aux acides nucléiques et aux protéines modifiant leur structure ou inhibant leurs activités biologiques. Autre élément pouvant atteindre l'organisme humain est le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal. Le saturnisme désigne l'ensemble de manifestations liées à son intoxication. Le cadmium et beaucoup de ses dérivés sont classés cancérigènes de catégorie 2, ils provoquent des déformations des os. Les composés de chrome hexa valent représentent aussi un risque majeur de cancer. L'aluminium, utilisé comme composant alimentaire, cosmétique, et comme adjuvant dans certains vaccins, est considéré comme neurotoxique [21].

b) Effets sur l'environnement

La pollution métallique posant problème à l'environnement est liée à la présence d'éléments de nature particulaire (nano, micro,...) ou dissoute dans l'air, les sols, les sédiments, l'eau interstitielle, les organismes et les écosystèmes. Les composés métalliques ne sont pas biodégradables, ni dégradables. Les métaux et les ETM se concentrent dans les organismes vivants et le long de la chaîne alimentaire humaine. Dans les milieux (sols, eau), certains organismes vivants peuvent fixer les métaux grâce des molécules appelés métalloprotéines. Ils les secrètent à travers leurs mucus et les métaux deviennent à nouveau biodisponibles et bioaccumulés par des plantes ou d'autres espèces. Le plomb, le mercure et le cadmium sont biologiquement incompatibles avec les organismes vivants. Les autres éléments supposés être biocompatibles peuvent néanmoins avoir un caractère toxique sous certaines formes chimiques [21].

I-4. Procédés classiques de traitement des eaux

Le terme « traitement d'eau » englobe tout à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile.

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution. Par exemple, la non-biodégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. De plus, la concentration de matières organiques et le débit de l'effluent sont des facteurs importants à prendre en considération.

Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en trois catégories:

✓ **Méthodes physico-chimique:**

- La coagulation-floculation;
- Filtration sur membrane;
- L'osmose inverse;
- L'adsorption (charbon actif, l'alumine, les argiles, les zéolites).

✓ Méthodes microbiologiques:

- Traitement aérobie;
- Traitement anaérobie.

✓ Méthodes chimiques:

- Les méthodes d'oxydations classiques (ozone, oxygène, des oxydants tel que: H_2O_2 , $NaOCl$...).

I-4-1. Les procédés physico-chimique

Les prétraitements consistent à débarrasser les eaux usées des polluants solides les plus grossiers (dégrillage, dégraissage). Ce sont de simples étapes de séparation physique. Les polluants dissous peuvent être ensuite séparés par des méthodes physiques séparatives telles que coagulation-floculation, l'adsorption, filtration membranaire et l'osmose inverse.

I-4-1-1. Coagulation-floculation

En traitement des eaux, la coagulation et la floculation sont des traitements qui visent à optimiser l'élimination des particules colloïdales par les procédés de décantation et de filtration. Les colloïdes, de tailles très petites entre 1 nm et 1 μm , peuvent rester en suspension dans l'eau durant de très longues périodes et peuvent même traverser un filtre très fin. Par ailleurs, du fait de leur grande stabilité, elles n'ont pas tendance à s'accrocher les unes aux autres [22].

La coagulation est définie comme étant l'étape de déstabilisation des particules colloïdales de nature minérale et organique. Elle est réalisée en deux étapes, en premier la neutralisation des charges électrostatiques (négatives dans la plupart des cas) à la surface de ces particules. Ceci est traduit par la diminution du potentiel zêta de ces particules. Dans la seconde étape, les hydroxydes métalliques s'adsorbent à leur tour à la surface des particules. Les colloïdes s'agglomèrent en micro-flocs et la taille des particules augmente. La coagulation-floculation facilite l'élimination des matières en suspension (MES) et des colloïdes en les rassemblant sous forme de flocs dont la séparation s'effectue par décantation, ou flottation. C'est donc un traitement physico-chimique qui permet d'éliminer tout ou une partie des polluants des effluents notamment les fractions particulaires inertes ou vivantes, les fractions floculables des matières organiques et de certains métaux lourds, les micropolluants associés aux MES et les macromolécules colloïdales. Le temps de décantation des particules coagulées dépend du type de particules, du diamètre des particules et de leur surface spécifique [23]. Il est donc impossible que certaines particules, notamment les colloïdes et les

particules à surface spécifique très élevée, décantent naturellement de par leurs charges de surface et leur très faible taille. Pour obtenir la décantation de ces particules, il faut assembler un très grand nombre de colloïdes en agrégats d'au moins 10 à 100 μm . Malheureusement, ces particules exercent entre elles des forces de répulsion de nature électrostatique empêchant leur assemblage. C'est ce phénomène qui rend certaines suspensions totalement stables. La déstabilisation des entités en suspension passe par des phénomènes d'adsorption, expliqués par la théorie de la double couche. Elle permet aussi d'expliquer comment les colloïdes sont traités par coagulation.

I-4-1-2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [24], mais l'osmose inverse reste le plus répandu [25]. La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire, tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une "membrane écran" [26]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de la DCO et des solides en suspension [27], et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation.

I-4-1-3. L'osmose inverse

Le principe de l'osmose inverse pour le traitement de l'eau est de faire passer cette eau à travers une membrane ultrafine (jusqu'à 0,001 micron) afin de ne laisser passer que les molécules d'eau. Ce procédé très efficace permet d'éliminer de 95% à 99% des particules présentes dans l'eau et d'en diminuer nettement la dureté. L'eau passant à travers cette membrane doit être au préalable bien filtrée afin de ne pas saturer l'osmoseur [26].

Le principe de la pression osmotique appliquée ici concentre les sels dans l'eau restante. On se retrouve alors avec deux compartiments, l'un chargé en sels minéraux est très concentré et un autre compartiment très peu concentré en sels. Avec cette technique on perd en général plus de 25% de l'eau à traiter qui restera très chargée et devra être traitée à nouveau [26, 29].

L'osmose inverse présente plusieurs inconvénients comme par exemple, la grande perte d'eau et l'énergie rendant son prix élevé pour l'utilisateur. En effet le coût énergétique du

pompage de l'eau et celui des membranes est élevé et s'y ajoutent les pertes d'eau trop chargée. Malgré ces inconvénients cette technique est très utilisée notamment pour ces résultats très satisfaisants dans le traitement des eaux.

I-4-1-4. Adsorption

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux [28]. Le polluant est transféré de la phase liquide vers la surface du solide. Les adsorbants le plus généralement utilisés sont le charbon actif, cendres volantes, oxydes de métal, zéolites, chitosane, biomasse, et goethites [29-31] et récemment des nano-matériaux sont utilisés tels que: des nanotubes de carbone pour le déplacement des métaux lourds et des polluants organiques [30].

a) Adsorption sur charbon actif

Le charbon actif a été largement utilisés pour l'adsorption des polluants, il a plusieurs origines, li peut être obtenu à partir des coques de noix de coco [32, 33], du bois, du bambou ou des déchets agricoles.

L'adsorption sur charbons actifs est très répandue. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (surface spécifique de 700 à 1500 m²/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau [34]. De nombreux adsorbats sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques [34,35]. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome [35, 36]. 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 qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

Le charbon actif en grain est plutôt adapté à l'élimination en continu des pesticides et autres polluants. Il est alors utilisé comme support de filtration au sein des stations de traitement d'eau, pendant ou après la phase de clarification.

La température de l'eau, la solubilité, la structure et la taille moléculaire, la polarité et la saturation de la chaîne carbonée sont les facteurs qui influencent l'adsorption des polluants sur le charbon actif. La durée d'utilisation d'un filtre à charbon actif dépend du type de

charbon actif utilisé, de la durée de temps de contact et de la concentration en pesticides et autres matières organiques présentes dans l'eau.

I-4-2. Les procédés biologiques

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existée. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels. Ces procédés biologiques se produisent selon deux modes: traitements en aérobie; ils sont effectués en présence de l'oxygène et traitement en anaérobie; dans ce cas les microorganismes dégradent la matière organique en absence de l'oxygène.

I-4-2-1. Traitement aérobie

Des réacteurs dits à lits bactériens sont utilisés pour cet effet. Ils sont constitués d'une unité de boue activée où les polluants sont décomposés par des bactéries aérobies et autres microorganismes. Après épuration, la boue est séparée des eaux usées par sédimentation dans un décanteur, une partie est recyclée et le surplus est évacué après pressage ou centrifugation.

Ce procédé est resté longtemps un moyen pour dégrader un grand nombre de polluants organiques Il s'est avéré efficace pour une certaine catégorie de rejets textiles [37]. Notons cependant que des colorants tels que les azoïques, les colorants acides et les colorants réactifs se sont révélés persistants à ce mode de traitement [38, 39]. La décoloration observée dans ces cas est attribuée à l'adsorption de ces polluants sur la boue activée et non à leur dégradation.

I-4-2-2. Traitement anaérobie

En absence de l'oxygène, la digestion anaérobie des composés organiques conduit à la formation du dioxyde de carbone, du méthane et de l'eau. Ce procédé présente une efficacité importante dans le traitement des effluents très chargés caractérisés par une DCO relativement élevée. Ce procédé utilisé dans les stations d'épuration des eaux permet de produire des quantités importantes en méthane. Ce dernier est utilisé comme source d'énergie notamment pour le chauffage ou pour l'éclairage. Des études ont montré que la réduction voire la disparition de la couleur n'est pas accompagnée de la minéralisation des colorants. La formation de composés intermédiaires plus toxiques, notamment des amines a été signalée dans la littérature [40, 41]. Venceslau et al. [42] ont estimé la réduction de coloration par les procédés biologiques à seulement 10-20 %. Cette constatation laisse à présager d'autres

techniques qui permettraient d'abaisser le degré de réfractabilité de la charge polluante en association avec les méthodes biologiques.

Pour juger des chances de réussite de l'épuration d'eaux résiduaires par un procédé biologique, on se sert généralement du rapport DBO_5/DCO .

Des valeurs de ce rapport supérieures à 0,5 montrent que par un procédé biologique les polluants peuvent être éliminés dans une large mesure. Pour des valeurs inférieures à 0,5 il est possible que l'on ait affaire à des composés peu ou difficilement biodégradables ou même toxiques, à un manque de sels minéraux ou encore à une mauvaise adaptation des microorganismes. Ainsi sur la base de ce rapport, on peut établir le classement suivant:

- $DCO/DBO_5 < 1,66$: eaux résiduaires susceptibles d'être facilement traitées biologiquement.
- $1,66 < DCO/DBO_5 < 2,5$: eaux résiduaires susceptibles de subir un traitement biologique.
- $2,5 < DCO/DBO_5 < 5$: eaux résiduaires non susceptibles de subir un traitement biologique ou nécessitant une acclimatation préalable des micro-organismes impliqués.

I-4-3. Les procédés chimiques

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 eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. On distingue:

- les procédés classiques d'oxydation chimique
- les procédés d'oxydation avancée (cette partie sera traitée en détail dans le chapitre suivant).

Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont:

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme;

- O₂: il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H₂O₂: il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques;
- O₃: c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

I-5. Comparaison des procédés classiques de traitement

Le choix d'un procédé est lié aux avantages et aux inconvénients de chaque procédé, le tableau I-5 ci-dessous présente une comparaison de quelques procédés classiques de traitement des eaux.

Tableau I- 5: Comparaison des procédés classiques de traitement des eaux

Procédés	Caractéristiques	Avantages	Inconvénients
Biologique	Utilisation des cultures bactériennes	-Peu onéreux; -Éliminent NH ₃ , NH ⁴⁺ , le fer et la matière organique biodégradable.	-Production importante de boue; -inefficace en présence des polluants toxiques et non biodégradables.
Physico-chimique	Fixation des polluants par coagulation et séparation des floes formées	-Séparation des polluants en suspension et des particules colloïdales.	-Utilisation des produits chimiques; -Formation des boues.
Chimiques	Utilisation des oxydants (Cl ₂ , ClO ₂ , O ₃ ...)	-Oxydation chimique des polluants; -Peu ou pas des déchets; -Augmentation de la biodégradabilité.	-Oxydation partielle (formation d'intermédiaires); -Gestion des oxydants.

I-6. Conclusion

Cette étude bibliographique montre d'une part la diversité des techniques des effluents issus des activités industrielles et d'autre part celle des polluants présents dans les eaux.

Pendant de nombreuses années, les traitements biologiques et physicochimiques ont été considérés comme les procédés les plus appropriés pour la dépollution des effluents organiques ou inorganiques. Pour traiter des effluents chargés en polluants biodégradables, les traitements biologiques s'avèrent efficace, par contre, pour traiter des effluents contenant plus de composés réfractaires, on a eu recours au procédés physico-chimiques. La combinaison des deux procédés peut améliorer l'efficacité du traitement. D'autre part la majorité de ces procédés sont trop sélectifs sur les catégories des effluents à traiter et certains ne font que déplacer la pollution plutôt que la supprimer.

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Les traitements conventionnels (biologiques ou physico-chimiques) ne sont plus alors suffisants, ce qui implique la nécessité de développer de nouveaux procédés de traitement plus efficaces et plus propres. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes, Parmi ces technologies on cite les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers sont particulièrement appropriés pour le traitement des effluents contenant des composés toxiques, récalcitrants aux procédés classiques et non biodégradables. Ils offrent de nombreux avantages en comparaison avec les procédés classiques.

Un aperçu plus détaillé est donné, dans le chapitre suivant, sur les procédés d'oxydation avancés appliqués dans le traitement des eaux contenant des produits réfractaires

Chapitre II : Les Procédés d'oxydation avancés

II-1 : Introduction

L'apparition de nouvelles législations de plus en plus sévères qui oblige des industriels à éviter l'utilisation des réactifs chimiques afin d'épargner les récepteurs naturels de leur contaminations a stimulé les chercheurs pour la mise au point de nouvelles techniques de traitement à la fois performantes et écologiques. En effet, depuis quelques années, des études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), dans le traitement des eaux et de l'air. Ces radicaux sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques toxiques persistants et bio-accumulatifs contenus dans l'eau en les transformant en sous-produits biodégradables puis les minéraliser en dioxyde de carbone, en eau et en ions minéraux [43]. Les procédés qui génèrent ces radicaux sont les procédés d'oxydation avancés POA.

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

Ces vingt dernières années de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA comme l'illustre la Figure II-1 [44].

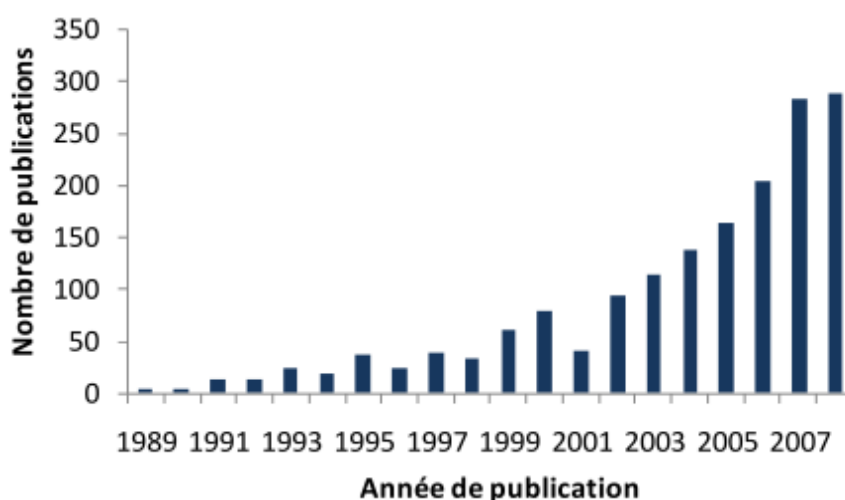


Figure II- 1: Nombre de travaux publiés sur les Procédés d'Oxydation Avancée depuis 1989

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles libres en particulier l'hydroxyle $\bullet\text{OH}$ en quantité suffisante

pour oxyder les molécules organiques, [45-48], selon sa réactivité, sa durée de vie est très courte de l'ordre de 10^{-9} s [49].

Il a été montré que les POA, fonctionnant à pression et température ambiante, peuvent dégrader les polluants organiques (les colorants par exemple) bio-récalcitrants dans l'eau, [50-55]. D'autres procédés tels que la chloration et l'ozonation sont aussi utilisées pour l'élimination de certains colorants mais leur vitesse de dégradation est plus faible que dans le cas d'un POA sans pour autant diminuer le coût du traitement, [56-59]. Les potentialités offertes par les POA peuvent être exploitées dans le cadre du couplage avec un traitement biologique par une dégradation oxydative des substances toxiques ou réfractaires en tant que pré et/ou post-traitement à un procédé biologique.

Les POA présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire [60-63], ou encore le spectre visible de la lumière, [64-66]. Un problème commun à l'ensemble des POA est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique (mise en service des lampes UV). L'application de l'irradiation solaire dans certains cas réduit les coûts, mais cela n'est possible que pour les réactions de catalyse homogène et hétérogène utilisant des ions de fer, [67-70]. Ces catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de 300 nm, condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire.

Un autre aspect concernant l'opportunité de l'application des POA est relatif à la charge polluante exprimée en DCO. Seuls les déchets avec des valeurs de DCO relativement faibles ($5,0 \text{ g.L}^{-1}$) peuvent être convenablement traités au moyen de ces techniques, car pour des concentrations fortes en DCO, ces techniques exigeraient la consommation de grandes quantités de réactifs coûteux tels que l'ozone et le peroxyde d'oxygène, Figure II-2 [46;71].

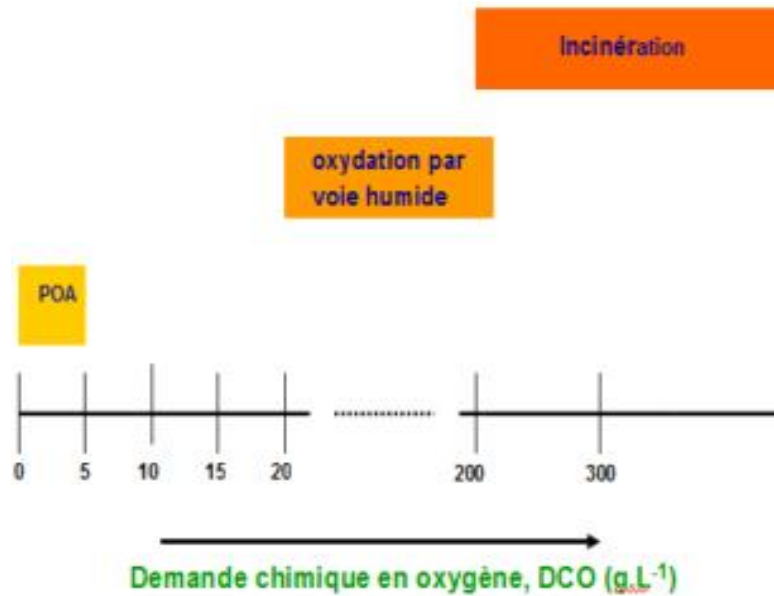


Figure II- 2: Technologies adéquates pour le traitement des eaux usées en fonction de la demande chimique en oxygène DCO.

De nombreuses technologies novatrices ont été proposées pour le traitement des déchets liquides ou gazeux, et font actuellement l'objet d'études intensives telles que les procédés catalytiques, [72], procédés d'oxydation électrochimique des produits organiques, [73; 74], procédés électro-Fenton, [75 ; 76] et procédés photo-électro-Fenton, [77].

L'oxydation des produits organiques jusqu'au CO₂ ou carbonates (CO₂, H₂CO₃, HCO₃⁻, CO₃²⁻) initiée par radiation électromagnétique est donc un processus de photo-minéralisation. Les atomes d'hydrogène sont convertis en eau et les hétéroatomes des molécules organiques sont transformés en acides minéraux correspondant HX (HCl, HBr, HNO₃, HNO₂, H₂SO₄) [78].

II-3. Les radicaux hydroxyles

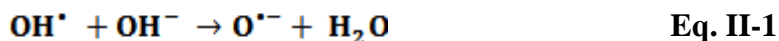
En raison de son forte réactivité et son grand pouvoir oxydant (Tableau II-1) [79], les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capable de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques principalement en générant par l'abstraction d'un hydrogène des radicaux libres organiques $\bullet R$ (Eq. II-1) [80]. Les radicaux $\bullet OH$ oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre $10^6 - 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, [81]. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde.

Tableau II- 1: Potentiel d'oxydation des oxydants utilisable en milieu aqueux

Oxydant	Réaction	E° (V/ESH)
Radical hydroxyle	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,76
Ion permanganate	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36
Oxygène	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

II-3-1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple $\bullet\text{OH}/\text{O}^{\bullet-}$. Il se trouve sous forme de $\bullet\text{OH}$ à pH acide et neutre. Le couple redox ($\bullet\text{OH}$, $\text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (Tableau II-2). Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L mol⁻¹ cm⁻¹ à 188 nm. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de 2×10⁵ cm² s⁻¹. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [81]. En milieu fortement alcalin (pH > 11,9), ils sont convertis en leur base conjuguée $\text{O}^{\bullet-}$ (Eq. II-1).



Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réaction [82]:

- ✓ Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



- ✓ Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):



- ✓ Par transfert d'électrons (oxydoréduction):



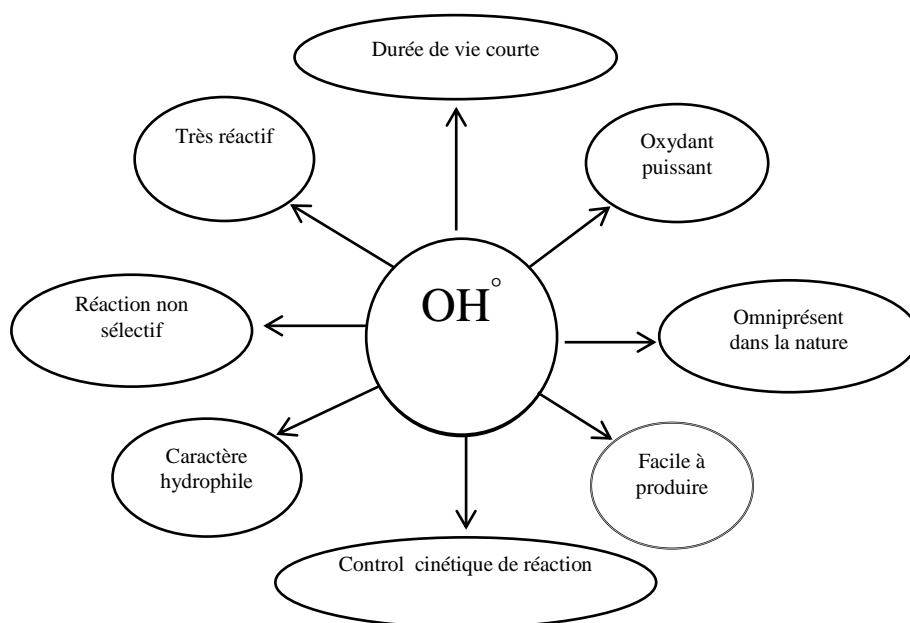
En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau II-2):

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires R;
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires R qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution;
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

Tableau II- 2: Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux $\bullet\text{OH}$.

Réactions	Eq.
Initiation	
$RH + OH^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	II-5
Propagation	
$R^{\bullet} + R'H \rightarrow RH + R'^{\bullet}$	II-6
$R^{\bullet} + O_2 \rightarrow ROO^{\bullet}$	II-7
Terminaison	
$R^{\bullet} + R^{\bullet} \rightarrow R - R$	II-8
$R^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow R - OH$	II-9
$OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	II-10

En outre, le radical $\bullet\text{OH}$ est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$ en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical $\bullet\text{OH}$ est l'oxydant le plus réactif après le fluor, [83], les radicaux HO_2^{\bullet} et O_2^{\bullet} , sont généralement moins réactifs que les $\bullet\text{OH}$, [84]. Sur la Figure II-3 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres $\bullet\text{OH}$.


 Figure II- 3: Caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$

II-3-2. Constantes cinétiques de réactions entre les $\cdot\text{OH}$ et les composés organiques

La valeur de la constante cinétique de réaction du radical $\cdot\text{OH}$ sur des composés organiques est généralement comprise entre 10^6 – 10^9 $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$ [81] comme il est indiqué dans le tableau II-3 suivant :

Tableau II- 3: Constantes de vitesse de réaction des $\cdot\text{OH}$ avec différentes molécules organiques en milieu aqueux.

Composés	Substituants	$k(\cdot\text{OH})$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)
Benzène	-H	$7,8 \times 10^9$
Chlorobenzène	-Cl	$5,5 \times 10^9$
Nitrobenzène	-NO ₂	$3,9 \times 10^9$
Aniline	-NH ₂	15×10^9
Acide benzoïque	-COOH	$4,3 \times 10^9$
Phénols	-OH	14×10^9
Acide oxalique		$1,4 \times 10^6$
Acide formique		$1,3 \times 10^8$
Acide acétique		$2,0 \times 10^7$

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle:

- Réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques;
- Réagit plus rapidement sur les composés aromatiques possédant des groupements activant (-OH, -NH₂) que sur ceux qui présentent des groupements désactivant (-NO₂, -COOH) (Tableau II-4) [85];
- Présente une assez faible réactivité sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques, qui sont des sous-produits d'oxydation.

Tableau II- 4: Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur aromatique.

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
Activant modérés et forts -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR	Désactivant forts : -NO ₂ , -CF ₃ , -NR ₃ ⁺ , -COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN
Activant faibles alkyle, phényle	Désactivant faibles -F, -Cl, -Br, -I

II-4. Procédés générant des radicaux •OH

Les radicaux •OH peuvent être générés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, H₂O₂, irradiation UV, [86-89], par un semi-conducteur comme TiO₂, [28,90-93], et aussi par les procédés dont on combine l'ion ferreux et le H₂O₂ connus sous le nom de réactif de Fenton, [70-72]. La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connue sous le nom photo-Fenton, Fe²⁺/H₂O₂/UV, [94, 56]. Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électro-chimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton, [96; 97]. Dans le cas de procédés photo-électrochimiques, une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques. Les Figures II-4 et II-5 illustrent respectivement les procédés producteurs des radicaux hydroxyles et technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air, [98], les séquences réactionnelles initiales simplifiées de chaque système sont représentées dans le Tableau II-5 [99]. Les radicaux

hydroxyles $\bullet\text{OH}$ ont été choisis par beaucoup de chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences :

- Ne pas être corrosifs pour l'équipement;
- Ne pas être toxiques;
- Ne pas induire de pollution secondaire;
- Etre relativement simples à manipuler;
- Etre le plus rentable possible.

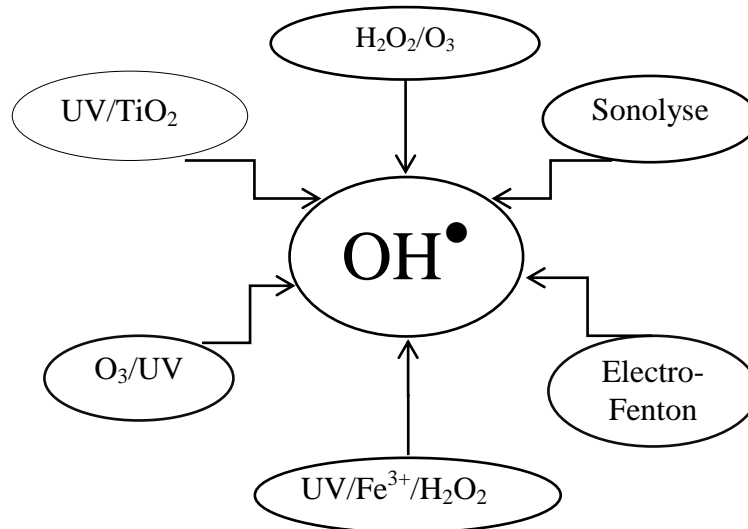


Figure II- 4: Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles OH^\bullet .

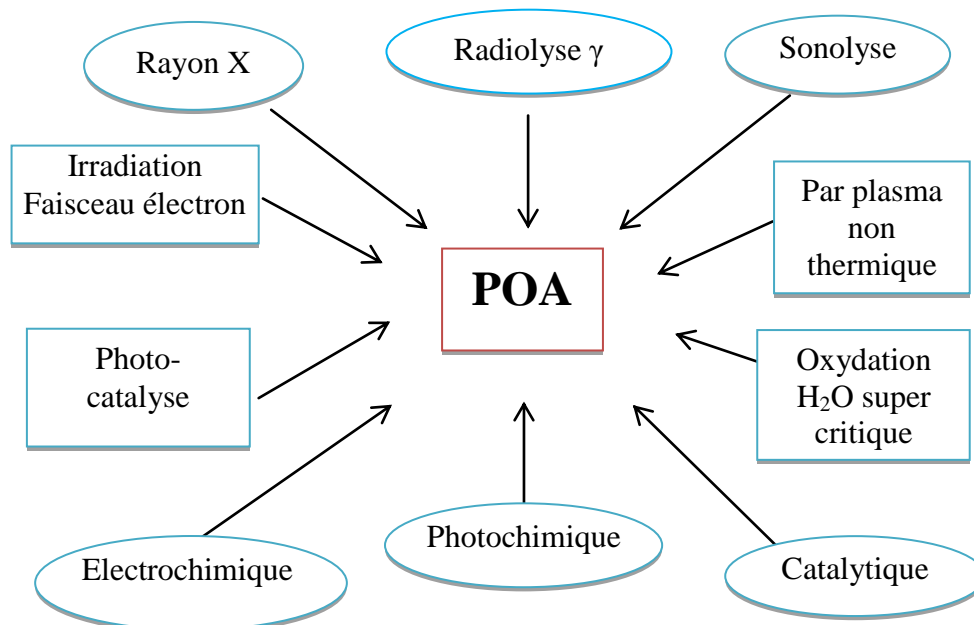


Figure II-5: Technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air.

Tableau II- 5: Séquences réactionnelles initiales simplifiés pour les principaux POA.

O ₃ /H ₂ O ₂	$H_2O_2 \leftrightarrow H^+ + HO_2^- / HO_2^- + O_3 \rightarrow HO_2 + O_3 + H^+ \rightarrow O_2 + HO^{\bullet}$
O ₂ /UV	$R \rightarrow R^{\bullet}/R^* + O_2 \rightarrow R^{\bullet} + O_2^{\bullet-}$ $R - X + hv \rightarrow X^{\bullet} + R^{\bullet}/$ $R^{\bullet} + O_2 \rightarrow R - O - O^{\bullet} \rightarrow \text{produits d'oxydations}$
H ₂ O ₂ /UV	$H_2O_2 + hv \rightarrow H_2O_2^* \rightarrow 2OH^{\bullet}$
H ₂ O ₂ /O ₃ /UV	Combinaison de séquences de H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂ et O₃/UV
O ₃ /UV	$O_3 + hv \rightarrow O_3 \rightarrow O_2 + O(D^1)/$ $O(D^1) + H_2O \rightarrow H_2O_2 (hv) \rightarrow 2OH^{\bullet}$
H ₂ O/UV(VUV)	$H_2O + hv (\leq 190 \text{ nm}) \rightarrow H_2O \rightarrow H^{\bullet} + HO^{\bullet}$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + HO^{\bullet} + Fe^{3+}/$ $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$
H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ /UV	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow OH^- + HO^{\bullet} + Fe^{3+}/$ $Fe^{3+} + H_2O_2 (hv) \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO^{\bullet}$
TiO ₂ /UV	$TiO_2 + hv \rightarrow TiO_2 (h_{bv}^+ + e_{bc}^-) \rightarrow h_{bv}^+ + H_2O \rightarrow H^+ + HO^{\bullet}$ $\rightarrow e_{bc}^- + O_2 \rightarrow O_2^{\bullet-}$

II-4-1. Les procédés non photochimiques d'oxydation avancés

II-4-1-1. L'ozonation (O₃)

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives: $\bullet OH$ (radical hydroxyle), $O_2^{\bullet-}$ (radical superoxyde), HO_2^{\bullet} (radical hydroperoxyde), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants, la réactivité d' $O_2^{\bullet-}$ et de HO_2^{\bullet} avec des composés organiques étant moins importante [100].

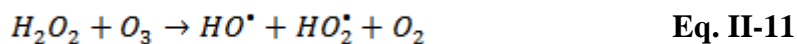
Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se

décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes. Ces deux modes de décomposition de l'ozone sont schématisés dans la Figure II-6 et constituent ce que l'on appelle les modes d'action directs et d'action radicalaire de l'ozone.

Les ions hydroperoxydes HO_2^- , forme basique de H_2O_2 , peuvent jouer le même rôle d'initiateurs que les ions hydroxydes dans le cycle de décomposition de l'ozone et sont même beaucoup plus réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un procédé d'ozonation augmentera donc la vitesse de décomposition de l'ozone et la production des radicaux hydroxyles. Le pH de la solution traitée est aussi primordial car c'est la forme basique du peroxyde d'hydrogène qui intervient dans le mécanisme réactionnel. Sa concentration est dépendante du pH ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^- = 11,6$).

II-4-1-2. La peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)

Les principaux oxydants de la peroxonation ce sont les radicaux hydroxyles, qui sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.

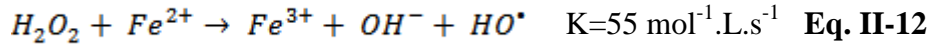


Ce procédé est plus efficace par rapport à l'ozonation, mais son efficacité reste toujours limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce procédé est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation et dépend de nombreux paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les HO^\bullet et le type de polluant.

Les procédés d'ozonation et la peroxonation présentent un avantage par rapport aux procédés utilisant des irradiations UV de pouvoir fonctionner dans une eau même à forte turbidité [59].

II-4-1-3. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

Fenton décrit à la fin du 19ème siècle que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide [101]. Des travaux ultérieurs ont montrés que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides, aromatiques polycycliques [102-105] Quarante ans plus tard, Haber et Weiss [106] identifiaient le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction présentée ci-dessous et communément appelée réaction de Fenton [107]:



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques:

- Les radicaux hydroxyles produits dans l'équation (II-12) réagissent très rapidement;
- Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement;
- Les produits finaux (H₂O, CO₂, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Les radicaux hydroxyles réagissent très rapidement sur les composés organiques pour conduire à leur minéralisation. Mais ce procédé, comme il sera expliqué au paragraphe suivant, est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un rapport constant en réactif. Ce qui contraint à approvisionner en continu le milieu en peroxyde d'hydrogène et peut augmenter les coûts de traitement.

a) Mécanisme de décomposition de H₂O₂ par Fe²⁺ ou Fe³⁺ en solution aqueuse

Le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par les espèces Fe(II) et/ou Fe(III) en solution aqueuse, acide et homogène (pH < 4) passe par la formation de radicaux hydroxyles et hydroperoxydes, en mettant en jeu la formation de complexes du fer [106, 108-111]. Par souci de lisibilité, les molécules d'eau coordonnées dans les sphères de coordination du fer ne sont pas représentées dans les formules chimiques. Le tableau II-6 dresse un inventaire non exhaustif des réactions mises en jeu entre les différentes espèces présentes dans le milieu réactionnel. Les réactions impliquées dans le mécanisme de dégradation du peroxyde d'hydrogène par le fer II et III peuvent être découpées en quatre types : L'hydrolyse de Fe(III) (Eq. II-13 à II-18 du Tableau II-6) [112],

- L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de H₂O₂ par Fe(II) ou Fe(III) inclut la formation des complexes Fe^{III}-hydroperoxique : [Fe^{III}(HO₂)]²⁺ et [Fe^{III}(OH)(HO₂)]⁺, en équilibre acido-basique à pH ≤ 3 (k=1,8 × 10⁻⁴ mol L⁻¹) (Eq.II-21 à II-23) et leur décomposition moléculaire en Fe²⁺ et radicaux hydroperoxydes HO₂[•]/O₂^{•-} (Eq. II-24 à II-26).

[Fe^{III}(OH)(HO₂)]⁺ se forme à partir de [Fe^{III}(OH)]²⁺ (réaction II-31) qui est l'espèce dominante à pH > 2,3 (Eq.II-13).

- Les étapes de propagation de chaîne. Selon Gozzo [113], l'étape initiale de réaction de Fenton (Eq.II-19) passerait par la formation d'un complexe [Fe^{II}(H₂O₂)(H₂O)₆]²⁺,

$[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$ ou $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{HO}_2^-)(\text{H}_2\text{O})_6]^+$ qui se décomposerait en milieu acide en $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH}^-)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ puis $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ (Eq.II-16). Dans les réactions II-27 à II-31, le fer oscille entre les formes Fe^{II} et Fe^{III} par réaction avec les radicaux $\bullet\text{OH}$, $\text{HO}_2\bullet$ et $\text{O}_2\bullet^-$, tandis que les radicaux hydroxyles consomment le peroxyde d'hydrogène dans la réaction II-32 et les radicaux hydroperoxyde produits sont en équilibre avec leur base conjuguée (Eq.II-33).

- Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux (Eq. II-34 à II-38).

Parmi toutes ces réactions, seule la réaction de propagation de chaîne dite de Fenton

(Eq.II-27) est intéressante pour la production des radicaux $\bullet\text{OH}$, tandis que les réactions II-27 – II-30 et II-32 consomment les radicaux $\bullet\text{OH}$ et $\text{HO}_2\bullet$. Ainsi une part substantielle des oxydants est indisponible pour l'oxydation des substrats organiques. Par ailleurs, dans le système Fenton, les ions Fe^{3+} s'accumulent via les réactions II-19, II-21 - II-22, II-27 - II-28 et II-31, conduisant à leur précipitation sous forme $\text{Fe}(\text{OH})_3$, et les ions Fe^{2+} ne sont pas suffisamment régénérés par les réactions II-24 - II-26 et II-22 - II-31 notamment les réactions limitantes II-24 - II-25 et II-29 dont les cinétiques de réaction sont relativement lentes. De ce fait, le système Fenton livré à lui-même s'épuise rapidement par manque de régénération de son catalyseur.

Tableau II- 6: Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysée par $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$

N°	Réaction	Constante de réaction
II.13	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = [\text{FeIII}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}^+$	$2,9 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ (pKa = 2,3)
II.14	$\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + 2\text{H}^+$	$7,62 \times 10^{-7} (\text{mol L}^{-1})$
II.15	$[\text{FeIII}(\text{OH})]^{2+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}^+$	pKa = 3,6
II.16	$\text{Fe}(\text{OH})_2^+ + \text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3(\text{s}) + \text{H}^+$	pKa = 7,9
II.17	$2\text{Fe}^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+} + 2\text{H}^+$	$0,8 \times 10^{-3} (\text{mol L}^{-1})$
II.18	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	$1 \times 10^{-12} (\text{mol L}^{-1})$

II.19	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + HO^*$ $[FeII(H_2O)_6]^{2+} + H_2O_2 \rightarrow [FeII(HO_2^-)(H_2O)_5]^+ + H_3O^+$	$53 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.20	$[FeII(HO_2^-)(H_2O)_5]^+ \rightarrow [FeIII(OH)^-(H_2O)_5]^{2+} + OH^-$ $[FeIII(OH)^-(H_2O)_5]^{2+} + H_2O \rightarrow [FeIII(H_2O)_6]^{3+} + OH^-$	
II.21	$Fe^{2+} + 3/2H_2O_2 = [FeIII(OH)^-(HO_2^-)]^+ + H^+$	$K = 3,1 \times 10^{-3}$
II.22	$[FeIII(OH^-)]^{2+} + H_2O_2 = [FeIII(OH^-)(HO_2^-)]^+ + H^+$	$K = 2,0 \times 10^{-4}$
II.23	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow [FeIII(HO_2^-)]^{2+} + H^+$	$3,1 \times 10^{-3}$
II.24	$[FeIII(HO_2^-)]^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^*$	$2,3 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
II.25	$[FeIII(OH^-)(HO_2^-)]^+ \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^* + HO^*$	$2,7 \times 10^{-3} \text{ s}$
II.26	$[Fe(HO_2^-)]^{2+} + [Fe(OH^-)]^{2+} \rightarrow 2Fe^{2+} + O_2 + H_2O$	$5 \times 10^5 \text{ (mol}^{-1}\text{L s}^{-1}\text{)}$
II.27	$Fe^{2+} + HO^* \rightarrow Fe^{3+} + HO^-$	$4 \times 10^8 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.28	$Fe^{2+} + HO_2^* \rightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$8 \times 10^5 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.29	$Fe^{3+} + HO_2^* \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$< 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.30	$Fe^{3+} + O_2^- \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	$5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.31	$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow Fe^{III}(HO_2)^{2+}$	$1,2 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.32	$HO^* + H_2O_2 \rightarrow HO_2^* + H_2O$	$3,0 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.33	$O_2^{\bullet-} + H^+ \rightarrow HO_2$	$1 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$ (pKa=4,8)
II.34	$HO_2^* + O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$1,8 \times 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.35	$HO_2^* + O_2^{\bullet-} + H_2O \rightarrow H_2O_2 + O_2 + OH^-$	$9,7 \times 10^7 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$
II.36	$HO_2^* + HO^* \rightarrow H_2O + O_2$	$0,71 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}$

II.37	$HO^{\bullet} + O_2^{\bullet-} \rightarrow OH^{-} + O_2$	$1,01 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$
II.38	$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	$5,2 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$

b) Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur la cinétique de la réaction de Fenton:

- Le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2,5 et 4, [114], au-delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction; [115];
- Rapport H_2O_2/Fe^{2+} , l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mai à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles, [116];
- Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction [117-119]
- Source d'irradiation, [119];
- Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur), [120, 121].

❖ Inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients :

- ✓ Absence de régénération du Fe^{2+} (catalyse très lente en présence de l'excès de H_2O_2 par la réaction $Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + HO_2^{\bullet}$) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- ✓ La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- ✓ L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- ✓ La production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$.

Un pH de 3 et un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{2+} doivent être requis pour optimiser le procédé Fenton.

Ces inconvénients font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques : Fenton + électrochimie (électro-

Fenton), Fenton + photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

II-4-2. Les procédés d'oxydation avancée de nature physique

II-4-2-1. La sonolyse

La sonolyse est une technique utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation dans l'eau d'une onde sonore à une fréquence ($f > 20$ kHz) conduit à la formation de bulles de cavitation. A l'intérieur de ces bulles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production des radicaux OH^\bullet , H^\bullet , etc. [122]

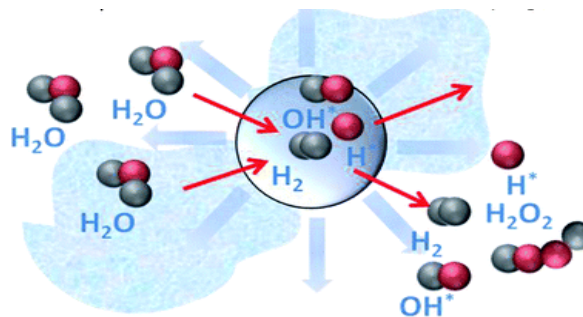


Figure II-9: Illustration du phénomène de la cavitation sonore de bulle d'eau.

II-4-2-2. La radiolyse

Le phénomène de radiolyse est observé pour la première fois en 1903 par F. Giesel [123] en irradiant de l'eau pure par les rayonnements de radioéléments naturels. Ce phénomène concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnement ionisant avec le milieu liquide qu'il traverse. A l'échelle microscopique, l'énergie est introduite dans le milieu de façon très hétérogène, et localement intense entraînant des ruptures de liaisons, d'où le terme « radiolyse ».

Une première tentative d'interprétation de la radiolyse de l'eau pure remonte à 1914 [124], date à laquelle Debierne a émis l'hypothèse de la dissociation de l'eau en atomes H^\bullet et en radicaux OH^\bullet sous l'influence des rayonnements.

En milieu aqueux, la radiolyse peut s'effectuer selon trois grandes étapes [125]:

- i. **Etape physique** : elle concerne le transfert d'énergie du rayonnement ionisant aux molécules d'eau.

- ii. **Etape physico-chimique** : elle concerne les produits de l'étape physique, H_2O^+ , l'électron e^- et les molécules d'eau excitées notées H_2O^* . Cette étape a lieu entre 10^{-15} et 10^{-12} s [126].
- iii. **Etape de chimie hétérogène** : Après 10^{-12} s, les premières espèces radiolytiques sont généralement toutes formées. Durant les 10^{-6} s suivantes, ces espèces diffusent dans la solution en réagissant entre elles suivant de nombreuses voies.

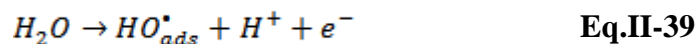
Les rayonnements peuvent être de nature différente (photons, neutrons, électrons, particules chargées lourdes). Le rayonnement le plus couramment employé est le rayonnement gamma émis soit par le ^{60}Co (photon de 1,17 et 1,33 MeV), soit par le ^{137}Cs (photon d'environ 660 KeV). Ces rayonnements ionisent le solvant, en produisant très rapidement (quelques dizaines de nanosecondes) des espèces radicalaires [84].

II-4-3. Procédés électrochimiques d'oxydation avancée

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on utilise deux catégories de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles ; soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton (électro-Fenton). Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et l'électrochimie [127].

II-4-3-1. Electrochimie directe: (Oxydation anodique)

L'oxydation anodique est une méthode électrochimique la plus habituellement utilisée pour la destruction des polluants organiques. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés ($\cdot OH$)_{ads} sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau:



L'oxydation anodique des polluants organiques est habituellement exécutée dans le compartiment anodique d'une cellule divisée où dans une cellule non divisée, à l'aide d'une anode comme le Pt [128], le PbO_2 , SnO_2 [129, 130] ou le diamant dopé au bore (BDD) [131, 132].

La plupart des polluants aromatiques sont rapidement dégradés par l'oxydation anodique mais la minéralisation complète nécessite généralement des durées de traitement

longues en raison de la génération des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables par les $\cdot\text{OH}$.

II-4-3-2. Electrochimie direct: procédé électro-Fenton

Le procédé électro-fenton se distingue des autre POA par la génération in situ du réactif de fenton conduisant à la génération des radicaux hydroxyles. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène dissout pour former le peroxyde d'hydrogène (Eq-II.40) et les ions ferriques sont réduits au niveau de la cathode en ions ferreux (Eq-II.41, et II.42) [137].



Avantage du procédé électro-Fenton

- ✓ La production in situ du réactif de Fenton (H_2O_2 et Fe^{2+}) présente un avantage important par rapport à la réaction de Fenton classique Une concentration catalytique en Fe^{2+} est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électrogénération catalytique de celui-ci;
- ✓ Le procédé électro-Fenton est caractérisé par un coût de fonctionnement et d'investissement nettement inférieur à celui d'ozonation. En effet, celle-ci est une opération coûteuse en énergie, et il est souvent nécessaire d'ajouter du H_2O_2 pour produire les $\cdot\text{OH}$;
- ✓ Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autre POA, notamment les UV, les ultrasons et le traitement biologique;
- ✓ La quantité du catalyseur (cation métallique) introduit dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle telle que les acides fulviques. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement.

II-4-4. Les procédés photochimiques d'oxydation avancés homogène

II-4-4-1. Photolyse directe par UV

Les réactions de la photolyse directe UV sont initiées par irradiation des polluants organiques par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse.

Le composé oxydé par la photo-excitation initiale (Eq. II-43) réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits (réaction II-44 et II-45).

Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents [138].



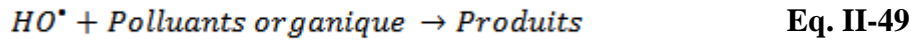
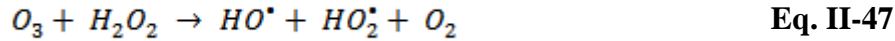
Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable.

II-4-4-2. Photolyse de l'ozone: UV/O₃

L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants, [139]. Pour surpasser ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec: H₂O₂, O₃/H₂O₂, [140], avec H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, [141], O₃/ Fe^{III}/UV, [142] ou O₃/Cu^I/UV [143].

Le procédé O₃/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux •OH sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels:





Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée, [96]. Les HO^\bullet produits par les Équations II.47 et II.48 réagissent avec des polluants organique selon l'Équation II.4 (pour donner d'autres sous-produits de poids moléculaires plus faibles).

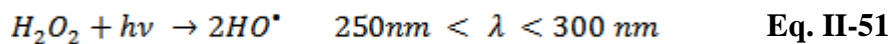
II-4-4-3. Photolyse de H_2O_2 : UV/ H_2O_2

La solution aqueuse du peroxyde d'hydrogène absorbe la lumière à des longueurs d'onde inférieure à 360 nm. La densité optique d'une solution de peroxyde d'hydrogène augmente lorsque le pH augmente, car la forme dissociée du peroxyde d'hydrogène (HO_2^-) absorbe mieux la lumière que la forme moléculaire (H_2O_2).



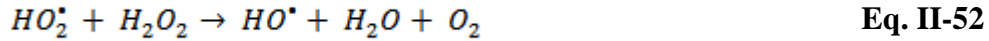
A la longueur d'onde de 254nm, les coefficients d'extinction molaire de HO_2^- et de H_2O_2 sont respectivement égaux à 240 L.mole⁻¹.cm⁻¹ et 18,6 L.mole⁻¹.cm⁻¹. Le peroxyde d'hydrogène peut subir une transformation photochimique par irradiation UV [144].

La photo-décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation UV (**Eq.II-51**).



La photolyse de H_2O_2 est plus avantageuse que l'ozonation et son application moins complexe, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de H_2O_2

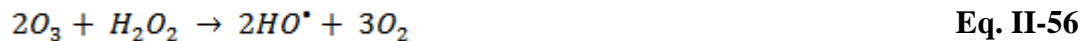
Dans le système à réacteur fermé, le gain en efficacité pour des eaux de forte adsorption UV, sera limité malgré hausse de la concentration en peroxyde (**Eq.III-53**). De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6Kj/mol).



Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions de milieu telles que la température, pH, la concentration en H₂O₂ et la présence de consommateur de radicaux (H₂O₂ lui-même en forte concentration).

II-4-4-4: Photo-peroxonation: (O₃/H₂O₂/UV)

Le système O₃/H₂O₂/UV, s'apparente au procédé O₃/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H₂O₂, [141]. La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H₂O₂ Équation II.54, qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO[•], Équation II.55. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande, Équation II.55.



Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle HO[•].

II-4-4-5 : Procédés Photo-Fenton (Fe²⁺ /H₂O₂/UV)

Le procédé Fenton est aujourd'hui moins étudié que le procédé Photo Fenton, qui a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années [142-145]. Le photo-Fenton est le procédé préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons. Dans ce processus, les promoteurs de radicaux hydroxyle sont Fe²⁺ et le peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

La génération des radicaux [•]OH dans le procédé photo-Fenton est effectuée à travers deux mécanismes principaux, la réaction de Fenton (Équation II.57) et la photolyse de H₂O₂ (Equation II.51), [146].

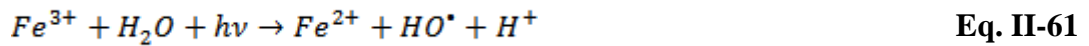


Sous irradiation à une longueur d'onde $\lambda < 410$ nm, Fe^{3+} peut être réduit par photolyse en Fe^{2+} . La vitesse de dégradation des polluants et la réduction de la DCO sont ainsi augmentées par la formation des radicaux hydroxyles [144; 147].



Dans les processus de type photo-Fenton, la photolyse de l'eau oxygéné H_2O_2 pour la formation des radicaux hydroxyles $\bullet OH$ est prise en compte selon l'Équation II.51, [146],

La formation de radicaux $\bullet OH$ par réduction des ions Fe^{3+} (Équation II.61) est considérée comme négligeable comparée aux deux réactions Équations (II.57) et (II.51),



La production de radicaux $\bullet OH$ par les Équations (II.57) et (II.58), respectivement, est fortement influencée par la concentration de H_2O_2 , facteur limitant de la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées. Généralement une augmentation de la concentration en H_2O_2 augmente l'efficacité du procédé. Toutefois, une forte augmentation de la concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur l'efficacité du procédé à cause du comportement consommateur des radicaux hydroxyles $\bullet OH$, Équation II.51 et II.62, [145], ou bien une auto-décomposition de l'eau oxygéné, Équation III.63, [148].



Pour des grandes concentrations en ions Fe^{2+} , l'activité du radical hydroxyle $\bullet OH$ peut être inhibée selon l'Équation II.64,



L'équilibre des ions ferreux et ferriques et par conséquent la production des radicaux $\bullet OH$ sont dépendants de la longueur d'onde d'irradiation et du pH. Par conséquent, le pH est

un paramètre important qui influe sur l'efficacité du processus photo-Fenton, [145]. Les valeurs de rendement quantiques pour les différentes spéciations du fer ferriques sont présentées dans le tableau II-7 [149, 150].

Tableau II- 7. Rendement quantique de production des radicaux hydroxyles par irradiation UV/visible de solution de Fe(III)

λ (nm)	Espèces	Rendement quantique de production de HO [•]
254	Fe ³⁺	0,065
313	Fe(OH) ²⁺	0,100- 0,200
360	Fe(OH) ²⁺	0,017

Lors de la mise en œuvre du procédé photo-Fenton, nous pouvons considérer que les principales voies de production de [•]OH seront (Fig. II-6):

- Photo-réduction directe du Fe(III);
- Photolyse de H₂O₂ (cette voie joue un rôle mineur en raison d'une part de l'absorption des photons par le fer ferrique et d'autre part de sa faible vitesse de photolyse);
- Réaction de Fenton: réaction entre H₂O₂ avec les ions Fe(II) formés par photo-réduction du Fe(III).

On dénombre quelques avantages et quelques inconvénients de ce procédé photo-Fenton, ils sont résumés dans le tableau II-5.

Tableau II- 8: Les avantages et les inconvénients du procédé photo-Fenton

Avantages	Inconvénients
Apport supplémentaire de radicaux [•] OH par la photo-réduction du Fe ³⁺ (complexe ferrique Fe(OH) ²⁺)	Apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie et l'énergie électrique consommée est à prendre en compte
Production in situ d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;	
Minimisation de la réduction des [•] OH par le	

<p>Fe²⁺ puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré in situ</p>	
<p>Elimination de la formation de boues.</p>	

II-4-4-6 : Photo-catalyse hétérogène: (UV/TiO₂)

La photo-catalyse hétérogène est un procédé complexe qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche. Elle repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la réaction photo-catalytique en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur. Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photo-catalyse hétérogène peut être divisé en cinq étapes [151]:

1. Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur;
2. Adsorption d'au moins d'un réactif;
3. Réactions en phase adsorbée;
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals;
5. Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

II-5. Comparaison des POA

Parmi tous les procédés d'oxydation, il n'existe pas un procédé idéal, capable de dégrader tout type de polluants organique et inorganique. L'applicabilité dépend du composé cible, de l'étendue et de la gravité de la pollution, de la localisation géographique de la pollution et de l'efficacité d'exécution du POA employé. Néanmoins certains POA semblent plus aptes que d'autres à traiter la matière organique toxique tel que les pesticides, les colorants et quelques métaux lourds...etc.

En comparant les principaux avantages et inconvénients des POA (Tableau II-8), il ressort que la plupart d'entre eux requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. De plus, les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement du polluant. Aujourd'hui les investisseurs demandent des procédés moins consommateurs en énergie électrique, qui limitent la pollution secondaire et réduisent les quantités de réactifs.

Tableau II- 9: Comparaison des procédés d'oxydation avancée.

Technique	Avantages	Inconvénients
O ₃ /UV	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant. -Production relativement simple. -Formation de H₂O₂. 	<ul style="list-style-type: none"> -Traitement très onéreux. -Réactions limitées par le transfert de masse d'O₃ -Dégradation plus lente que les radicaux [•]OH. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Faible pénétration des UV dans l'eau trouble. -Sous-produits d'oxydation inconnus. -Minéralisation incomplète.
Procédé Fenton	<ul style="list-style-type: none"> -Oxydant puissant. -Décoloration rapide de la solution. -Minéralisation des colorants organiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Nécessite apport constant en H₂O₂. -Régénération du catalyseur limitée.
H ₂ O ₂ /UV, H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ /UV	<ul style="list-style-type: none"> -Source directe de radicaux hydroxyles. -Activation par UV et/ou sel de fer (II/III). -Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques. 	<ul style="list-style-type: none"> -Transport, stockage et manipulation de H₂O₂ -Nécessite d'ajout de réactif chimique. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Coefficient d'absorption H₂O₂ faible. Eaux usées troubles posant

		des problèmes. Production de sous-produits inconnus.
Photocatalyse hétérogène	-Installation simple Dégradation efficace des produits organiques.	-Application industrielle problématique à cause du rendement quantique faible. -Limitation par le transfert de masse. -Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. -Colmatage des filtres. -Efficacité et durée de vie de la lampe limitée. -Eaux usées troubles posant des problèmes.
Electro-Fenton	-Pas de réactif chimique excepté un catalyseur métallique (Fe^{3+} , Fe^{2+} par exemple). Simple d'utilisation. Minéralisation efficace de polluants organiques aromatiques.	-Efficacité de courant diminuant au cours du traitement. -Évolution de la réaction parasite de production de H_2 pour des courants trop forts. -Précipitation de Fe^{3+} pour des pH trop élevés.
Électrocoagulation	Faible quantité de produits chimiques. Élimination efficace des polluants organiques. Grande efficacité de courant.	Production de H_2 à la cathode empêchant la matière organique de précipiter. Agglomération d'hydroxyde insoluble. Formation de boues. Passivation de l'anode.

II-6. Conclusion

Dans ce chapitre, un aperçu bibliographique a été présenté sur les différentes méthodes de traitement des eaux en particulier les procédés d'oxydation avancée, ces procédés sont caractérisés par la dégradation totale des polluants organiques et plus précisément les colorants de textile jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux, grâce à la production d'un oxydant puissant: les radicaux hydroxyles $\bullet\text{OH}$.

Les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction). Ces radicaux réagissent aussi sur les composés organométalliques et sur certains composés minéraux. Cependant, malgré sa forte réactivité sur la matière organique en solution, la dégradation des composés organiques est fortement influencée par les paramètres comme le pH, la température, la concentration du catalyseur, la nature du milieu réactionnel, l'intensité du courant appliqué, le rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{3+}]$ mais aussi les réactions parasites qui peuvent participer à la consommation de ces radicaux. Ajouter à ça, l'apport de réactifs nécessaire pour la plupart des procédés peut augmenter le coût des traitements. Ces inconvénients peuvent être soulevés par la photocatalyse hétérogène utilisant les semi-conducteurs en particulier le TiO_2 qui est considéré comme moins coûteux.

Chapitre III: Généralités sur la photo-catalyse hétérogène

III-1. Introduction

D'après l'IUPAC (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée), la photo-catalyse est le domaine de la catalyse qui fait intervenir la lumière comme moyen d'activation du catalyseur. Plus généralement il est possible de définir le concept de photocatalyse à travers les réactions chimiques dites photo-catalytiques induites par l'absorption de photons (énergie lumineuse) par un photo-catalyseur.

Les photo-catalyseurs sont des matériaux semi-conducteurs dont l'absorption de photons permet de promouvoir un électron depuis la bande de valence vers la bande de conduction alors séparées énergétiquement par une bande interdite appelée band gap. De cette promotion naît alors au sein du matériau une paire dite électron-trou qui sera à l'origine de réactions d'oxydo-réduction des composés adsorbés à sa surface, générant de fait des espèces radicalaires dont OH^\bullet au fort pouvoir oxydant.

D'une façon analogue aux réactions catalytiques, la réaction ne peut être qualifiée de photo-catalytique que dans le cas où le photo-catalyseur n'est ni consommé ni modifié lors du processus. Cependant, Ohtani souligne en 2008 [152] qu'il est dangereux de considérer le photo-catalyseur comme un catalyseur. D'un point de vue thermodynamique, un catalyseur classique agit en diminuant l'énergie d'activation de la réaction ce qui n'est pas le cas du photo-catalyseur.

III-2. Historique

L'étude de la photo-catalyse est une discipline scientifique dont les premières publications datent du 20^{ème} siècle. La première d'entre elles comportant le terme de photo-catalyse dans son titre remonterait même à 1911 dans un journal allemand [153]. En France, Marc Landau publiera en 1913 à l'académie des sciences un rapport évoquant le pouvoir photo-catalytique des sels d'uranium sur la dégradation de l'acide oxalique [154]. La photo-catalyse se serait ainsi développée en Europe avec notamment le travail de Hauffe et Doerffler sur l'oxydation du CO en présence d'oxyde de zinc publié en 1964. [155]. Les auteurs parlent

alors de « photo-catalyse hétérogène » pour la première fois dans une revue internationale. Cette notion de « photo-catalyse hétérogène » sera par la suite développée à partir des années 1970 à Lyon par l'équipe de Teichner via leurs travaux sur l'oxydation partielle des paraffines [156] et à travers plusieurs publications dans les Bulletins de la Société Chimique de France. En 1972, la publication dans la revue Nature d'un travail sur la photolyse de l'eau sur une électrode semi-conductrice, publiée initialement au Japon en 1969 par Fujishima et Honda [157], créera, selon certains, un véritable « séisme » marquant alors le début de l'essor de la discipline au niveau international [158]. Une référence lyonnaise sur le sujet remporte alors le prix des 10 articles les plus cités du journal *Catalysis Today* en 1999 [151]. Depuis, les publications sur le sujet se multiplient et augmentent chaque année. Une extraction depuis la base de données bibliographique ISI Web Of Knowledge parue le 25 août 2011 du nombre de publications dont le titre contient la troncature « photo-catal » permet d'apprécier à travers la figure III-1 cette multiplication des travaux dans ce domaine depuis les dix dernières années. Un simple produit en croix permet notamment pour l'année 2011 de donner une estimation d'environ 3 000 publications répondant à ce critère de recherche bibliographique. A noter enfin que près du double de références est obtenu chaque année si cette même troncature apparaît dans le sujet de la publication et non seulement dans son titre.

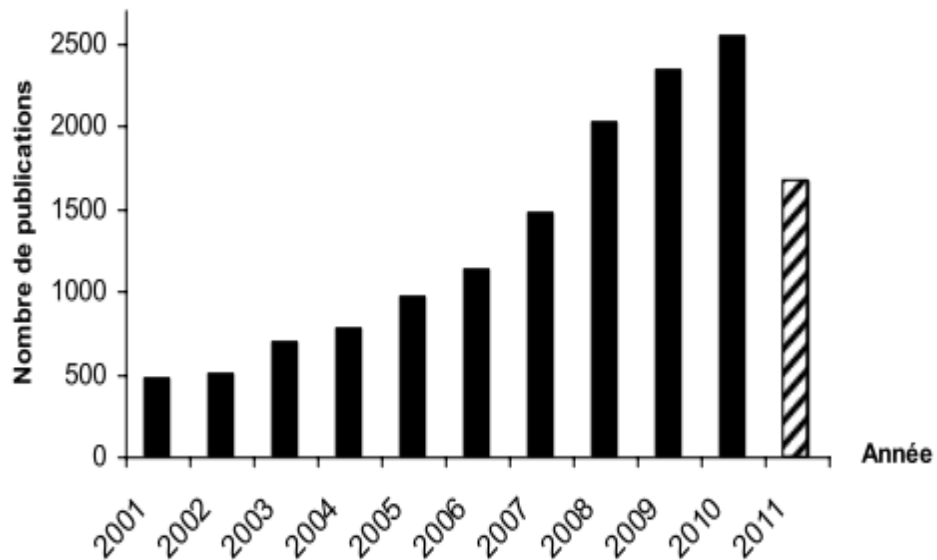


Figure III- 1: Evolution du nombre de publications scientifiques dont le titre comporte la troncature photo-catalyse.

III-3. Domaine d'applications de la photo-catalyse

La photo-catalyse est utilisée dans une large gamme de produits commerciaux couvrant un vaste domaine de recherche incluant particulièrement des applications dans le champ de l'environnement et de l'énergie. La Figure III-2 [161] illustre les nombreuses applications de la photo-catalyse [159, 160]. Parmi les différentes applications [161, 162], on se contentera ici d'en citer quelques-unes pour le traitement de l'air, de l'eau, ainsi que les surfaces autonettoyantes.



Figure III- 2: Domaine d'applications de la photo-catalyse hétérogène.

III-3-1. Traitement de l'air

La production industrielle et les modes de transport constituent les principales sources de pollution de l'air. Depuis les années 90, la photo-catalyse a prouvé son efficacité envers la dépollution de l'air. En effet, ce procédé a permis la dégradation de plusieurs molécules toxiques, à savoir principalement, les oxydes d'azotes (NO et NO₂), le monoxyde de carbone (CO), et de façon générale les composés organiques volatils (COV) [163-165].

A l'échelle industrielle, les revêtements anti NO_x comme le ciment anti polluant et des pavements photo-catalytiques constituent une part importante du marché.

III-3-2. Traitement de l'eau

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

Le traitement de l'eau se fait habituellement par des procédés tels que la filtration, la décantation, la stérilisation. On s'intéresse de plus en plus à la photocatalyse comme procédé de traitement de l'eau car l'utilisation de l'énergie solaire en fait une solution économique et adéquate pour dégrader certains polluants organiques présents dans l'eau avec une attention particulière pour les polluants émergents [166].

De très nombreuses recherches académiques s'intéressent à la dégradation de colorants dans l'eau. Le bleu de méthylène est l'un des colorants de références pour analyser les performances photo-catalytiques de TiO_2 , sous forme de poudres ou de films [167].

III-3-3. Traitement autonettoyant et antibuée

Les propriétés autonettoyantes et antibuée combinent deux phénomènes: la photocatalyse et la super hydrophilie. On parle de "super hydrophilie" quand l'angle de contact de l'eau sur une surface devient proche de zéro et donc quand la surface du matériau ne retient plus l'eau. L'effet super hydrophile photo induit sous rayonnement UV sur des films de TiO_2 a été mis en évidence par le groupe de Fujishima en 1997 [161]. En effet, quand une fine couche de TiO_2 déposée sur un substrat, est illuminée par un rayonnement UV, l'angle de contact initialement important diminue jusqu'à presque zéro: il n'y a pas formation de gouttes mais un film d'eau continu qui emporte les particules vers le bas et contribue au nettoyage de la surface (vitrage) par effet mécanique et à sa protection contre la buée. Parallèlement, la surface de TiO_2 peut décomposer sous UV des contaminants organiques adsorbés (comme les acides gras par exemple) et lui conférer des propriétés autonettoyantes.

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

III-5. La photo-catalyse hétérogène

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

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

- 1- Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur;
- 2- Adsorption d'au moins d'un réactif;
- 3- Réactions en phase adsorbée;
- 4- Désorption des produits intermédiaires et/ou finals;
- 5- Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les photo-catalyseurs les plus communément rencontrés sont: TiO_2 , ZnO , ZnS , ZrO_2 , CdS , CeO_2 , [8].

D'autres catalyseurs tels que le CdS et GaP ont été testés, ils ont la faculté d'absorber une fraction plus large dans le spectre solaire, [168], mais ces derniers ne sont pas stables et se dégradent pendant le processus photo-catalytique, tableau III-2 [169]. Le TiO_2 , semi-conducteur, non toxique, peu coûteux, semble être le plus efficace et combine d'une part de bonnes propriétés d'adsorption vis-à-vis du réactif et d'autre part une capacité d'absorption des photons, [170]. Il présente une stabilité photochimique et une activité photo-catalytique favorable au traitement des colorants, [171], ceci est un avantage important par rapport à la plupart des autres POA. L'une des limites au développement de ce système réside dans la séparation du catalyseur de la solution, engendrant une étape supplémentaire [99].

Tableau III- 1 : Liste des semi-conducteurs utilisés en photo-catalyse

Semi-conducteur	Bande de valence E_{BV} (eV)	Bande de conductance E_{BC} (eV)	Largeur de la bande interdite E_g (eV)	Band gap longueur d'onde (nm)
TiO ₂	+3.1	-0.1	3.2	387
SnO ₂	+4.1	+0.3	3.9	318
ZnO	+3.0	-0.2	3.2	387
ZnS	+1.4	-2.3	3.7	335
WO ₃	+3.0	+0.2	2.8	443
CdS	+2.1	-0.4	2.5	496
CdSe	+1.6	-0.1	1.7	729
GaAs	+1.0	-0.4	1.4	886
GaP	+1.3	-1.0	2.3	539

III-5-1. Principe et mécanisme de la photo-catalyse hétérogène

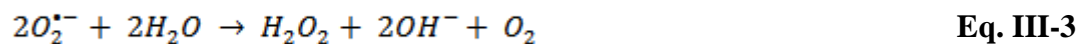
Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (trou h^+) et un site de réduction (électron e^-), Fig. III.4. [Eq. III.1].



Les électrons qui se trouvent dans la bande de conduction peuvent réduire l'oxygène dissous avec formation de radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$, [172], L'oxygène moléculaire agit comme une espèce accepteur d'électrons dans la réaction de transfert, [172, 173],



Le radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ peut réagir avec H₂O pour donner OH^\bullet , OH^- et O₂ comme il est montré sur les réactions suivantes [174]:

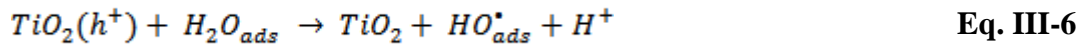


La photo-catalyse de l'eau oxygénée régénère le radical hydroxyle libre OH^\bullet ,

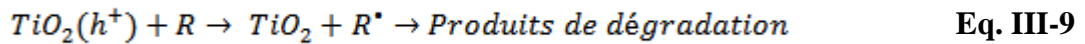




Tandis que les h^+ (trous positifs) réagissent avec H_2O ou OH^- adsorbés, donnant ainsi un radical OH^{\bullet} , [175; 72], suivant les réactions Équations III.5 – III.7, on peut aussi assister à une oxydation directe par transfert d'électrons du substrat adsorbé (polluant) à la surface selon la réaction Équation III.6 [175; 72; 173], [175-176]:



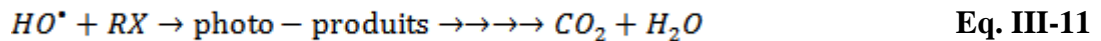
Oxydation directe, [177].



A titre d'exemple du dernier processus, Équation III.9, les radicaux hydroxyles oxydent la liaison C-H pour donner un groupement carboxylique qui se décarboxyle ensuite selon l'Équation III-10 que l'on appelle réaction photo-Kolbe [178]:



Les radicaux hydroxyles formés, participent également à la dégradation des polluants comme (RX) [179] et RH [167].



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



Une grande partie des paires électron-trous se recombine dans le volume de la particule ou sur la surface, ce qui diminue le rendement quantique [179].



La Figure III-3, illustre le principe de la photo-catalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

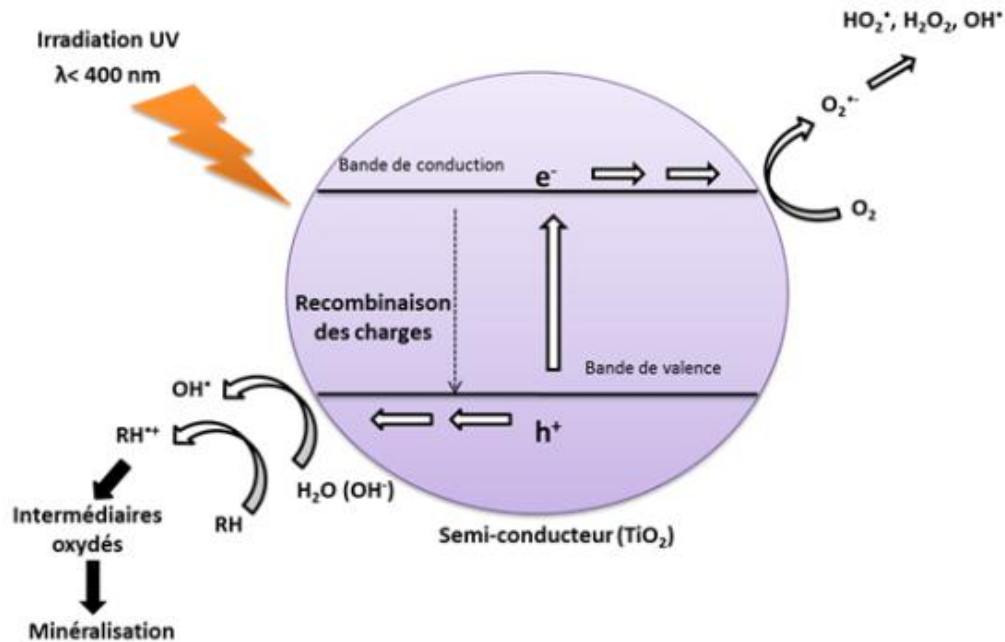


Figure III- 3: principe de la photo-catalyse hétérogène sur une particule de semi-conducteur.

III-5-2 Réactions avec les substances adsorbées

A l'interface du photo-catalyseur, les trous et les électrons photo-induits peuvent respectivement oxyder et réduire des espèces chimiques (Eq. III-15 et III-16) à la condition que ces composés possèdent un potentiel redox thermodynamiquement compatible avec les niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction comme c'est illustré dans la figure III-4 [180]. Le transfert des charges est plus efficace si les espèces sont pré-adsorbées à la surface du photo-catalyseur [181].



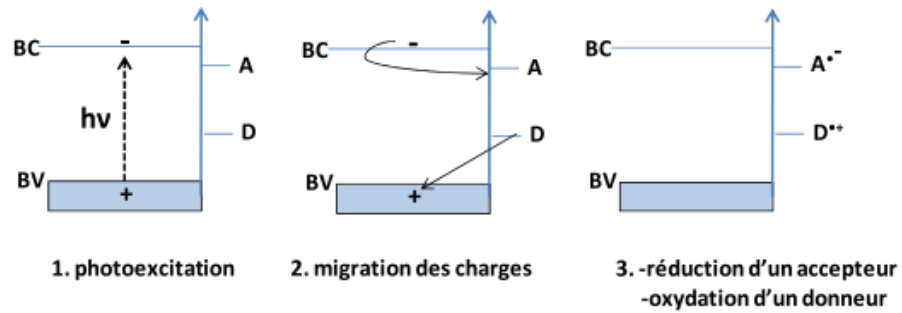


Figure III- 4: Oxydation et réduction de substrats adsorbés à la surface d'un photo-catalyseur après excitation photochimique.

Les ions-radicaux formés (Eq-III-15 et III-16) peuvent réagir chimiquement de différentes façons:

- réagir entre eux;
- réagir avec d'autres substrats adsorbés;
- transférer leur charge au semi-conducteur;
- diffuser et réagir dans le milieu réactionnel.

III-5-3 : Recombinaison et piégeage des charges photo-induites

La recombinaison de la paire (e⁻, h⁺) peut avoir lieu à l'intérieur du volume du semi-conducteur ou à sa surface et s'accompagne d'un dégagement de chaleur, créant ainsi une perte d'énergie. Etant donné que ce sont les réactions d'oxydation et de réduction intéressantes pour le domaine de la dépollution, cette recombinaison doit être évitée le plus efficacement possible.

Le piégeage des électrons et/ou les trous rend la photo-catalyse plus efficace. Parce que la recombinaison est un phénomène très rapide (quelques nanosecondes), la vitesse du piégeage doit être élevée [182] (une nanoseconde (ns) pour les électrons et 250 ns pour les trous). La vitesse requise étant plus rapide que celle de la diffusion, les pièges doivent être pré-associés à la surface du catalyseur avant la photo-excitation.

✓ Piégeage dû aux défauts de la structure cristalline

Les irrégularités du réseau cristallin situées à la surface et dans la masse du photo-catalyseur sont associées à des états électroniques dont l'énergie diffère de ceux du semi-conducteur. Le niveau d'énergie des états étant situé dans la bande interdite du semi-conducteur, ces états constituent des pièges au transfert de charge, ce qui permet d'éviter la

recombinaison (Figure III-5) [183]. Les défauts de la structure cristalline sont approximativement au nombre de 10^{18} par cm^3 dans les semi-conducteurs commerciaux.

La nature et le nombre de sites défectueux est un paramètre difficilement contrôlable qui dépend grandement de la méthode de synthèse du matériau.

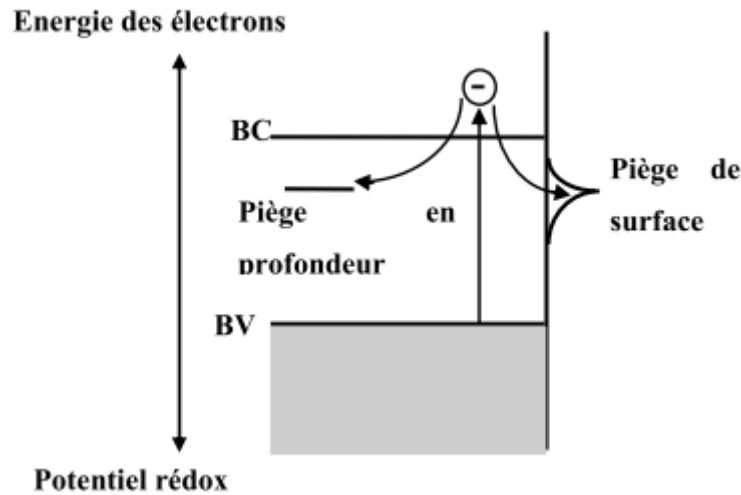


Figure III- 5: Piégeage des électrons en surface ou en profondeur.

✓ **Piégeage des trous par un donneur d'électron**

Dans le cas du piégeage des trous, la recombinaison étant réduite, l'électron peut alors être transféré. Le piégeage des trous est réalisé par des donneurs d'électrons (triéthylamine, hydroquinone, H_2O) adsorbés à la surface du photo-catalyseur [184].

Dans le cas de l'oxydation de H_2O , il y a formation de $\text{HOH}^{+\bullet}$ qui se fragmente rapidement pour donner un radical HO^\bullet et un proton [185].

✓ **Piégeage des électrons par un accepteur**

Dans le cas du TiO_2 , le potentiel rédox de la bande de conduction est très proche du potentiel de réduction de l'oxygène [186]. C'est pour cette raison que l'oxygène sert de piège à électrons dans de nombreuses réactions photo-catalytiques. L'anion superoxyde et le radical hydroperoxyde sont formés d'après l'équation. III-15 et III-17.



III-6. Le dioxyde de titane

III-6-1. Structure cristalline et stabilité

L'oxyde de titane (TiO₂) est un pigment blanc obtenu directement à partir du minerai du titane. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les cosmétiques et les papiers. Le dioxyde de titane peut se présenter sous trois formes allotropiques cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite (tableau III-3). La cellule cristalline unitaire, ainsi que les propriétés structurales des différentes phases cristallines. Seuls le rutile et l'anatase schématisées respectivement dans les Figures III-6 et III-7 présentant une cellule unitaire tétragonale jouent un rôle dans les applications photo-catalytiques du TiO₂ [187]. Dans les conditions standards, la phase rutile est le polymorphe du TiO₂ le plus stable d'un point de vue thermodynamique, tandis que l'anatase est une forme métastable. Le passage de l'anatase au rutile commence à partir d'une température supérieure à 873 K [185].

Dans les deux structures cristallines de dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Dans le cas du rutile (Figure III-6), les cations Ti⁴⁺ occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par 6 anions O²⁻. Les octaèdres d'oxygène TiO₆ sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,95Å pour la liaison Ti-O et de 2,9 et 4,5Å pour les liaisons Ti-Ti [188].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers [Figure III-7]. Les distances moyennes Ti-O (1,91Å) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3,8 et 9,5Å pour les liaisons Ti-Ti [189]. La brookite, [190], possède un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire TiO₂ dans les trois structures (Tableau III- 2) montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile>brookite>anatase. L'anatase est la moins compacte des trois, [72].

Tableau III- 2: Caractéristiques de dioxyde de titane

Nom	Dioxyde de titane TiO ₂
Masse molaire g/mol	79,89

Phase cristalline	Rutile	Anatase	Brookite
Système cristallin	quadratique	quadratique	Orthorhombique
a (Å)	4.5845	3.7642	9.184
b (Å)			5.447
c (Å)	2.9533	9.5146	5.145
densité	4.27	3.89	4.12
Volume du TiO ₂ massif Å ³	31	34.1	32.2

Thermodynamiquement, l'anatase et le rutile sont capables d'initier des réactions d'oxydation photo-catalytique. Cependant, l'anatase a été identifié comme étant la variété la plus efficace des deux en photo-catalyse, [191, 192]. Dans certains cas l'activité photo-catalytique est presque comparable, voire même supérieure lors de l'oxydation du sucrose pour le rutile, [193]. Cette différence entre les deux variétés allotropiques sur l'efficacité photo-catalytique peut être attribuée à différents paramètres tels que: la taille des grains, la surface spécifique, le teneur en OH de la surface, l'adsorption des polluants à dégrader, l'absorption des photons UV. La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO₂ sous l'impact des photons.

La vitesse de recombinaison électron-trou (e^-/h^+) est plus grande pour le rutile que pour l'anatase. La durée de vie du couple électron-trous (e^-/h^+) est plus élevée pour l'anatase. Cette recombinaison ralentit la photo-dégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, OH^* , nécessaires à la dégradation des polluants organiques adsorbés sur la surface du photo-catalyseur. Une autre cause de la moindre efficacité du rutile est sa faible capacité à adsorber l'oxygène et le piégeage est par conséquent moins efficace, ce qui entraîne une faible activité catalytique, [194].

La vitesse de formation des paires électron-trou sous l'impact des photons dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photo-catalyseur. La vitesse de diffusion des charges vers la surface du semi-conducteur est déterminante pour la formation des radicaux OH^\bullet et donc pour la vitesse de dégradation du polluant.

L'activité photo-catalytique, vitesse de diffusion des paires et leur taux de recombinaison du TiO₂ sont liés à plusieurs paramètres principaux, essentiellement structuraux: la composition allotropique, la cristallinité, la taille des cristallites, et le taux de

dopage ionique. Ces différences de structure entraînent des caractéristiques particulières sur leur capacité à adsorber l'oxygène, [195]. D'autre part, l'activité photo-catalytique dépend de la nature chimique du polluant et de la complexité chimique de sa molécule, (processus d'adsorption/désorption ainsi que les réactions redox), [196].

A- Le rutile: Forme la plus abondante, tire son nom de sa couleur rouge, la plus typique, bien que ce minéral puisse être également représenté par des couleurs jaunes ou noires, Figure III-6.

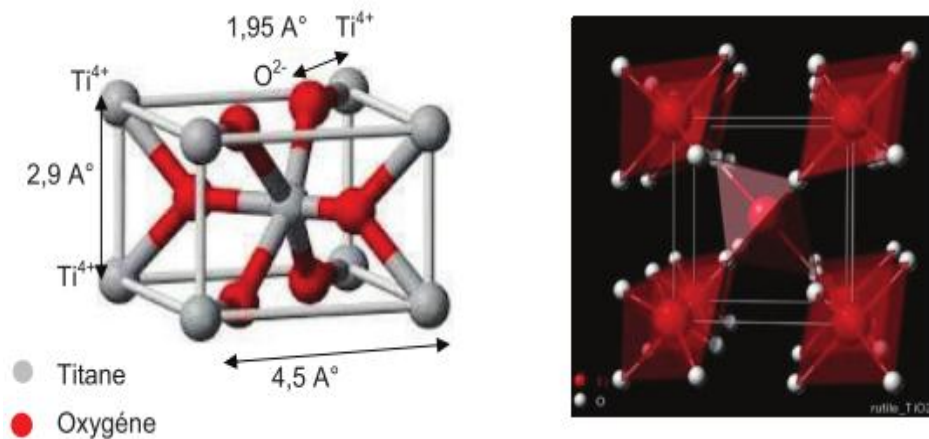


Figure III- 6 : Structure cristallographique du rutile.

Le rutile cristallise dans le réseau de Bravais quadratique. Le rayon ionique de l'ion Ti^{4+} est de 74,5 pm (avec $1\text{pm}=1\times 10^{-12}\text{ m}$), celui de l'ion O^{2-} est de 126 pm, soit un rapport $r^+/r^-=0,591$. Ce rapport favorise la structure suivante: les ions O^{2-} s'organisent selon une structure hexagonale compacte, et les ions Ti^{4+} occupent un site octaédrique sur deux dans cette structure. Ceci cause naturellement une dilatation de la structure hexagonale compacte. Par duplication-translation du motif précédent, en alternant couche après couche le site octaédrique occupé, on obtient la structure quadratique des ions titane.

B- L'anatase: Montre une activité photo-catalytique supérieure à celle du rutile, c'est également une forme de dioxyde de titane cristallisant dans le système quadratique. Alors que le rutile se présente sous la forme de longs prismes, l'anatase se trouve sous la forme d'octaèdres Figure III-7. A partir de 500°C , l'anatase commence à se transformer en rutile, la transformation est complète à 900°C . De telles conditions thermiques sont utilisées par la suite pour obtenir les phases cristallines voulues, la disposition des octaèdres dans la maille de l'anatase est ainsi déformée. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile.

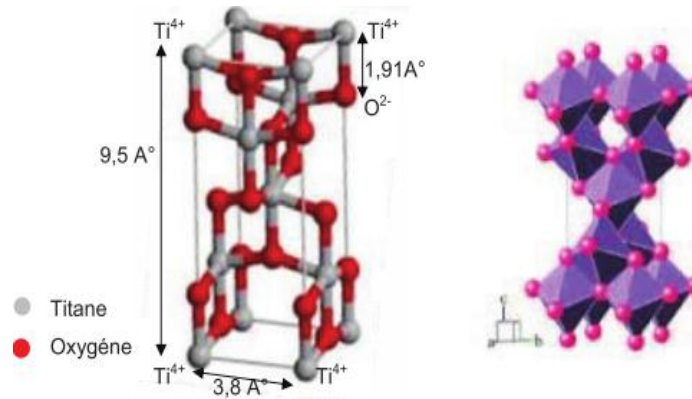


Figure III- 7: Structure cristallographique de l'anatase.

III-7-2. Effets relatifs à la surface

Concernant l'hydroxylation de la surface des oxydes en général et du TiO_2 en particulier, lorsqu'ils sont dans une solution aqueuse, les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociés ou moléculaires, sur la surface du semi-conducteur, [197].

Les groupes hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches à partir de la surface. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques du sein du liquide vers la surface du photo-catalyseur. Bien que les radicaux OH^\bullet soient formés sur la surface, ils pourraient, en solution aqueuse, se résorber et agir au sein de la solution (première couches de la solution), [198, 199]. Les caractéristiques des phases anatase et rutile sont données dans le Tableau III-3 [72].

Tableau III- 3: Caractéristique des phases anatase et rutile

Anatase	Rutile
Métastable thermodynamiquement	Stable thermodynamiquement
Faible énergie de surface (si nanocristallin)	Énergie de surface 15% supérieure à celle de l'anatase
Élaboré à basse température	Élaboré à haute température
Grande vitesse de nucléation	Transformation de l'anatase facile à $T > 600^\circ\text{C}$ et si anatase nano structuré
Nano structuré	Grains de taille moyenne supérieure à ceux de l'anatase
Grande surface spécifique	Surface spécifique plus faible

Porteurs de charge plus mobiles	Porteurs de charge moins mobiles (davantage de recombinaisons)
Largeur de la bande interdite, $E_g = 3,2 \text{ eV}$	$E_g = 3,0 \text{ eV}$
Photoconductivité élevée	Photoconductivité faible
Plus actif en photo-catalyse	Moins actif en photo-catalyse

III-7-3. Impureté dans les semi-conducteurs

Une concentration en impuretés bien maîtrisée dans la couche d'un semi-conducteur TiO_2 peut jouer un rôle très positif sur l'activité photo-catalytique, ainsi, S.F Park et collaborateurs, ont testé des cations à faible valence tels que Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} et à forte valence comme Mo^{5+} , Nb^{5+} , W^{6+} pour l'étude de la photo-activité du TiO_2 sur la dégradation du trichloréthylène. La dégradation est plus forte en présence des cations à forte valence et bien prononcée comparé aux cations à faible valence. Ceci peut être expliqué par la grande cristallinité des photo-catalyseurs dopés avec les cations à forte valence. Les cations à fortes valences favorisent le transport et la séparation des couples (e^-/h^+) [200].

III-7. Facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène

Les principaux facteurs influençant la photo-catalyse hétérogène sont:

- La concentration en catalyseur;
- La concentration initiale du polluant;
- Le pH;
- Le flux lumineux;
- La structure cristalline;
- La taille des particules;
- La composition aqueuse;
- L'oxygène dissous;
- La température;
- Le débit.

III-7-1. Influence de la concentration en catalyseur

La concentration optimale en catalyseur dépend des conditions expérimentales et de la géométrie du photo-réacteur. Herrmann [151] a reporté que la vitesse initiale de dégradation d'une grande variété de matières organiques, en utilisant un photo-réacteur statique ou

dynamique, est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur aux faibles valeurs puis devient indépendante de la concentration du catalyseur [TiO₂]. Un optimum est atteint correspondant à l'absorption complète des photons par le TiO₂. Aux valeurs élevées de concentration de catalyseur, la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît empêchant l'illumination de toutes les particules du photo-catalyseur et par conséquent affecte le rendement photo-catalytique de la réaction.

III-7-2. Influence de la concentration du polluant : modèle de Langmuir-Hinshelwood

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photo-catalytique [151]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant en fonction de la concentration à l'équilibre Figure III-8 [201]. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [202]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [203] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe;
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche);
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface;
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution;
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photo-catalytique V est proportionnelle au taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le polluant c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [204].

$$V = - \frac{dC}{dt} = K\Theta = K \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad \text{Eq. III-19}$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre C_e :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad \text{Eq. III-20}$$

Le taux de recouvrement s'écrit :

$$\theta = \frac{K.C_e}{1+K.C_e} = \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad \text{Eq. III-21}$$

L'expression de la vitesse s'écrit donc :

$$V = \frac{k.K.C_e}{1+K.C_e} \quad \text{Eq. III-22}$$

v : vitesse de la réaction (mol/L/min);

Θ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat;

k : constante cinétique de dégradation (mol/L/min);

K : constante d'adsorption du substrat (L/mol);

C_e : concentration à l'équilibre du polluant (mol/L).

Pour des faibles concentrations en polluants, KC_e devient négligeable devant 1 ($KC_e \ll 1$), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration en polluant, la réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation III-23

$$V = k'.C_e = k.K.C_e \quad \text{Eq. III-23}$$

Pour de grandes concentrations en polluants, $KC_e \gg 1$, la vitesse de réaction devient égale à k , elle est maximale et d'ordre zéro [151, 212].

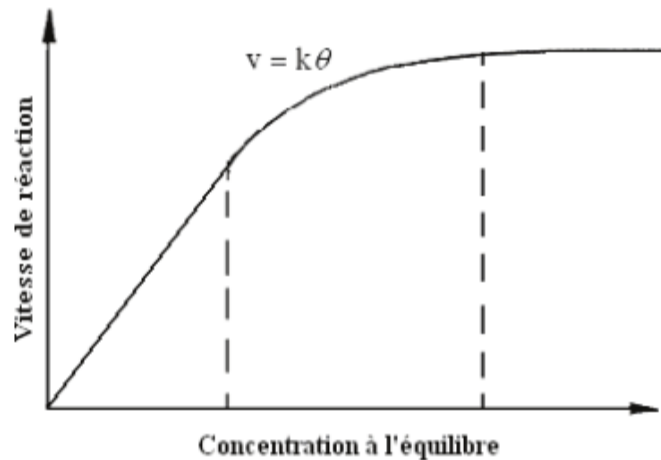
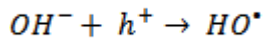


Figure III- 8: Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre

III-7-3. Influence du pH

Selon le pH de la solution la surface du catalyseur peut être chargée positivement, négativement ou neutre. En effet, Le pH, pour lequel la charge de surface d'un catalyseur est nulle, s'appelle « Point de zéro Charge » (pH_{PZC}) ou point isoélectrique (PIE). Pour TiO_2 Degussa P25 ce pH_{PZC} est compris approximativement entre 6 et 6,5. [206, 207]. En milieu aqueux et à pH acide, la surface de TiO_2 est chargée positivement ($TiOH_2^+$) ce qui favorise l'adsorption des anions par attraction électrostatique. Alors qu'en milieu basique, la surface est chargée négativement (TiO^-) et attire les cations. Lorsque le pH est proche du pH_{PZC} , TiO_2 possède autant de charge positive que négative et le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 est alors favorisé [208]. Herrmann et al.[209] ont indiqué qu'une élévation de pH au-dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux OH^\bullet



Eq. III-24

Cependant, suivant la nature du composé organique l'adsorption est défavorisé et l'efficacité photo-catalytique fortement diminuée. Guillard et al. [210] ont étudié l'effet du pH sur la dégradation photo-catalytique des différents colorants (rouge Congo, orange G (OG), bleue de méthylène (BM), etc.) en présence de TiO_2 . Ils ont trouvé une meilleure dégradation du BM à pH élevé, où il se présente sous sa forme cationique, ce qui favorise son adsorption sur la charge négative de TiO_2 . Contrairement, la charge négative de l'OG a empêché son adsorption à pH élevé. Norzita et al. [211] ont montré une meilleure oxydation photo-catalytique de l'éthanol à pH acide qu'à pH alcalin ou neutre.

Plusieurs auteurs ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photo-catalytique de divers composé azotés [212, 213, 214], des acides aminés [215] et aussi des bactéries (E.coli K12) [216].

III-7-4. Influence de la structure cristalline

Le rendement photo-catalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photo-catalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,02 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,22 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase.

Des travaux comparant l'activité photo-catalytique de l'anatase et du rutile ont montrés que la vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase [217] limitant ainsi la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. Ceci peut expliquer l'inefficacité photo-catalytique de la phase rutile par rapport à celle de l'anatase.

L'efficacité photo-catalytique de l'anatase est meilleurs que celle de la rutile, ceci peut être expliquée pour deux raisons majeures. L'anatase possède une meilleure adsorption vis-à-vis de l'oxygène que le rutile d'une part et une faible vitesse de recombinaison des paires électron-trou d'autre part [218].

Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photo-activité plus importante que chaque forme utilisée seule [219]. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée pour diminuer la recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) photo-générées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisée seule [220].

III-7-5. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photo-catalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [221]. Ismat et al. [222] ont étudié la photo-dégradation de 2-chlorophénol solutions sous irradiation UV en utilisant TiO_2 anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17, 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photo-réactivité de l'anatase de taille 17 nm.

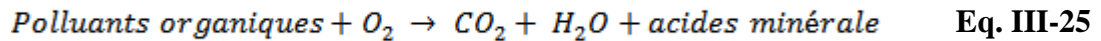
III-7-6. Influence de la composition aqueuse

L'efficacité du traitement photo-catalytique est idéale dans de l'eau déminéralisée car la présence de certains anions et cations comme SO_4^{2-} , HCO_3^- , Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} liés au particules de TiO_2 ou près de sa surface diminue l'adsorption des polluants et peut diminuer la dégradation des polluants [190]. Certains anions peuvent également piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates (HCO_3^-) réagissent avec les radicaux OH^\bullet et forment des radicaux carbonates ($CO_3^{\bullet-}$) moins actifs [223]. Dans le but de se rapprocher des conditions naturelles et environnementales, Rincon et al. [226] ont étudié l'effet de l'ajout des substances organiques et inorganiques à la suspension aqueuse d'*Escherichia coli*, sur l'inactivation photo-catalytique d'*E. coli* K12 en présence de TiO_2 .

Les auteurs ont trouvé que l'ajout de certains ions inorganiques (0,2 mmol/L) comme HCO_3^- , HPO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- et SO_4^{2-} retardait le taux d'inactivation par compétition d' E. coli aux radicaux oxydants avec ces anions, ou en bloquant les sites actifs sur le catalyseur TiO_2 .

III-7-7. Influence de l'oxygène dissous

La dégradation photo-catalytique des polluants organiques fait intervenir l'oxygène dissous dans l'effluent afin d'assurer la minéralisation complète des polluants :



L'oxygène intervient comme un accepteur d'électron, il limite ainsi la recombinaison des paires électrons/trous en formant $\text{O}^{\bullet-}_2$. Il augmente alors la cinétique de dégradation des polluants. L'eau peut s'oxygéner par simple agitation.

III-7-8. Influence de la température

L'augmentation de la constante de vitesse est très probablement due à la fréquence croissante des collisions entre les molécules en solution par l'effet thermique; l'énergie d'activation trouvée lors de la dégradation du 4-Nitrophenol ($E_a=17,42 \text{ KJ mol}^{-1}$) pour $288 \text{ K} < \text{température} < 323 \text{ K}$ est très petite comparée à celle des réactions thermique ordinaires [224]. Cependant, la plupart des réactions photo-catalytiques ne sont pas sensibles à de petites variations de température, [225]. D'autre part, ces énergies d'activation sont très proches de celle de la formation des radicaux hydroxyles, la photo-dégradation de ces matières organiques est régie par des réactions avec des radicaux hydroxyles. Ainsi très peu de cas (réaction photo-catalytiques) ont montré une dépendance à la température selon l'équation d'Arrhenius, [209, 226].

III-7-9. Influence de l'intensité lumineuse

L'irradiation lumineuse joue un rôle important dans les réactions photo-catalytiques et détermine le nombre des paires électrons trous (e^-/h^+) créés. En conséquence, l'augmentation de l'intensité lumineuse se traduirait par une augmentation de la vitesse de la réaction photo-catalytique. A faible intensité lumineuse, la vitesse d'oxydation du polluant est proportionnelle à l'intensité de la lumière, l'Équation III.26, tend à être du 1^{er} ordre (flux environ égal à 25 mW/cm^2). Les paires électron-trou sont consommées plus rapidement par des réactions chimiques que par des réactions de recombinaison. Pour un flux photonique

élevé, la probabilité de collision augmente entre les photons et les sites actifs sur la surface du photo-catalyseur, ce qui améliore la vitesse de réaction photo-catalytique, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse, [227]. Ceci s'explique par une augmentation de la recombinaison de la paire (e^-/h^+) au sein des particules du catalyseur. Notons ici que l'augmentation des processus de recombinaison est dominante par rapport aux processus de transfert de charges, [228, 229].

En résumé, la vitesse de réaction est décrite par une relation non linéaire de la forme suivante (Équation III.26),

$$r = K.I^n \quad \text{Eq. III-26}$$

Où n varie de 0,5 à 1. A faible intensité, n est égal à 1, alors qu'à flux photonique élevé, n tend vers la valeur de 0,5, [230, 231], Ceci est dû à l'augmentation de la recombinaison e^-/h^+ pour de fortes intensités lumineuses, [208]. En outre, à de hauts niveaux du flux photonique, la collision entre les photons et les sites actifs approche de sa limite, et une nouvelle augmentation du flux photonique n'aura pas d'effet sur la vitesse de réaction. La vitesse dépendra donc seulement du transfert de masse. La figure III-9 [151] illustre l'influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique.

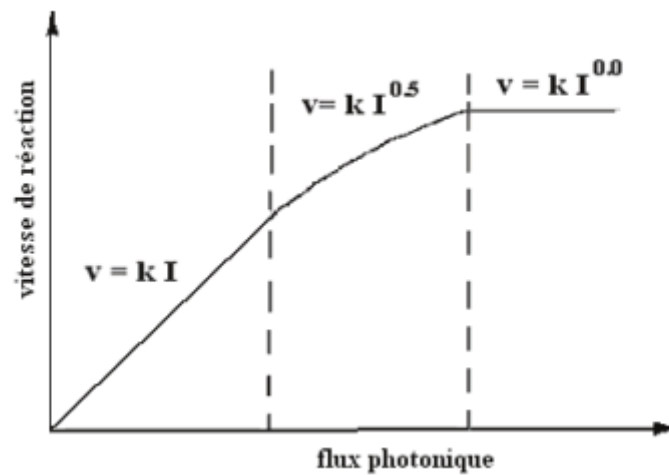


Figure III- 9: Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photo-catalytique.

III-8. Avantages de la photo-catalyse

La photo-catalyse présente plusieurs avantages parmi lesquelles on peut citer:

- C'est une technologie destructive et non sélective;

- Minéralisation totale possible: formation de H₂O et CO₂ et autres espèces;
- Elle fonctionne à température et pression ambiante;
- Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché;
- Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants;
- Elle nécessite une faible consommation d'énergie.

III-9. Conclusion

La photo-catalyse est une voie émergente pour résoudre les problèmes de pollution des milieux aquifères, car pouvant oxyder la matière organique en produits élémentaires et moins toxiques. C'est un processus de purification combinant à la fois la catalyse hétérogène et les technologies visible ou solaires. Elle offre le grand avantage par rapport à d'autres techniques d'oxydation avancé.

L'oxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photo-catalyse hétérogène, il présente une excellente performance photo-catalytiques grâce à de très bonnes propriétés d'absorption des photons et d'adsorption des réactifs, il a cependant l'inconvénient de n'absorber que dans l'UV, à des longueurs d'onde inférieures à 380 nm (sa largeur de bande interdite est de 3,2 eV). Cette gamme de longueur d'onde ne représente qu'environ 3 à 5% du spectre solaire et il possède donc une activité photo-catalytique faible voire nulle dans le visible.

Les recherches actuelles dans la photo-catalyse sont axées sur l'extension du spectre d'absorption de TiO₂ dans le domaine du visible. Des centaines de travaux portent sur la modification de ce semi-conducteur pour un déplacement vers le visible (Redshift) ont été publiés.

Les différentes stratégies de modification de TiO₂ pour élargir sa gamme spectrale vers le visible sont décrites dans le chapitre suivant.

Chapitre IV: Aperçu bibliographique sur l'extension spectrale de TiO₂ vers le visible

IV-1. Introduction

Une grande partie des recherches en photo-catalyse porte sur la mise au point de système capables de fonctionner sous irradiation avec la lumière visible ou solaire. Plus largement les recherches actuelles visent à améliorer le photo-catalyseur afin d'augmenter [232]:

- a- La stabilité du semi-conducteur sous irradiation;
- b- L'efficacité du procédé;
- c- La sélectivité du produit.

Le dioxyde de titane possède de très bonnes propriétés semi-conductrices, ce qui a engendré un engouement important de la part des scientifiques pour des applications en photo-catalyse, s'inscrivant dans des thématiques environnementales de dépollution de différents effluents gazeux et liquides [233]. Parmi les polymorphes du TiO₂, l'anatase est la phase la plus photo-active [234, 235, 236]. Toutefois, cette activité se résume à l'utilisation des rayonnements ultra-violet, qui représentent 3 à 5% de la lumière solaire atteignant la terre (Figure IV-1) [237, 238]. Actuellement, la lumière ultraviolette dans les procédés photo-catalytiques est générée à partir de l'énergie électrique avec une efficacité de conversion généralement inférieure à 20% [239]. En outre, nous utilisons l'électricité générée par l'énergie de cette lumière pour la dégradation des polluants. L'utilisation efficace des photons dans l'ultra-violet n'excède pas les 5% [240, 241, 242, 243].

Par conséquent, moins de 1% de l'énergie électrique est utilisée dans un système photo-catalytique avec les UV. D'un point de vue énergétique ces rayonnements ne sont pas rentables et par souci d'économie ils doivent être remplacés par une énergie écologique, abondante, et gratuite, qui est l'énergie solaire (visible), qui reste la seule alternative pour rentabiliser le procédé photo-catalytique; pour atteindre cet objectif une nouvelle génération de photo-catalyseurs actifs dans le visible s'impose.

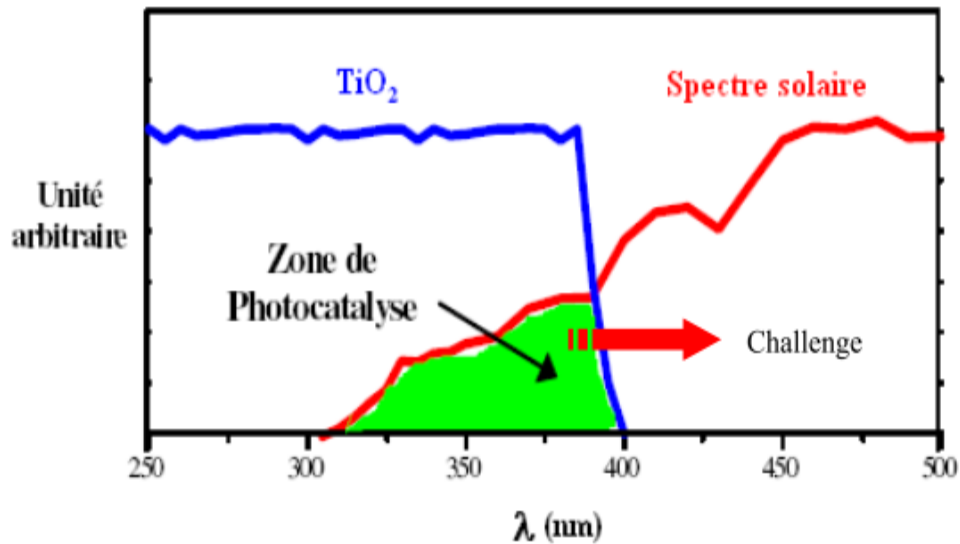


Figure IV- 1: Comparaison du spectre solaire avec le spectre d'absorption du TiO₂

C'est au début des années 80 que la deuxième génération de photo-catalyseur actif à la fois dans l'UV (290-380 nm) et dans le visible (380-700 nm) commence à voir le jour, cela est possible grâce à l'effet du dopage qui déplace l'absorption du TiO₂ vers les grandes longueurs d'ondes « Redshift » (figure IV-1), en introduisant des impuretés et des défauts dans la structure électronique dans la bande interdite, la nature de ces impuretés est primordiale. Les travaux d'Asahi et al. [244] en 2001, montrent la possibilité de réaliser cet objectif en effectuant un dopage anionique du TiO₂.

Le développement de nouveaux photo-catalyseurs à base de TiO₂, qui absorbent dans un domaine plus large dans le spectre solaire ou dans le visible (à une longueur d'onde supérieure à 380 nm) serait d'une grande importance pratique. Ainsi des photo-catalyseurs dopés par des ions métalliques, [245; 246] ou des espèces non métalliques comme l'azote, carbone, sulfure, bore, phosphore, fluor, iode, [244; 247; 248; 249; 250; 251; 252; 253; 254], ont été développés.

IV-2. Rappel sur les matériaux semi-conducteurs

Les matériaux semi-conducteurs font parties de notre vie quotidienne et leur apport est d'une grande importance. De nos jours, les problèmes environnementaux à savoir le réchauffement climatique, la pollution atmosphérique, la pollution de l'eau peuvent trouver une de leur solution par le biais des semi-conducteurs: les cellules photovoltaïques pour une énergie propre, les couches photo-catalytiques pour traiter l'air et les eaux ou réduire la pollution dans les eaux industrielles et estuaires dont l'impact environnemental est sans

précédent. Un semi-conducteur absorbe une radiation de longueur d'onde λ (nm) donnée par la relation IV.1 [255]:

$$\lambda(nm) = \frac{1240}{E_g (eV)} \quad \text{Eq. IV-1}$$

Où E_g est l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. La lumière absorbée suit la loi d'extinction suivante [243]:

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

Où I est l'intensité absorbée, I_0 l'intensité de la lumière incidente, α est le coefficient d'extinction et l la longueur de la zone traversée par la lumière.

Selon Herrmann [256], un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad \text{Eq. IV-3}$$

Avec ;

σ_0 : facteur pré exponentiel (S.m)

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ/mol)

Il en résulte que ses propriétés électriques le situent à la limite entre isolant et conducteur.

On considère les matériaux semi-conducteurs comme des conducteurs d'électrons dont la valeur de résistivité électrique à température ambiante est de l'ordre de 10^{-2} à $10^9 \Omega \cdot \text{cm}$. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$) [257]. La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situés sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure IV- 2, à gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction [258] (Figure IV-2, à droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques.

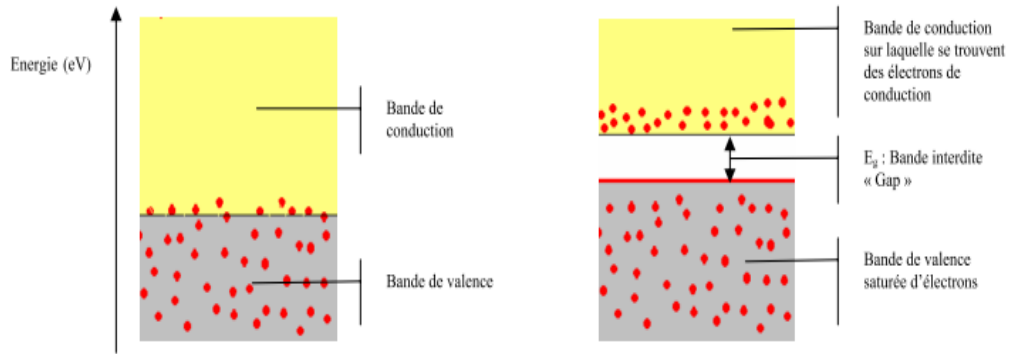


Figure IV- 2: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ».

Isolants et semi-conducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure IV-3) [258]. Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée.

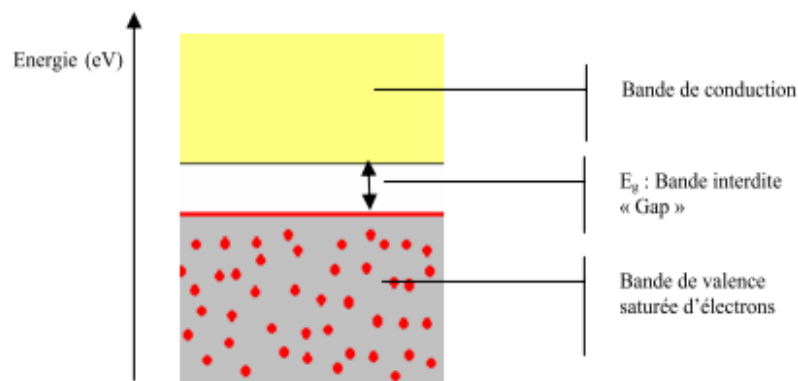


Figure IV- 3: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semi-conducteur.

Un semi-conducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La

place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou.

C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semi-conducteur pourra absorber: il faut avoir $h\nu \geq E_g$, ce qui implique que la longueur d'onde λ doit satisfaire la relation $\lambda \leq hc/E_g$ (h étant la constante de Planck).

Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semi-conducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante aux alentours de zéro absolu. En effet, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semi-conducteur serait isolant s'il subit un refroidissement au zéro absolu. Les propriétés caractéristiques des semi-conducteurs sont liées aux effets thermiques, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [257].

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

En raison de leur résistance à la photo-corrosion, les oxydes métalliques possédant une structure électronique à bande interdite (semi-conducteurs), ont trouvés de nombreuses applications en photo-catalyse.

Plusieurs critères président aux choix d'un photo-catalyseur, en particulier sa stabilité et sa non toxicité. En fonction des applications recherchées la gamme de la longueur d'onde d'irradiation a son importance. Mais la corrosion reste le principal inconvénient à éviter.

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour les propriétés photo-catalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans la figure IV-4 [259, 260, 261], avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (BV), bande de conduction (BC), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur

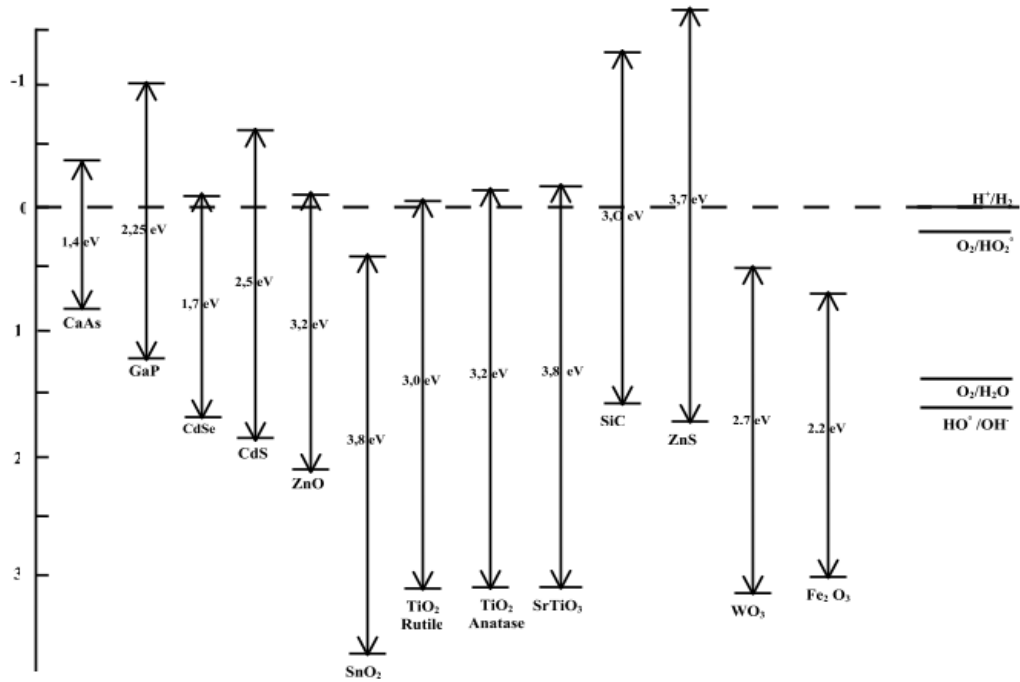


Figure IV- 4: Energies entre les bandes de conduction et de valence de quelques semi-conducteurs.

Les photo-catalyseurs les plus étudiés sont le dioxyde de titane (TiO₂), l'oxyde de zinc (ZnO) et le sulfure de cadmium (CdS). Le TiO₂ reste néanmoins le plus actif avec l'oxyde de cérium [262]. Cependant, ce dernier pourrait être toxique car il traverse la paroi intestinale contrairement au TiO₂. D'autres oxydes ont été étudiés mais se sont révélés être moins actifs: In₂O₃ [263], SrTiO₃ [264], SnO₂ et WO₃ [263].

L'hématite (α -Fe₂O₃) est un photo-catalyseur intéressant puisqu'il absorbe dans le visible (λ_{\max} =560 nm), il est cependant moins efficace que ZnO et TiO₂ car il se corrode facilement [265].

CdS a été étudié en raison de sa bonne réponse spectrale dans le domaine du visible. Mais comme ZnO il subit une photo-corrosion induite par auto-oxydation [266], suivant la réaction IV-5 et IV-6.



Ces réactions diminuent la photo-activité car le photo-catalyseur s'oxyde et de plus il y a libération dans la solution des ions toxiques comme Cd²⁺.

L'oxyde de titane (TiO₂) reste toujours le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse, car il possède une grande stabilité chimique et photo-électrochimique, une faible toxicité et une réactivité appréciable. Il a fait l'objet de nombreuses recherches pour diverses applications. Pour la propriété autonettoyante et la purification de l'air, le TiO₂ est incorporé dans le matériau servant de construction de murs. Les parpaings ou les briques contenant du TiO₂ dans la partie supérieure ont été utilisés pour construire la cathédrale « Misericordia » de Rome en Italie et « l'Ecole de Musique » de Chambéry en France [267]. Cependant, il présente deux problèmes majeurs:

- Sa bande interdite relativement grande ($\approx 3,2$ eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire (visible) ou l'émission maximale se situe à 1,6 eV;
- Un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron-trou).

A cet effet plusieurs travaux ont été effectués pour modifier la structure et les propriétés physico-chimiques de l'oxyde de titane pour obtenir un nouveau photo-catalyseur actif sous la lumière visible.

IV-4. Activation de TiO₂ dans le visible

De nombreuses recherches porte sur l'élaboration d'un nouveau photo-catalyseur à base de TiO₂ active sous la lumière visible et rentabiliser le procédé photo-catalytique. Trois stratégies de modification des propriétés physiques (bande interdite, transfert de charges) de TiO₂ sont à notre avis très prometteuses, elles concernent:

- 1- La synthèse de TiO₂ possédant des tailles de cristallites inférieures à 30 nm;
- 2- Le dopage de TiO₂ par des métaux ou non métaux;
- 3- La sensibilisation de TiO₂ par des colorants ou par la formation de jonction.

Dans le premier cas, le but est de réduire la distance parcourue par les charges avant de se recombinaison. Dans le deuxième cas le but est d'introduire des défauts dans le réseau de TiO₂ pour améliorer la séparation des charges. Dans le troisième cas il s'agit d'étendre le spectre d'absorption de TiO₂ dans le domaine de la lumière visible afin d'obtenir une meilleure exploitation du rayonnement solaire.

IV-4-1. Modification surfacique de TiO₂

Les modifications de surface avec les métaux nobles et certains métaux de transition permettent une bonne séparation entre les deux charges (la formation et la non-recombinaison de la paire e^-/h^+) et donc une augmentation de l'activité de TiO₂ [268]. Ibhaddon et al. [269] reportèrent que les modifications de surfaces de semi-conducteurs photo-catalytiques sont bénéfiques car elles limitent le phénomène de recombinaison et en conséquence augmentent l'activité photo-catalytique du TiO₂. Les métaux affectent l'état surfacique de TiO₂ en se constituant comme une barrière qui joue le rôle de piège d'électrons photo-générés libérant ainsi les trous pour les processus de photo-oxydation.

La modification de surface avec l'argent est intéressante pour trois raisons particulières:

-L'énergie de la bande interdite d'oxyde d'argent étant plus petite que celle du TiO₂, les électrons sont facilement transférés du TiO₂ vers l'oxyde d'argent car il en résulte des sous bandes de plus faible niveau d'énergie entre les particules d'argent entourant celles de TiO₂. Les électrons sont séparés des trous photo-générés par un champ électrique laissant donc les trous libres pour réagir avec les espèces comme OH⁻ et H₂O donnant lieu à des radicaux OH[•] qui oxydent les substances organiques.

-Les nanoparticules de Ag sont susceptibles par une résonance plasmique d'induire une augmentation locale de champ électrique qui permettrait la production de paires électron-trou [270].

-Les particules d'argent peuvent augmenter le rendement quantique en transférant de façon plus efficace les électrons aux molécules d'oxygène. Les molécules d'oxygène vont être ainsi transformées en radicaux superoxyde O₂^{•-}. Ces radicaux vont subir des réactions pour donner des radicaux hydroxyles via la formation de peroxyde d'hydrogène. En effet Li et al. [269] montrent que les particules d'argent déposées à la surface du dioxyde de titane constituaient des sites où les électrons s'accumulent. La modification avec de l'argent peut se faire par des méthodes de précipitation, d'imprégnation de la couche du photo-catalyseur dans une suspension colloïdale d'Ag ou par la méthode de photo-réduction sous irradiation ultraviolette.

Hu et al [271] étudièrent les performances du système Ag/TiO₂ par rapport au cas du TiO₂ seul.

L'un des métaux les plus utilisés pour la modification surfacique de TiO₂ est le platine. C'est un métal noble de grande activité catalytique. Il a été démontré que la surface de TiO₂ favorise la formation de liaisons Ti-O-Pt conduisant à une forte absorption de la lumière visible [272]. L'effet de la modification avec du platine sur l'absorption de la lumière visible a été étudié par plusieurs chercheurs. Li et Li [273] montrent que l'incorporation des nanoparticules de platine (0,75% en poids) augmente l'activité photo-catalytique du TiO₂ vis-à-vis de la photo-dégradation du méthyle orange et du bleu de méthylène et de plus cette modification augmente l'absorbance de TiO₂ dans le visible. Il se crée une barrière de Schottky entre les nanoparticules de Pt et de TiO₂ permettant ainsi des nanoparticules de Pt de transférer plus efficacement ces électrons photo-générés à leurs accepteurs en l'occurrence l'oxygène.

L'or est aussi souvent décrit comme le métal intéressant pour promouvoir l'activité de TiO₂ en milieu basique ou en milieu acide. Zhao et al. [274] ont observé une réponse sous lumière visible et sa diminution sous irradiations UV par apparition d'un photo-courant lorsque le TiO₂ est modifié avec les nanoparticules d'or. Kamat [267] a publié une revue sur le comportement de films nano-structurés d'anatase modifié avec les nanoparticules d'or en solution colloïdale. Ces électrodes montrent une bonne réponse photo-catalytique avec l'électrolyte NaOH désoxygéné. Baek et al. [275] constatèrent un taux de photo-décomposition de l'eau de 40 et 20% en présence de TiO₂ modifié avec de l'Or et en présence de TiO₂ respectivement. D'autres auteurs reportèrent aussi que la modification de la surface de TiO₂ par de l'Or augmente l'absorption des radiations visibles [276, 277].

Le nickel est l'un des métaux très utilisés dans la catalyse car ayant une bonne activité catalytique et peu coûteux par rapport au Pt. En photo-catalyse, des essais de modifications avec le Ni ont montré aussi des résultats concluants. Ce métal peut être déposé sur une matrice de TiO₂ à partir des précurseurs comme NiSO₄ et NiCl₂ qui sont réduits par un champ électrique (méthode d'électrodéposition: $Ni^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni$).

La modification du photo-catalyseur se traduit par des effets bénéfiques dus à la séparation des électrons et des trous (barrière de Schottky) ou au transfert des électrons à leurs accepteurs.

L'un des avantages de la modification est donc d'empêcher les recombinaisons. Les particules ou ions métalliques constituent des pièges pour les électrons ou les trous [278] selon le mécanisme suivant:



D'autres métaux de transition ont été utilisés pour la modification de TiO₂, tels le chrome [279], le fer III [278] et le cadmium Cd [280]. Les lanthanides (La, Eu, Pr, Nd, Em) sont souvent aussi utilisés comme dopants du dioxyde de titane car ils sont susceptibles d'accroître la surface active du photo-catalyseur (en diminuant la taille des cristallites) et permettant aussi une bonne adsorption des composés organiques. Cette dernière propriété permet aux ions lanthanides de former plus facilement des complexes avec des composés organiques (bases de Lewis) via leurs orbitales f. D'autre part la présence de ces ions crée des défauts de Ti³⁺ dans le TiO₂ et cela limite la recombinaison des paires électron-trou [281].

IV-4-2. Sensibilisation par des colorants

Cette méthode est basée sur l'adsorption de colorants à la surface du TiO₂. D'après le mécanisme largement accepté (Figure IV-5) [282], l'absorption de la lumière visible se fait par l'intermédiaire du colorant, et conduit à son état excité. Le transfert d'électron du colorant excité vers la bande de conduction du TiO₂ permet de réduire l'oxygène pour former O₂⁻ ainsi que d'autres espèces réactives oxygénées. Dans ces conditions, le photo-sensibilisateur permet d'activer le TiO₂ mais il peut également être décomposé par le processus photocatalytique en présence d'oxygène / d'eau.

Ainsi des photo-sensibilisateurs tels que la rhodamine-B, la sulfo rhodamine-B, et le bleu de méthylène peuvent se dégrader à la surface du TiO₂ sous irradiation visible [282, 283]. Ils peuvent aussi sensibiliser le TiO₂ pour dégrader d'autres polluants non colorés: par exemple le TiO₂ sensibilisé par une phthalocyanine d'aluminium est un bon photocatalyseur pour la dégradation du 4 chlorophénol dans l'eau [284].

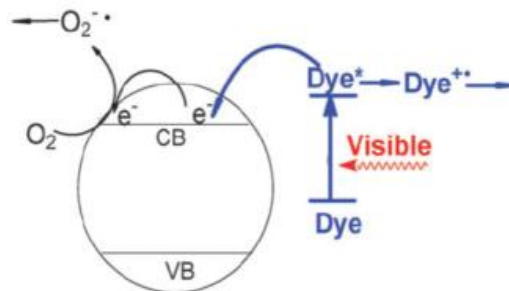


Figure IV- 5: Mécanisme de décomposition des polluants organiques en présence de photo-sensibilisateurs

IV-4-3. Dopage de TiO₂

IV-4-3-1 Dopage par les métaux nobles

Une autre approche pour augmenter la durée de vie des paires électrons/trous est le dépôt de métaux nobles tels que Ag [285, 286], Au, Pt [287], Rh [288], Pd [289] sous forme de particules adsorbées à la surface. Sous irradiation UV, les dépôts métalliques servent de piègeurs passifs d'électrons limitant la recombinaison. Les métaux nobles constituent ainsi des pièges à électrons assez efficaces, permettant le transfert ultérieur de ces électrons à des accepteurs comme O₂ selon les réactions redox usuelles (figure IV-6) [290]. Par exemple, Anpo et Takeuchi ont constaté que dans le cas dans du TiO₂ non dopé, le signal de résonance paramagnétique électronique des cations de Ti augmentait en fonction du temps d'irradiation UV, alors que celui-ci restait stable dans le temps dans le cas des matériaux platinisés par photo déposition [291]. Ils ont ainsi mis en évidence l'existence d'un transfert rapide des électrons de la bande de conduction du TiO₂ aux particules de Pt déposés à la surface, lors de la création des paires électrons-trous. Cette séparation rapide des charges permet de diminuer le taux de recombinaison, ce qui se traduit par une augmentation des performances photocatalytiques de ces matériaux.

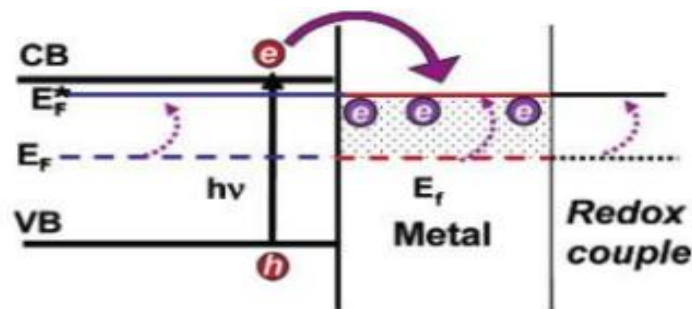


Figure IV- 6: Mécanisme réactionnel sous irradiation UV: montrant le transfert des électrons de la bande de conduction du TiO₂ vers le métal (Au)

Sous irradiation visible, les nanoparticules de certains métaux nobles comme Ag [292, 293], Au [294, 295, 291] et, dans une moindre mesure, Pt [296] génèrent une résonance plasmonique de surface: oscillations collectives et en phase des électrons libres de la bande de conduction lors de l'absorption d'une onde électromagnétique. Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence des oscillations, il se produit un phénomène appelé résonance plasmonique de surface. Lors du couplage de ces nanoparticules métalliques à la

surface du TiO₂, les nanoparticules absorbent la lumière visible et les paires électrons/tous photo-générées sont efficacement séparées à l'interface métal semi-conducteur. Les électrons peuvent être transférés vers la bande de conduction du TiO₂ et ainsi augmenter l'activité photocatalytique dans le visible. Cet effet plasmonique de surface dépend fortement de la taille des nanoparticules de métal (3-4 nm). Une étude récente sur Pt⁰ TiO₂ a montré que l'activité photocatalytique dans le visible dépend de la hauteur de la barrière de Schottky entre le TiO₂ et le Pt métallique [296] (différence entre les niveaux de Fermi de la bande de conduction du TiO₂ et du Pt [297, 291]). Shiraishi et al ont proposé que la hauteur de cette barrière dépende de la quantité de métal déposée et de la taille de particules de Pt (figure IV-7) [296].

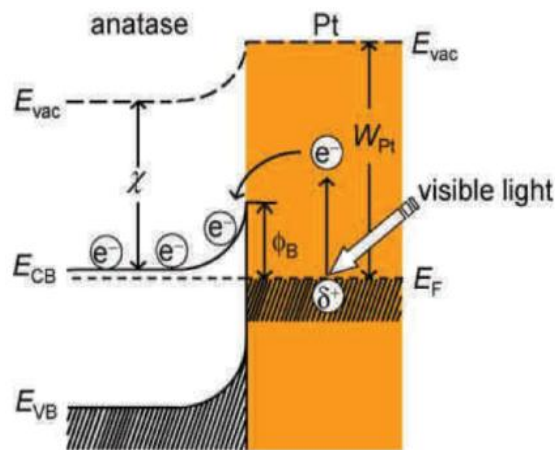


Figure IV- 7: Mécanisme réactionnel sous irradiation visible: montrant le transfert des électrons du Pt à la bande de conduction du TiO₂; Φ_B représente la barrière de Schottky

IV-4-3-2. Semi-conducteur composites

Il s'agit de photo-catalyseurs préparés par couplage de deux semi-conducteurs, dans le but d'augmenter la séparation de charges, d'augmenter la durée de vie des charges créées, et d'élargir la gamme de longueur d'onde d'irradiation. Deux cas différents peuvent être distingués :

- Seul un semi-conducteur (SC1) absorbe les photons, le second (SC2) n'est pas activé ;
- Les deux semi-conducteurs sont photoactivés.

Dans le premier cas (figure IV-8-a) [298], l'énergie d'excitation apportée par les photons est trop faible pour exciter directement SC2, mais par contre est suffisante pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence de SC1 à sa bande de conduction ($E_{BC1} > E_{BC2}$).

Le trou ainsi formé reste dans la particule SC1, alors que l'électron est transféré dans la bande de conduction du SC2.

Dans le second cas, sur les deux particules de semi-conducteur (figure IV-8-b) [298], il y a création de charges. Par la suite, l'électron sur la bande de conduction de SC1 est transféré dans la bande de conduction de SC2 et le trou positif formé dans la particule de SC2, va lui, être transféré dans la bande de valence de SC1.

Ces transferts augmentent la séparation de charges et donc limitent les recombinaisons. Les électrons et les trous, séparés, peuvent réagir chacun de leur côté avec des substances adsorbées.

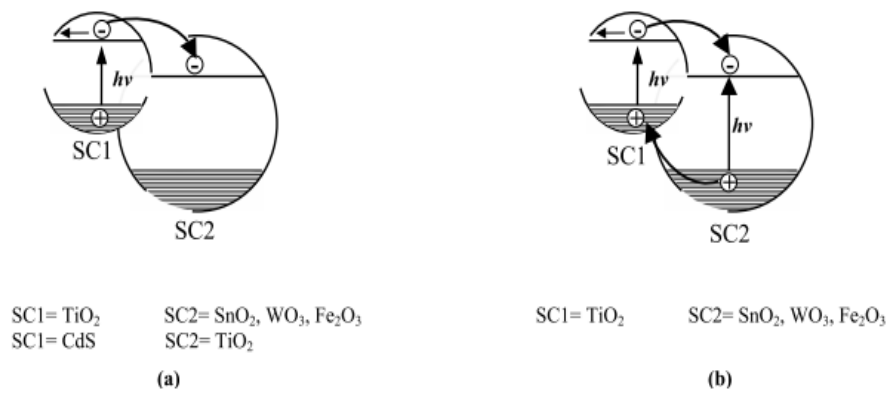


Figure IV- 8: Fonctionnement d'un semi-conducteur composite.

Les propriétés photo-catalytique des systèmes couplés restent largement inexploitées bien que les semi-conducteurs composites TiO₂-WO₃ [298, 299], TiO₂-Fe₂O₃ [300], TiO₂-Zn [298,301], TiO₂-SnO₂ [298, 302], Cu₂O/TiO₂ [303, 304] et plus récemment ZnMn₂O₄/TiO₂, Cu₂O/TiO₂, BiO₃/TiO₂ [304] aient été étudiés.

IV-4-3-3. Dopage cationique: par les métaux de transition

Le dopage avec les métaux de transition est l'une des plus importantes approches [305, 306] ; plusieurs travaux ont été réalisés sur différents métaux: Fer (III) [307, 308], Zirconium [309], Cérium [310], Manganèse, Chrome et Cobalt [311], Tungstène [312], Argent [313]. Ce type de dopage a montré à la fois des effets positifs et négatifs ; plusieurs auteurs rapportent que ce type de dopage cationique diminue le seuil énergétique du TiO₂ en réduisant la largeur de sa bande interdite [314], en créant soit un état électronique au-dessous de la bande de conduction (chemin b), soit au-dessus de la bande de valence (chemin c) comme le montre la figure IV-9 [315].

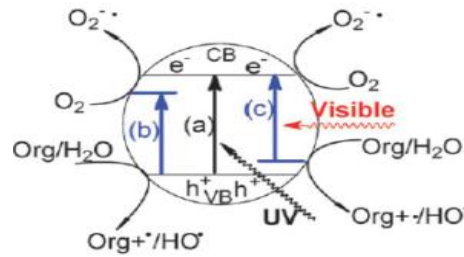


Figure IV- 9: Mécanisme de décomposition des polluants organiques a)- en présence de TiO₂ pure b)- présence de dopant qui diminue le band gap en créant un état électronique au-dessous la bande conduction du TiO₂ c)- au-dessus la bande de valence

Mais la majorité des travaux adhèrent avec le fait que ce dopage, augmente la recombinaison des charges (électrons et trous) [316]. Plusieurs paramètres peuvent influencer l'activité photo-catalytique du TiO₂ dopé par des cations: d'une part, des paramètres liés au dopant à savoir: sa nature, sa configuration électronique et son niveau d'énergie et d'autre part, des paramètres externes tels que la concentration du dopant, la méthode de dopage, la nature du polluant.

IV-4-3-4. Dopage anionique avec les non métaux

C'est au début des années 1990 que le premier rapport sur le dopage anionique a été réalisé par Sato et al. [317] en utilisant de l'azote. Il a fallu attendre les travaux d'Asahi et al. en 2001 [241], qui a rapporté l'activité photo-catalytique dans le visible suite au dopage à l'azote ; cette étude a stimulé la recherche afin de produire une seconde génération de TiO₂, qui soit à la fois active dans l'UV, et encore plus dans la région du visible; l'engouement des scientifiques pour ce challenge se traduit par le nombre de publications croissant sur ce type de dopage, comme le montre la figure IV-10 [318].

Les chercheurs en photo-catalyse hétérogène considèrent que le dopage anionique est une prélude à une nouvelle génération de nanomatériaux photo-catalytiques actifs sous rayonnement visible. L'activité photo-catalytique dans le visible a été notée dans plusieurs études portant sur le dopage anionique du TiO₂: Azote N-TiO₂ [319-324], carbone C-TiO₂ [317, 325-328], soufre S-TiO₂ [329-331], fluor [332], et du chlore [333].

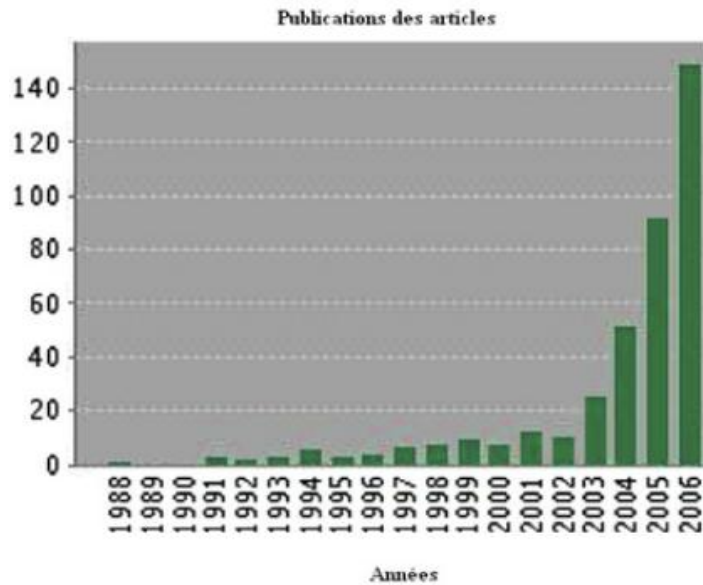


Figure IV- 10: Nombre d'articles publiés sur X- TiO₂ dopé (X = N, C, S, F).

a) Dopage par l'azote

Les travaux d'Asahi et al. en 2001 [244] ont donné un engouement sur la recherche de l'incorporation de l'azote dans la matrice de TiO₂. La formule TiO_{2-a}N_b représente la formule du complexe résultant du dopage avec l'azote pour lequel a et b sont reliés par un facteur de 1, 3/2, 2. Asahi et al. [244] ont montré que l'insertion des atomes d'azote de façon à avoir la stœchiométrie TiO_{2-2x}N_x avec x = 0,0075 permettait un déplacement d'absorption dans le visible jusqu'à λ = 500 nm. Pingxiao et al. [280] ont montré aussi que le dopage avec de l'azote peut déplacer la bande d'absorption de la zone UV vers le visible. L'insertion de l'azote dans le TiO₂ dépend de la méthode de dopage. Les différentes méthodes de synthèse les plus utilisées sont:

- La méthode sol gel en utilisant comme précurseur N₂, HNO₃, NH₄Cl, NH₄NO₃, N₂H₄ [334], NH₃, NH₄OH [335];
- l'introduction d'un composé organique riche en azote comme hexa-méthylène-tétramine suivi d'une calcination à haute température [336];
- synthèse chimique à partir des précurseurs de TiO₂ et d'azote en même temps;
- l'oxydation du nitrure de titane;
- la méthode physique: pulvérisation cathodique magnétron à partir d'un plasma constitué d'O₂, N₂ et Ar.

Suivant la méthode de dopage et la source en azote, on a soit la substitution soit l'insertion dans les lacunes d'oxygène (position interstitielle). L'une des théories expliquant le déplacement de l'absorbance dans le visible est le mixage des orbitales 2p de l'azote et 2p de

l'oxygène conduisant à un rétrécissement de la bande interdite de TiO₂ [244]. Cette théorie correspond au cas de la substitution des atomes d'oxygène par les atomes d'azote. L'autre explication correspondant au dopage interstitiel suggère que les orbitales 2p de l'azote se localisent dans la bande gap de TiO₂ juste au-dessus de la bande de valence favorisant ainsi la formation des lacunes en O₂.

Xu et al. [335], par la méthode des approximations de densités locales (LDA) ont montré qu'il n'y a pas de rétrécissement de la bande interdite mais plutôt l'absorption de la lumière visible est due au fait que les atomes d'azote créent une sous bande dans la bande interdite de TiO₂. Serpone et al. [237] argumentent qu'il ne s'agit pas d'un rétrécissement de la bande interdite, mais ce sont les vacances en oxygène qui induisent l'absorbance du rayonnement visible, suite hypothèse [337].

Dans le cas de la substitution, l'atome d'azote est relié avec trois atomes de titane et remplace ainsi un atome d'oxygène dans le TiO₂. L'état d'oxydation est négatif pour un tel atome d'azote. Dans le cas du dopage interstitiel, l'atome d'azote est relié avec deux atomes de titane et un atome d'oxygène. Il a un état d'oxydation positif car forme une liaison π avec un autre atome de titane. En atmosphère pauvre en oxygène, la substitution d'un atome d'oxygène par un atome d'azote stabilise le système alors qu'en condition riche en oxygène c'est l'occupation interstitielle qui donne un composé stable [335].

Le dioxyde de titane dopé à l'azote a fait l'objet de nombreuses études en photo-électrochimie. Particulièrement la spectroscopie d'action ou la détermination du rapport entre le nombre d'électrons générés et le nombre de photons incidents arrivant sur le matériau, l'IPCE (the incident photon-to-current efficiency) est l'une des techniques utilisées pour la détermination de l'influence sur l'absorption du matériau après dopage. Dans le cas du TiO₂ dopé avec de l'azote, le courant d'oxydation ou anodique apparaît jusqu'à environ 700 nm alors qu'il disparaît déjà à 400 nm pour le TiO₂ non dopé selon Beranek et Kisch [338]. Ce courant d'oxydation augmente significativement en présence de molécules organiques ou d'un réducteur dans la solution électrolytique en contact avec le matériau photo-catalyseur.

Dans la même optique d'augmentation de l'absorbance dans le visible et accroître l'activité de TiO₂ vis-à-vis de la photo-dégradation de molécules organiques dans les eaux, le dopage avec le carbone, le phosphore, le soufre s'avère aussi intéressant.

b). Dopage par le soufre

La synthèse du dioxyde de titane dopé au soufre est réalisée à haute température par oxydation de TiS₂ à l'air (300-600° C pendant 6h) [331]. Dans ce cas, le soufre se trouve sous sa forme anionique S²⁻ et remplace les atomes d'oxygène dans la structure cristalline du TiO₂. La forme anionique du soufre entraîne une grande distorsion du réseau cristallin à cause de la grande valeur de son rayon ionique. Une absorption du matériau dopé par le soufre dans le domaine du visible a été observée et une activité photo-catalytique accrue dans la dégradation du bleu de méthylène a été mesurée [330].

Une méthode a été développée pour la synthèse de photo-catalyseurs à base de TiO₂ dopé par le soufre par la méthode hydrothermale. Le photo-catalyseur ainsi dopé avec un taux de 3,8 % en soufre permet une photo-dégradation efficace du 4-chlorophénol sous irradiation visible [339]. Dans cette synthèse, la thio-urée est utilisée comme source de soufre pour doper le TiO₂. Le soufre sous sa forme cationique S⁴⁺ remplace alors le titane dans la structure cristalline du dioxyde de titane. La dégradation du bleu de méthylène et du 2-propanol sous irradiation par lumière visible est efficace pour des poudres dopées à 1.1%. Dans la même gamme spectrale, une haute activité bactéricide a été également photo-induite pour une poudre dopée à 1,96% [340, 341, 342, 343].

L'état d'oxydation du soufre dans le dioxyde de titane semble fortement dépendre de la préparation du photo-catalyseur. Dans tous les cas, la densité optique et l'activité photo-catalytique augmentent avec le taux de soufre incorporé.

c). Dopage par le carbone

Le dopage de TiO₂ par le carbone est réalisable par pyrolyse en présence de produits de combustion (CO₂ et vapeurs de H₂O) ou encore par oxydation thermique de films de TiC.

Le dopage par le carbone permet un déplacement du spectre d'absorption vers le visible. Pour un dopage à 5%, la largeur de la bande interdite se situe entre 2,32 et 2,35 eV au lieu de 3 eV pour la forme rutile et 2,82 eV au lieu de 3,2 eV pour la forme anatase [344, 345]. A une concentration de 3%, une réduction de la bande interdite de 0,14 eV a été observée [346]. Dans ces travaux, la minéralisation efficace du 4-chlorophénol sous irradiation visible a été mise en évidence.

IV-4-3-5. Dopage par les métalloïdes

Métalloïdes tels que le bore (B), le silicium (Si), le germanium (Ge), l'arsenic (As), antimoine (Sb), le tellure (Te), et le polonium (Po) sont les éléments du tableau périodique ayant des propriétés intermédiaires entre le métal et le non-métal. En général, les métalloïdes forment souvent oxydes amphotères et se comportent souvent comme des semi-conducteurs (B, Si, Ge). Le bore par exemple [331, 347], a aussi été utilisé en tant que dopant de TiO₂ et s'est révélé avoir des effets positifs sur la réactivité des photo-catalyseurs.

Geng et al. [348] ont rapporté que TiO₂ dopé par le Bore est dans un état d'anatase et semble être un photocatalyseur beaucoup plus efficace et stable que TiO₂ pure. Ils ont constaté que l'atome de bore a tendance à être soit incorporés dans la position interstitielle ou de remplacer un atome d'oxygène, mais très peu probable de remplacer Ti. L'atome de bore est fortement lié à deux atomes d'oxygène, aussi bien avec les deux atomes de Ti. Ce résulte un nouveau « midgap » qui contribue au déplacement de l'absorption vers le visible « redshift » entraînant une amélioration de l'efficacité photo-catalytique.

Par ailleurs, Xu et al. [349] a suggéré que des atomes de bore pourraient retarder la croissance des grains, de promouvoir le changement de brookite vers la phase anatase, et « redshift » le bord d'absorption dans la région visible. Par conséquent, les effets synergiques de cristallinité plus élevé, de grande surface spécifique, et d'une absorption plus forte dans la région visible améliorent considérablement l'activité photo-catalytique des échantillons B-dopée au-dessus de TiO₂ pure.

En général, le dopage de TiO₂ pourrait améliorer son activité photo-catalytique en réduisant la recombinaison indésirable des paires électrons-trous, et en augmentant l'extension de la photo-réponse du catalyseur vers la lumière visible. Cependant, le dopage avec un excès de dopant serait préjudiciable à l'activité photo-catalytique. Par conséquent, il existe une quantité optimale de dopant qui devrait être ajouté de façon à améliorer l'efficacité du catalyseur.

Récemment, des études sur le co-dopage ont suscité l'intérêt de nombreux chercheurs en vue d'améliorer d'avantage les activités photo-catalytiques sous la lumière visible de TiO₂.

Le co-dopage peut être réalisé par métal-métal, métal-non-métal et non-métal-non-métal. Zhao et al. [350] ont étudié le co-dopage de TiO₂ par le bore (B) non-métallique et le nickel en utilisant un procédé sol-gel pour la synthèse. Dans cette étude, le trichlorophénol (TCP), le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) et le benzoate de sodium ont été choisis comme

polluants modèles pour évaluer le rendement photo-catalytique de TiO₂ co-dopée. D'après leurs résultats, le TiO₂ co-dopé renferme de Ni₂O₃ comme phase facilitant l'annulation de la recombinaison des paires électron-trou photo-induites. L'incorporation d'atomes de bore dans TiO₂ peut étendre la réponse spectrale vers la région visible. En effet, le matériau préparé a montré une efficacité de dégradation photo-catalytique sous la lumière visible vis-à-vis des trois polluants choisis.

TiO₂ co-dopée avec de l'azote (N) et le lanthane (La) a été synthétisé par Liu et al. [350] en utilisant du tétrachlorure de titane (TiCl₄) par la méthode sol-gel. Les résultats ont indiqué que les deux dopants l'azote et les atomes lanthane ont été intégrés dans le réseau et interstices des ions TiO₂. La³⁺ promouvoir le transfert et la séparation des paires électron-trou parce qu'ils sont efficaces pour piéger les électrons excités de la bande de valence de TiO₂. D'autre part, les ions N³⁻ intégrés dans le réseau de TiO₂ aident à réduire l'écart de bande et piègent les trous, ce qui entraîne une réponse à la lumière visible. Ces deux facteurs contribuent à l'activité photo-catalytique améliorée de La-N-co-dopé TiO₂. Outre le dopage par l'azote, et l'effet de co-dopage par lanthane et le soufre a été étudié, par Liu et Gao [351]. Dans cette étude, une faible quantité de lanthane (0,03 mol%) et de soufre a été ajoutée pour le co-dopage de TiO₂ rutile. Les états énergétiques de la sous-couche 3p de S étaient délocalisés, contribuant à la formation de BV avec la sous couche 2p de O et celle de 3p de Ti. Le mélange des états énergétiques de 3p avec BV pour la rapprocher vers la BC et finalement baisser l'énergie de bande interdite. Par ailleurs, le remplacement de l'atome Ti par La³⁺, a par conséquent retardé le taux de recombinaison électron-trou et ainsi les effets synergiques de S et La₂O₃, a amélioré le taux de dégradation de bleu de méthylène (98,4%) sous la lumière visible.

Chen et al. [352] a préparé une série de TiO₂ co-dopé par le cérium (Ce) et le silicium (Si) (Ce-Si-TiO₂), leur performance photo-catalytique a été évaluée par la photo-décomposition de la rhodamine B (RB) sous lumière visible. Le dopage par Ce et Si a pu empêcher les nano-cristallites de TiO₂ de s'agréger parce que le cérium empêche la croissance des cristallites durant le traitement thermique, tandis que le silicium a été capable de se déplacer dans le réseau de TiO₂ pour empêcher le frittage des particules. En outre, l'addition de Ce renforce l'absorption de la lumière visible, conduisant à un rétrécissement de la largeur de la bande interdite de TiO₂. Par ailleurs, l'addition de Si est également utile dans la prévention de la transformation de la phase anatase en rutile. Grâce à ces effets, Ce-Si-TiO₂ a montré une activité photo-catalytique élevée sous la lumière visible par rapport au TiO₂ pur.

Récemment, TiO₂ co-dopée avec du Ce et N a également été préparé et étudié par Yu et al. [353]. Ils ont constaté que la recombinaison des électrons et des trous photo-générés peut être inhibée par les effets synergiques de dopage à la fois avec l'azote et le cérium. L'efficacité photo-catalytique sous la lumière visible du matériau préparé a été vérifiée dans la dégradation de bleu de méthylène. Les auteurs expliquent que cette efficacité peut être due aux effets des dopants N et Ce qui ont contribué à déplacer l'absorption spectrale de TiO₂ vers le visible et à inhiber la recombinaison des paires électrons-trous.

Le co-dopage TiO₂ avec deux métaux a fait l'objet de nombreuse étude pour améliorer ses performances photo-catalytique. Dans l'étude menée par Shi et al. [354], il a été constaté que l'activité photo-catalytique de TiO₂ co-dopé par le fer (Fe³⁺) et l'holmium (Ho³⁺) a été significativement améliorée, ce qui peut être attribué aux actions synergiques des deux dopants. Fe³⁺ élargit le profil d'absorption, améliore la photo-utilisation de TiO₂, et génère plus de paires électron-trou. Alors que, Ho³⁺ supprime toute augmentation de la taille des grains, conduit à l'expansion de cristal et de la matrice de distorsion, et réduit le taux de recombinaisons des paires e^-/h^+ .

Yuan et al. [355] ont étudié l'effet de co-dopage de TiO₂ par le zinc (Zn) et le fer (Fe). Ils ont conclu que le co-dopage de TiO₂ par la présence de l'oxyde de zinc (ZnO) et de l'oxyde de fer (III) (Fe₂O₃) peut améliorer par deux les performances du catalyseur dans la photo-dégradation du phénol. Cette augmentation de l'activité pourrait être due à la fonction de coopération entre les dopants et bandes d'énergie de TiO₂.

Le bismuth est l'élément le plus approprié pour le dopage de TiO₂, car il permet d'améliorer sa photo-réactivité en réduisant sa bande interdite et en élargissant sa gamme spectrale vers le visible. A cet effet plusieurs travaux ont été menés sur le dopage de TiO₂ par le bismuth.

Segomotso Bagwasi et al (2013) [356], réalisent un co-dopage de TiO₂ nanoparticule par le bismuth et le bore par la méthode sol-gel, ils ont étudiés l'efficacité photo-catalytique sous la lumière visible dans la dégradation de l'acide orange 7 et 2-4 dichlorophénol par le TiO₂ dopé au bismuth seul, et TiO₂ dopé au bore, et par le co-dopé par le bismuth et le bore, les meilleurs résultats de la dégradation photo-catalytique ont été obtenus par le TiO₂ co-dopé.

Chapitre V : Utilisation de voie de synthèse des hydroxydes double lamellaire dans le dopage de TiO_2 par Zn et Bi.

V-1 : Introduction

La synthèse des matériaux lamellaires type hydroxyde double lamellaire (HDL) connu sous le nom hydrotalcite (argile anionique) se fait en générale par co-précipitation de deux métaux par une solution alcaline composée de NaOH et Na_2CO_3 [357-359]. D'autres voies de synthèse de HDL ont été exploitées par certains chercheurs, il s'agit de synthèse hydrothermale [360, 361] et de préparation solide-solide (connue par synthèse céramiques) [362, 363, 364].

Les hydroxydes double lamellaire forment une famille de composés feuilletés hydroxylés et hydratés. Les feuillets hydroxylés de composition $\text{M}(\text{OH})_2$ sont constitués des métaux M^{II} disposés dans un plan médian et de groupements OH^- disposés de façon coplanaire. Ces derniers constituant les sommets d'octaèdre dont le centre est occupé par l'atome M^{II} . Leur structure est obtenue par substitution dans des phases de type brucite $\text{M}^{\text{II}}(\text{OH})_2$ d'une fraction de l'élément métallique divalent par un élément métallique trivalent, ce qui entraîne un excès de charge positive dans les feuillets, la présence de l'anion sulfate dans le domaine inter-lamellaire qui assurent l'électro-neutralité de la structure [365, 366].

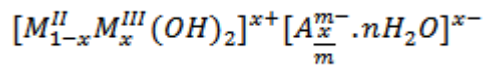
Les hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés dans de nombreuses applications, dans la catalyse [367, 368], dans la santé [369-372] et dans l'environnement [373-375] et plus récemment dans la photocatalyse [376-378].

Le représentant typique des phases hydroxydes doubles lamellaires est l'hydrotalcite dont la formule brute de la maille est: $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Sa structure, ainsi que celle de plusieurs autres phases HDL, ont été déterminées par les études menées par Taylor [379], Brown [380, 381] et Allman [382, 383] dans les années 1970 sur des phases naturelles. Elle dérive de celle des hydroxydes lamellaires simples de métaux divalents, tels que la Brucite

Mg(OH)₂, dans lesquels les feuillets sont formés par l'association coplanaires d'octaèdres M(OH)₆ (M=Mg, Ca, Cd, Mn, Fe, Co, Ni, Cu) accolés par les arêtes suivant le type structural CdI₂.

Alors que la brucite possède des feuillets neutres, la substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents dans les HDL impose une charge positive qui est contre balancée par la présence d'espèces anioniques et de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Le nombre de molécules d'eau dépend des conditions de température et d'hygrométrie, de la densité de charge des feuillets, de la nature des anions et des cations.

Dans la plupart des phases de type hydrotalcite, les cations sont distribués aléatoirement dans les sites octaédriques des feuillets, et la composition des matrices peut être définie par la formule générale:



Cette formule est souvent remplacée par la notation abrégée: M_r^{II}M^{III}-A, avec r correspondant au rapport entre les cations $r = M^{II}/M^{III} = 1/(x-1)$ et A^{m-} l'anion intercalé.

Un schéma structural des phases hydroxydes doubles lamellaires est illustré dans la Figure V-1.

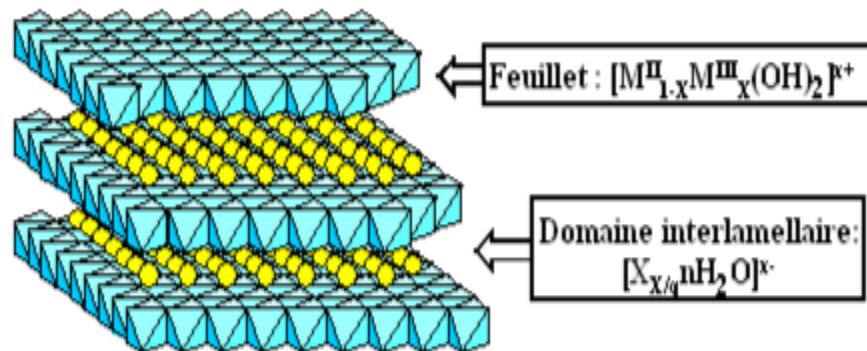


Figure V- 1: Représentation schématique de la structure des hydroxydes doubles lamellaires.

Beaucoup de travaux portant sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation photo-catalytiques des polluants organiques et inorganiques dans le solaire ou dans le visible.

L. Mohapatra et K.M. Parida [384], en 2012 ont préparés une HDL par Zn-Cr-CO₃ pour étudier l'efficacité de ce matériau dans la dégradation photo-catalytique des polluants

organique comme la rhodamine B, la rhodamine 6G et le phénol sous la lumière solaire. Ils ont montrés dans ce travail l'efficacité des HDL pour la dégradation des polluants sous la lumière solaire.

H-K. Milica et al. [357], ont préparé un matériau développés un nouveau photo-catalyseur à base de TiO₂/Zn-Al HDL actif sous la lumière solaire (renfermant environ 5% UV) sans contrôler l'intensité de la lumière, l'efficacité photo-catalytique a été testée dans la dégradation de la rhodamine B à une concentration de 10,02 µmol/L, Ils ont observé que la présence de Zn₂TiO₄ couplée avec la phase ZnO contribuent à l'activité provoquée par l'irradiation de la lumière solaire, Les avantages de TiO₂ photo-catalyseurs/HDL se résument en son faible coût et en sa simple préparation, de plus, la stabilité et la grande efficacité du système photo-catalytique rendent ces matériaux attrayants pour l'application dans le domaine de la photo-catalyse.

Récemment, J. Ma et al [385], ont obtenu un composite, ayant une activité photo-catalytique sous la lumière visible, par la synthèse CuO₂-MgAl-HDL à partir de Mg-Cu-Al-HDL pour la dégradation photo-catalytique de l'orange II, ils ont montré que les nanoparticules Cu₂O ont été distribués uniformément sur les nano-feuilles de HDL, ce qui a grandement améliorer la propriété photo-catalytique de Cu₂O, par ailleurs, ils ont comparés l'efficacité de CuO₂ pur et CuO₂-HDL, ils ont trouvés une élimination de 70% et 90% respectivement.

Dans notre travail, un TiO₂ co-dopé par le zinc et le bismuth a été préparé par la voie de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) par co-précipitation douce par la décomposition thermique de l'urée. Le matériau obtenu est traité thermiquement à différentes température.

V-2. Matériels et méthodes

V-2-1. Produits et réactifs

Le tétrachlorure de titane (TiCl₄, 97%, Fluka), le nitrate de bismuth (Bi(NO₃)₃ 5H₂O (Merck), l'acétate de Zinc (Zn(CH₃COO)₂ 2H₂O, Merck), l'urée (H₂NCONH₂, Merck) ont été utilisés sans aucune purification

➤ Les solutions aqueuses:

- L'eau bi-distillée;
- Acide acétique (CH₃COOH, (95 %, Merck)
- Acide chlorhydrique (HCl, Biochem)
- Acide nitrique (Merck)

V-2-1. Synthèse des matériaux

Quatre solutions ont été préparées dans la synthèse d'hydroxydes doubles lamellaires : dans la solution A, un volume de 12 cm³ a été ajouté à un volume d'une solution aqueuse de HCl à 32%W, la solution B est composée d'une masse de nitrate de bismuth dans une solution aqueuse de HNO₃ à 5 %, la solution C est préparée par dissolution d'une masse d'acétate de zinc dans une solution d'acide acétique à 0,1 M et enfin, dans la solution D, une masse d'urée a été dissoute dans 200 cm³ d'eau bi-distillée en respectant les proportions molaires suivantes : Ti/Bi = 9,65, Bi/Zn = 0,077 et urée/(Ti+Bi+Zn) = 5,09.

Les trois solutions A, B et C sont mélangées dans un ballon d'un litre sous une agitation modérée, la solution D est ajoutée goutte à goutte au mélange dans le ballon. Le mélange est chauffé sous reflux sous une agitation modérée pendant 96 heures.

Le matériau blanc est séparé de la suspension par centrifugation ensuite il est lavé plusieurs fois par de l'eau bi-distillée jusqu'à tester négatif au AgNO₃ puis il est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. Le matériau obtenu a subi des traitements thermiques à différentes températures.

La figure V-2 représente l'organigramme de différentes étapes de préparation de Bi-Zn-TiO₂ en passant par la synthèse de Bi-Zn-Ti-HDL.

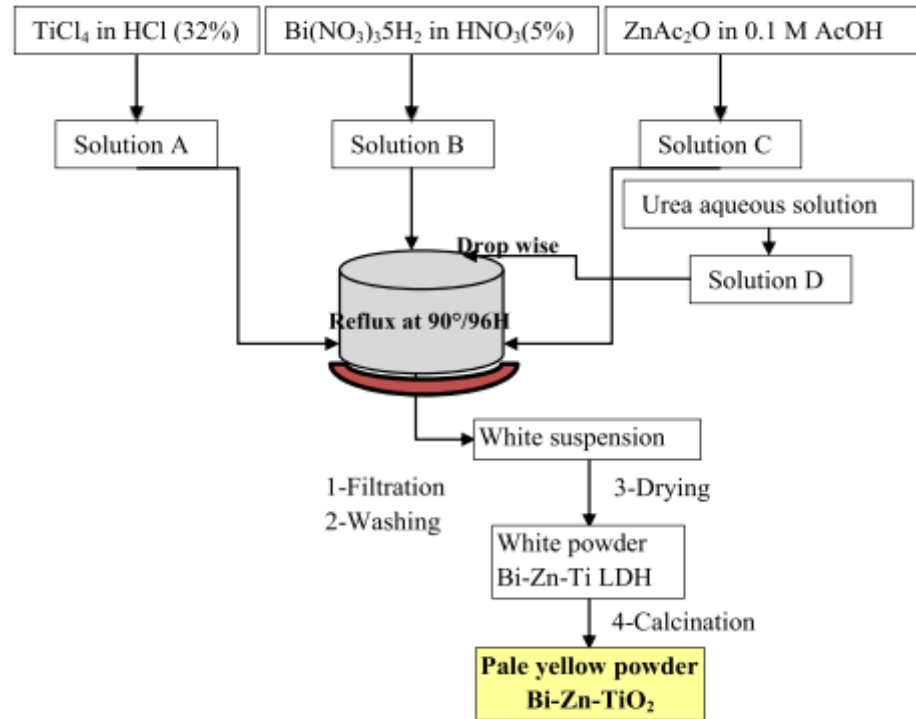


Figure V- 2: Organigramme de différentes étapes de la synthèse de Bi-Zn-Ti-LDH.

V-2-2. Les Techniques de caractérisation

Suite à leur synthèse les échantillons produits sont caractérisés par différentes méthodes d’analyses physico-chimiques.

V-2-2-1. Analyses texturales

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

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

$$S_{BET} = \frac{\text{Surface développés par la poudre}}{\text{Masse de la poudre}} \quad \text{Eq. V-1}$$

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

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

$$\phi = \frac{6}{S_{BET} * \rho} \quad \text{Eq. V-3}$$

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

V-2-2-2. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure et les orientations cristallographiques des matériaux. Elle étudie la diffraction des rayons-X d'un échantillon après l'interaction de ces rayons avec les atomes du matériau.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons-X est rendu possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement ou plans réticulaires. Cette distance, entre les plans réticulaires est nommée distance inter-réticulaire ou d (hkl) (Figure V-3) [386].

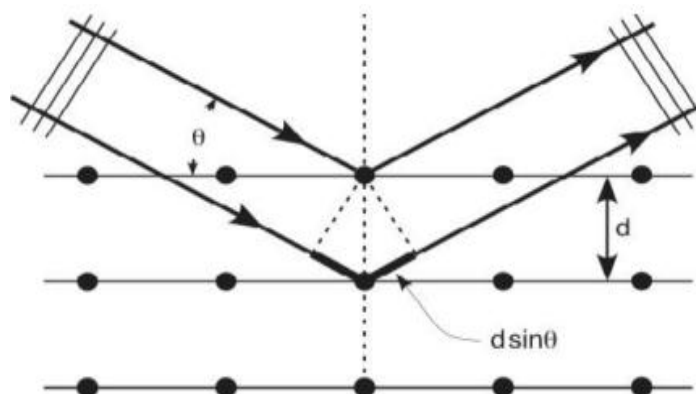


Figure V- 3: Plans réticulaires.

Les indices hkl se rapportent aux indices de Miller du plan considéré et désignent la direction considérée dans le cristal. Selon la loi de Bragg qui est définie par:

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

Eq. V-3

Avec $2d_{hkl}$: Distance entre deux plans d'indice de Miller hkl en Å;

θ : Angle de Bragg, en degré;

n: Ordre de diffraction;

λ : Longueur d'onde du rayon, en Å.

Pour une certaine valeur de d_{hkl} , et un rayonnement X incident monochromatique (longueur d'onde λ fixe) des intensités diffractées ne peuvent être observées qu'à des angles 2θ bien définis qui représentent un cône de diffraction entre le rayon diffracté et le rayon incident (avec n: ordre de diffraction).

V-2-2-3. Analyse thermogravimétrique (ATG)

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

V-2-2-4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

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

V-2-2-5. Spectroscopie des photoelectrons induits par RX

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

caractéristique des niveaux énergétiques atomiques des différents éléments peut être calculée par la relation d'Einstein de conservation de l'énergie:

$$E_{\text{liaison}} = h\nu - E_{\text{cinétique}} \quad \text{Eq. V-4}$$

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

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

IV-2-2-6. Spectroscopie de réflexion diffuse UV-Vis DRS

UV-Vis DRS mesure la quantité de photons réfléchis de façon diffuse à la surface d'un solide, le pourcentage de réflectance (% R). Les valeurs de la réflectance peuvent être reliées à l'absorbance du solide par la méthode de Kubelka-Munk avec l'expression:

$$\alpha = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Eq. V-5}$$

Où α est le coefficient d'absorption. Pour un semi-conducteur à gap indirect tel que le TiO₂ la valeur du gap (E_g) peut être obtenu à partir de α par la relation de Tauc.

$$\alpha h\nu = B(h\nu - E_g)^2 \quad \text{Eq. V-6}$$

Où, h est la constante de Planck, ν la fréquence de photon et B est une constante. L'analyse DRS permet de mesurer de façon indirecte l'absorption des photons des échantillons et de calculer leur gap optique.

V-3. Résultats et discussion

V-3-1 Caractérisation des matériaux préparés

La synthèse de matériau Bi-Zn-Ti-HDL a été réalisée en respectant un choix de rapport molaire des trois métaux et ce pour pouvoir obtenir des phases HDL, en revanche, le matériau obtenu a été traité thermiquement à différentes température (400, 500, 600, 670, 700°C) pour optimiser l'efficacité photo-catalytique.

V-3-1-1. Par Diffraction des rayons X

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

La première constatation faite est que les deux diffractogrammes (Figure V-4) de Bi-Zn-Ti-HDL et de Bi-Zn-TiO₂ comportent des phases amorphes. Ces diffractogrammes indiquent également la présence des pics caractéristiques des matériaux lamellaires type hydroxalcalites. En effet, les pics en position 7,379 Å (d_{003}), 3,440 Å (d_{006}), 2,675 Å (d_{012}) et ceux de (110) et (113) qui peuvent être indexés aux matériaux typiquement d'hydroxalcalites selon la littérature [387-395, 496-401]. Cependant, la faible intensité des pics en position 7.379Å (d_{003}) indique une faible cristallinité de Bi-Zn-Ti HDL. Par ailleurs, l'intensité prononcée du pic en position $2\theta = 25,87^\circ$ peut être expliquée probablement par la superposition de deux pics, d_{006} normalement à $2\theta = 23,6^\circ$ de HDL et d_{101} de la phase anatase (JCPDSN°21-1272). Cependant, d'autres pics moins intenses n'ont pas pu être identifiés.

Le diffractogramme de Bi-Zn-TiO₂ (Figure V-4) montre la présence de la phase d'anatase de TiO₂ et celle de wurtzite de ZnO. Par contre, aucune phase de Bi₂O₃ n'a été identifiée probablement parce qu'elle n'est pas présente ou à cause de l'absence de la cristallinité de cette phase.

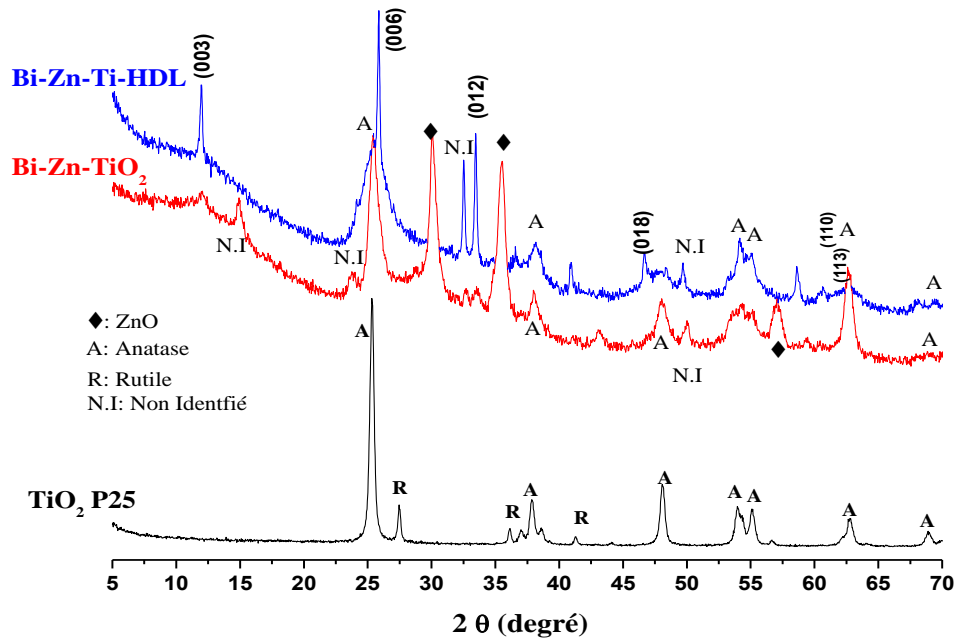


Figure V- 4 : Diffractogrammes de Bi-Zn-Ti-HDL, Bi-Zn-TiO₂ (670°C) et de TiO₂-P25

Les diffractogrammes des matériaux obtenus par le traitement thermique de Bi-Zn-Ti-HDL à différentes températures sont présentés dans la Figure V-5. La première observation qu'on peut soulever est la présence de la phase anatase et l'absence celle de rutile et ce malgré le traitement thermique infligé au HDL de 500 jusqu'à 700 °C. Or selon la littérature il est connu que le début de la transformation de la phase anatase vers le rutile commence à partir de 600°C [402, 403], ce qui nous laisse dire que la présence des deux dopants le zinc et le bismuth inhibe ou du moins ralenti cette transformation. De plus des deux premières, d'autres phases ont pu être identifiées selon la base de données des diffractogrammes dans le logiciel. Il s'agit de Zn₂Ti₃O₈, ZnTiO₄, Bi₂Ti₄O₁₁ mais avec de faible intensité de leurs pics correspondant.

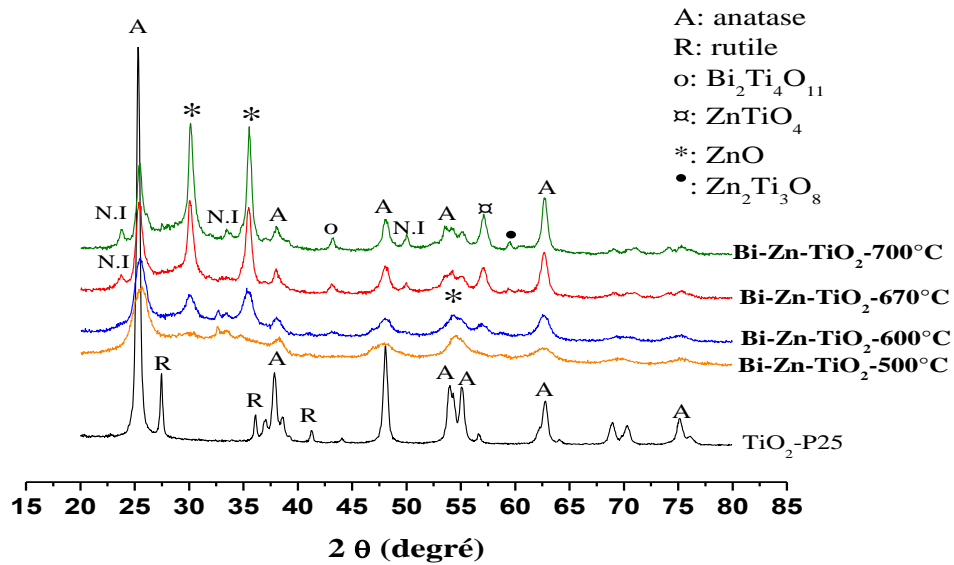


Figure V- 5: Les diffractogrammes deTiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ calciné à différentes températures.

V-3-2. Par Microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Les micrographies (figure V-5) montrent que le Bi-Zn-Ti-HDL avant le traitement thermique est une structure comportant des formes lamellaires typiquement d'hydrocalcite. Cependant nous observons sur une grande partie du solide une homogénéité qui est constituée des nanoparticules avec un diamètre $\varnothing < 30$ nm. Après le traitement thermique (Figures V-6 - V-10) à différentes températures nous observons une augmentation de la taille des grains en fonction de la température, de manière générale le solide semble constitués de grains arrondis, plus ou moins fusionnés les uns aux autres, pas de structure lamellaire, quelques soit la température, Il ne sembla pas y avoir de grains différents pour Bi-Zn-Ti-HDL, Bi-Zn-TiO₂ (500°C), Bi-Zn-TiO₂ (600°C) et Bi-Zn-TiO₂ (670°C).

À partir de 700 °C, quelques faces lisses et de forme différentes sont présents au milieu des grains. Cependant, il semblerait que ces facettes sont moins abondantes.

Une évolution importante entre 670 et 700°C a été observée, il semble que les grains sont plus homogènes, lisses et arrondis à 670°C, et plus granuleux à 700°C. Les grains semblent excessivement petits et le matériau semble s'être profondément transformé.

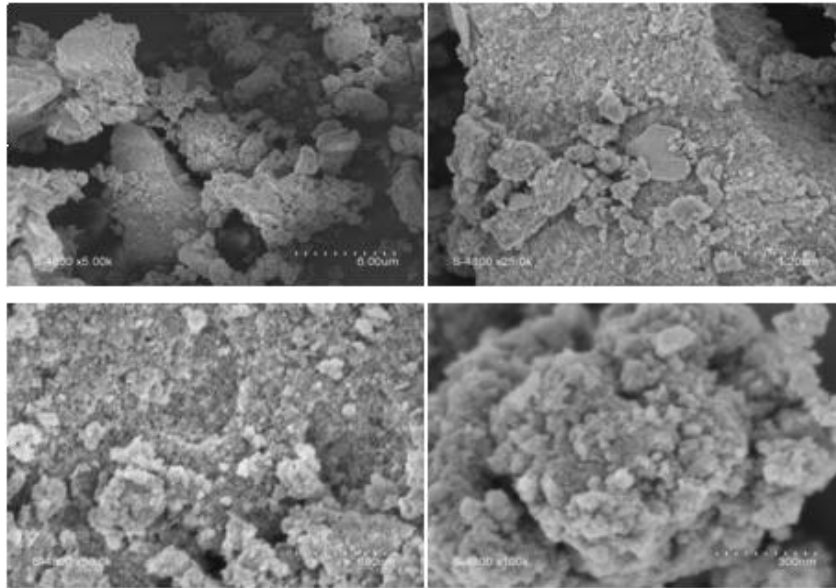


Figure V- 6: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-Ti-LDH.

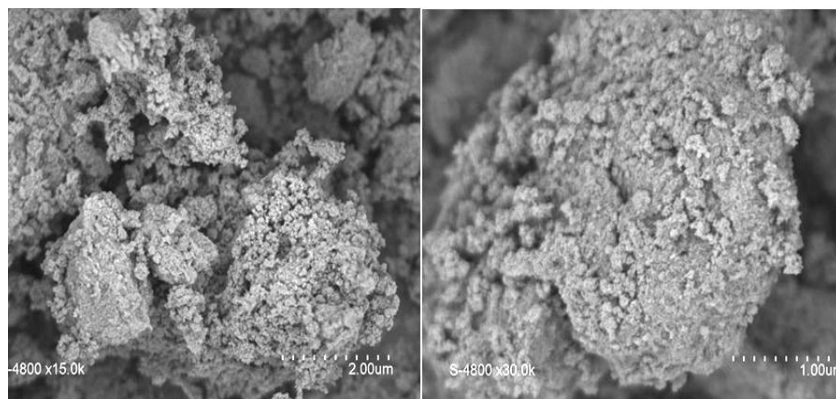


Figure V- 7: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO₂ calciné à 500°C.

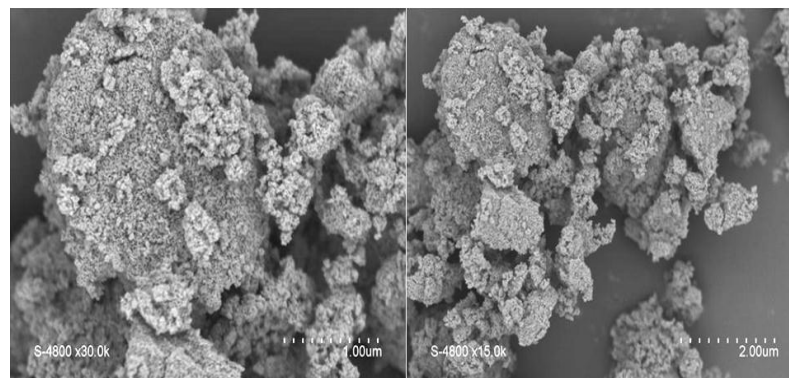


Figure V- 8: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO₂ calciné à 600°C.

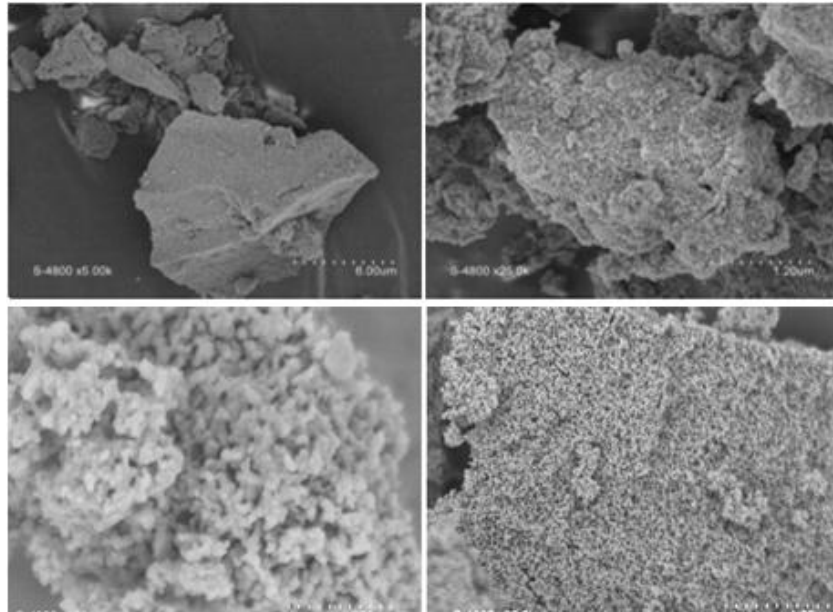


Figure V- 9: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO₂ calciné à 670°C.

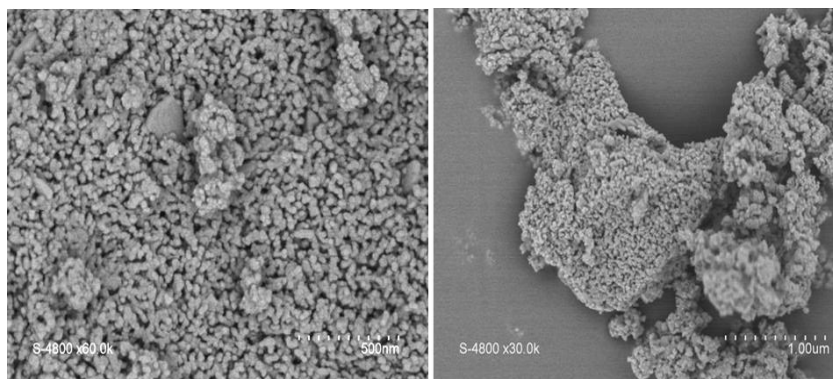


Figure V- 10: Images par Microscope Électronique à Balayage (MEB) à différent agrandissement de Bi-Zn-TiO₂ calciné à 700°C.

V-3-3. Mesure de la surface spécifique

La surface spécifique de Bi-Zn-Ti-HDL non calciné et calciné à différentes températures a été déterminée par la méthode BET à partir de l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à 77K. Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégagée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales de nos échantillons ont été effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics Tristar 3000 du

Laboratoire de Chimie Moléculaire et Organisation des Solides (CMOS) de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier II (France).

Les échantillons ont été soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($<10^{-2}$ Torr) et à une température 150°C pendant 5 heures.

Les isothermes d'adsorption/désorption des échantillons sont présentées sous forme de graphe dans la figure V-11, et les valeurs de surfaces S_{BET} , la taille et le volume des pores (calculées par le logiciel de l'appareil) sont regroupées dans le tableau V-1.

Le matériau Bi-Zn-Ti-HDL avant le traitement thermique est mésoporeux avec une distribution de pores étroite centrée à 8,2 nm, un volume mésoporeux ($0,431\text{cm}^3\text{ g}^{-1}$) et de surface spécifique autour de $246\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ sont des valeurs élevées par rapport à ce qui est observé pour les HDL en général.

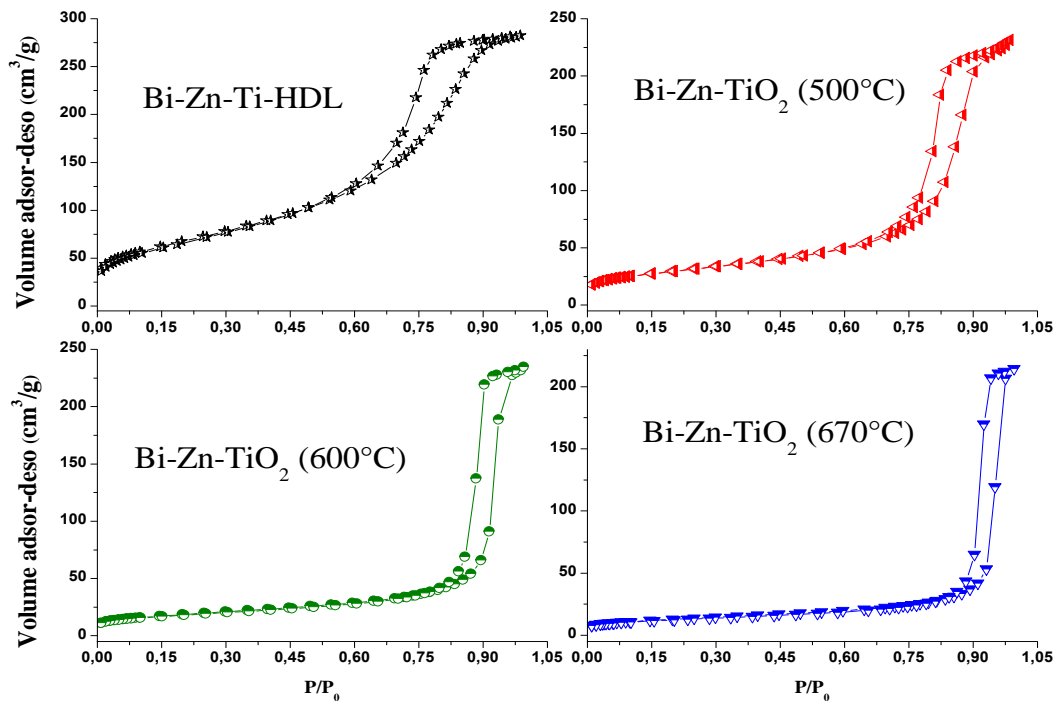


Figure V- 11 : Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ à 77 K par Bi-Zn-Ti-HDL non calciné et calciné à différentes températures

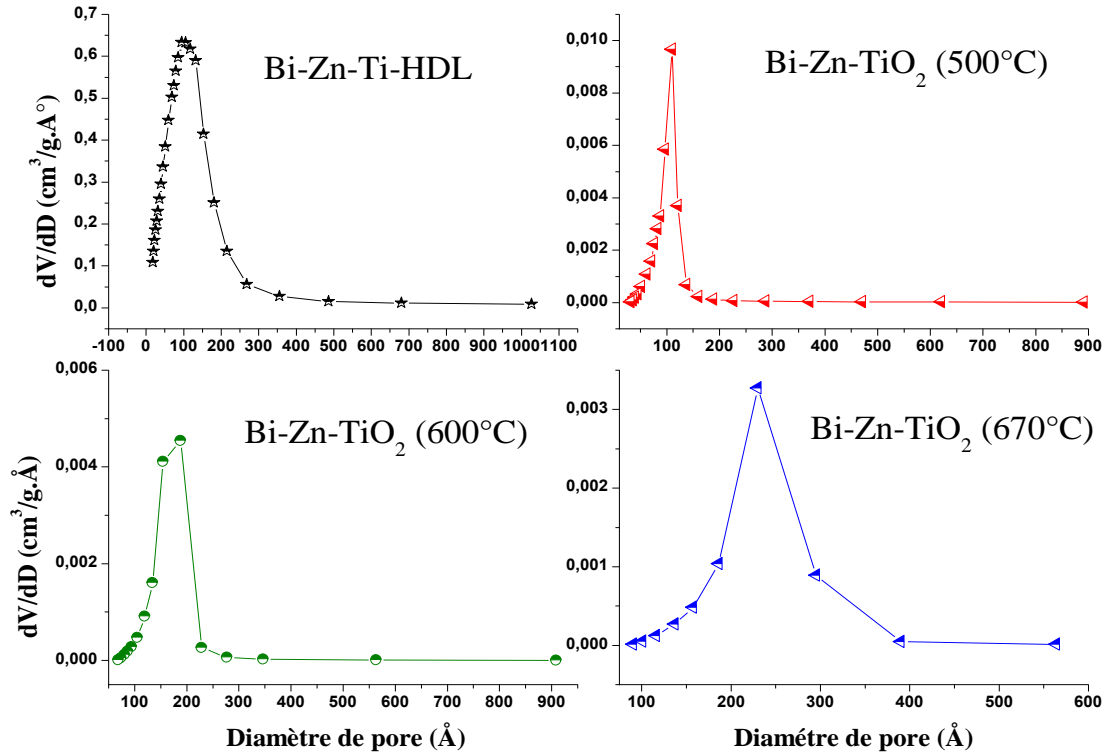


Figure V- 12 : Distribution de la taille des pores de Bi-Zn-Ti-HDL non calciné et calciné à différentes températures.

Le matériau Bi-Zn-TiO₂ traité thermiquement à différentes températures est mésoporeux, avec des surfaces spécifiques de 139, 65,9, 45,7 m²/g, et un bon volume mésoporeux 0,357, 0,363, 0,328cm³/g pour le matériau calciné à 500, 600, et 670°C respectivement. Il est à noter que la surface spécifique diminue et que le volume des pores chute légèrement avec l'augmentation de la température de traitement contrairement au diamètre moyen des pores qui augmente. Ceci est probablement dû à la déshydratation qui provoque l'ouverture des pores mais également effondrement des empilements lamellaires présents au départ chez le Bi-Zn-Ti-HDL.

Par ailleurs et comparativement, le matériau Bi-Zn-TiO₂ possède un volume et un diamètre moyen des pores 3,64 et 2,75 fois plus supérieurs à ceux de TiO₂-P25.

Tableau V- 1: Propriétés texturales des échantillons calcinées à différentes températures obtenus à partir d'adsorption- désorption de N₂ à 77 K.

Echantillons	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	D _{moy} (nm)	V pore (cm ³ g ⁻¹)
--------------	--	-----------------------	---

Bi-Zn-Ti-HDL	246,1	8,2	0,431
Bi-Zn-TiO ₂ 500°C	139	11,8	0,357
Bi-Zn-TiO ₂ 600°C	65,9	16,7	0,363
Bi-Zn-TiO ₂ 670°C	45,7	22,9	0,328
TiO ₂ -P25	49,3	8,3	0,09

V-3-4. Analyse par UV-Vis DRS

Les spectres de réflectance diffuse (DRS) dans l'intervalle de longueurs d'onde entre 200 et 1000 nm ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre UV-visible JASCO V670 utilisant une sphère d'intégration JASCO PIN 757 au BaSO₄.

Les spectres de réflectance diffuse d'UV-Visible et leurs dérivés de TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ sont présentés sur les figures V-13 (a) et (b). Le maximum des deux dérivées partielles correspond à des longueurs d'ondes de 402 nm pour le Bi-Zn-TiO₂ et de 394 nm pour le TiO₂-P25. L'énergie de gap de TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ est déterminée à partir de maximum de leurs dérivées et leurs valeurs sont respectivement 3,15 et 3,04 eV, ces résultats et le spectre DRS de Bi-Zn-TiO₂ montre l'extension de la bande d'absorption de l'oxyde de titane dopé par le zinc et le bismuth vers le visible (402 nm) en comparant avec le TiO₂-P25 (394 nm), ce qui nous laisse penser que le matériau préparé peut promouvoir une activité photo-catalytique sous le visible.

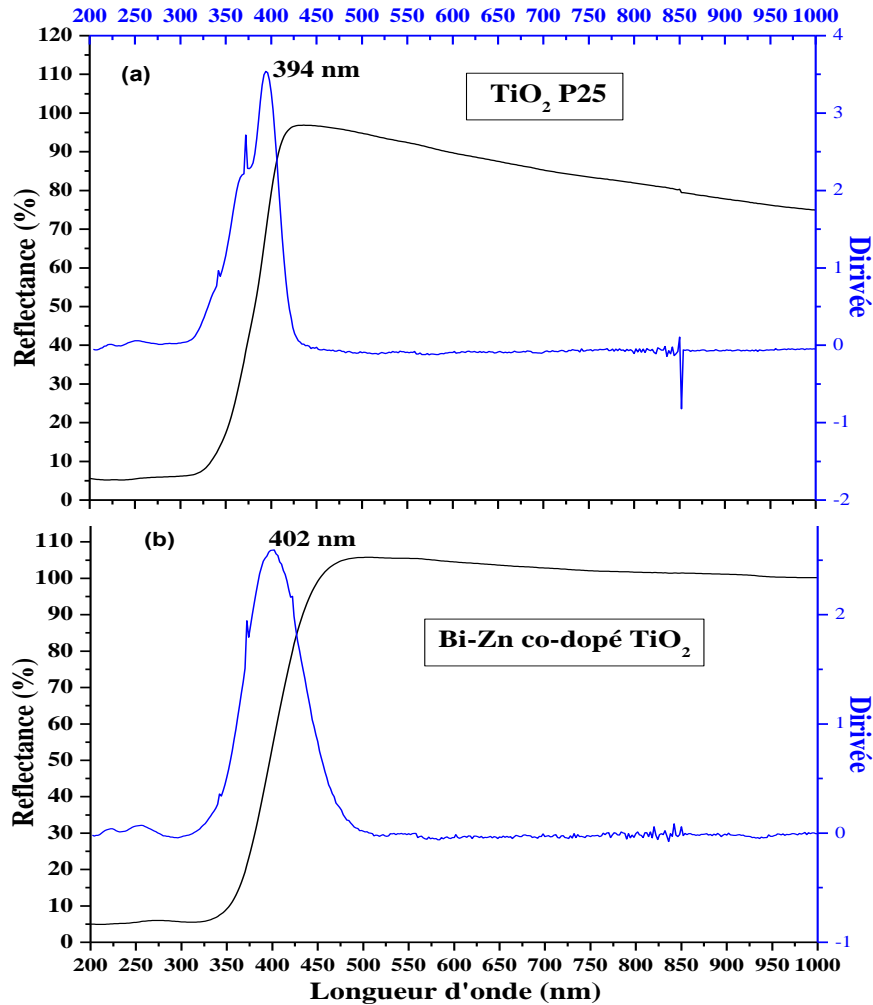


Figure V- 13: Spectre UV-visible DRS et leurs dérivés de TiO₂-P25 (a) et Bi-Zn-TiO₂ (b).

V-3-4. Analyse XPS

Les spectres XPS ont été enregistrés sur un spectromètre thermo-électron ESCALAB 250 il muni d'une source d'irradiation mono chromatique Al K_α (1486,6 eV). Les énergies de liaison ont été référencées de la Ti2p de TiO₂ à 458,9 eV.

Les mesures XPS ont été effectuées sur Bi-Zn-TiO₂ afin de déterminer sa composition chimique et les différents états de valence de diverses espèces. La figure V-14 montre les spectres XPS de Ti2p (a), Bi4f (b), O1s (c) et Zn2p (d) de Bi-Zn-TiO₂.

Les pics situés à 459 eV et 465 eV sont attribués aux composants Ti 2p_{3/2} et Ti 2p_{1/2} respectivement, qui sont en bon accord avec les espèces de titane. Ceci est confirmé par une contribution à 530,4 eV du spectre XPS pour O1s. Pour le Zn un pic d'énergie de liaison situés à 1044,6 eV qui correspond à Zn 2p_{1/2}, et deux autres pics situés à 1023 eV et 1021 eV qui sont attribués au Zn 2p_{3/2} respectivement. Cette dernière est composée de la phase ZnO et

est confirmé par une contribution à 533eV du spectre XPS de O1s. Toutefois, la contribution à 1023 eV indique un environnement différent pour les Zn²⁺, le changement positif suggérant une diminution de la densité électronique autour de l'atome de Zinc probablement en relation avec l'autre métal combiné à l'oxygène, à savoir Ti et Bi, éventuellement due aux liaisons de Zn-O-Ti ou Zn-O-Bi.

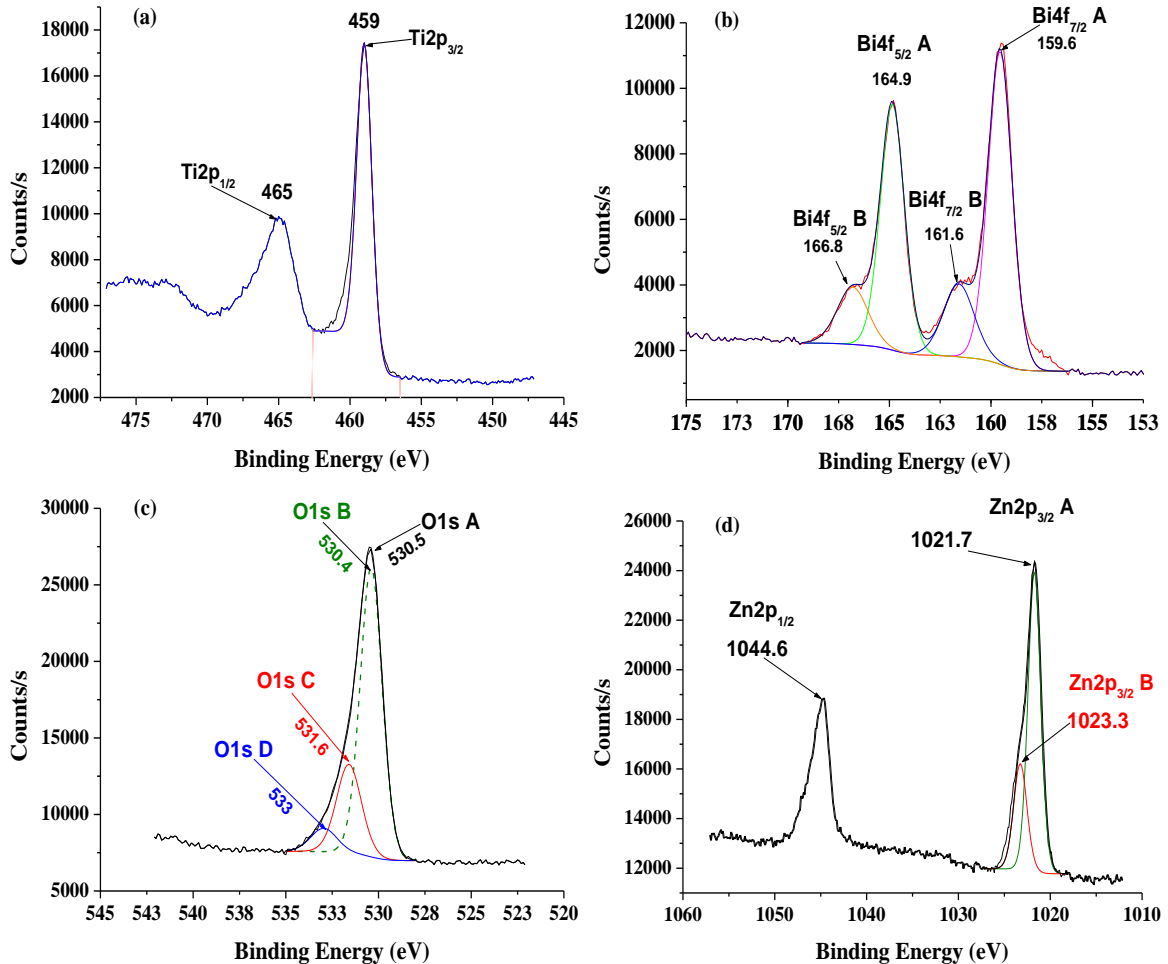


Figure V- 14: spectre XPS de (a) Ti 2p, (b) Bi 4f, (c) O1s et (d) Zn 2p en Bi-Zn-TiO₂.

En ce qui concerne l'élément de bismuth, deux environnements d'états d'oxydation différents peuvent être identifiés à partir du signal de Bi 4f_{7/2} à 159,6 et 161,6 eV, ces deux états sont positivement déplacés ce qui ne peut être en accord avec la phase de Bi₂O₃ bien définie (à 158.6 eV pour Bi₂O₃ pur [404-406]).

Mêmes observations ont été notées pour Bi 4f_{5/2} à 166,8 eV et 164,9 eV (par rapport à 163.9 eV pour Bi₂O₃ pur). Ces résultats confirment l'absence de la phase cristalline de Bi₂O₃ suggéré par l'analyse DRX. Le changement positif dans les valeurs des énergies par rapport à ceux de Bi₂O₃ pur pourrait être attribué à un certain état valence plus élevé que Bi³⁺ [407].

V-3-5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG) a été réalisée en utilisant un thermo-analyseur Netzsch TGA 409 PC, au laboratoire «CMOS» de l'institut Charles Gerhardt à l'université de Montpellier 2 (France), dans une gamme de température de 25-900°C, avec une vitesse de chauffage de 20°C/minute.

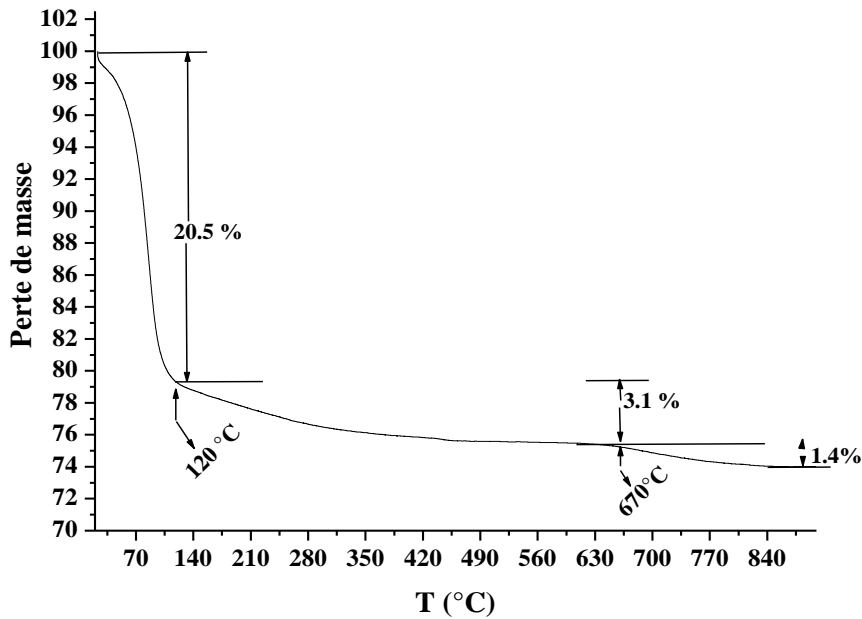


Figure V- 15: L'analyse thermogravimétrique (ATG) de Bi-Zn-Ti-HDL sous air.

L'analyse thermogravimétrie (figure V-15) de Bi-Zn-Ti-HDL montre trois branches principales de perte de masse: jusqu'à 110 °C, une perte de 20,5% est signalée, elle est due à la perte de quantité d'eau adsorbée, dans la deuxième branche, un taux de 3,1% de perte a été notée entre 110 °C et 660 °C, elle est probablement due à la perte des carbonates et de l'eau intercalées même si le matériau n'est pas considéré dans la totalité comme HDL, et finalement un taux de 1,4% comme perte est obtenu ce qui pourrait être attribué à une déshydroxylation.

Chapitre VI : Etude comparative entre Bi-Zn-TiO₂ dans application photo-catalytique sous la lumière visible

Partie A: Photo dégradation d'un colorant indigoïde

VI-A-1: Introduction

L'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants généralement de synthèse et de différentes classes ayant des propriétés spécifiques pour résister aux dégradations chimiques, microbiennes et surtout solaires, et qui sont constitués de molécules organiques récalcitrantes dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

La dépollution des eaux usées (urbaines, agricoles, industrielles) constitue une préoccupation majeure, ce qui mène un grand nombre de chercheurs à apporter leur contribution scientifique pour trouver de nouvelles solutions à ce problème environnemental, parmi les méthodes les plus utilisées dans ce domaine, les traitements biologiques (effluent peu ou pas biodégradable, température très faible, valeurs extrême de pH...) et les traitements physico-chimiques classiques permettent de compenser, soit en se substituant totalement par voie biologique, soit en traitement complémentaire. On peut citer la coagulation-floculation suivie par une décantation, l'adsorption sur charbon actif, la filtration sur membrane...etc. Dans ces cas, une production énorme des boues qui constituent une menace environnementale (transformation de la pollution du milieu liquide en milieu solide), ou des rejets liquides contenant des faibles concentrations en polluants non biodégradable ou des composés intermédiaires très stable que le produit de départ. A cet effet, les traitements classiques s'avèrent coûteux et inefficace dans la dégradation des polluants récalcitrants.

De nouveaux procédés de traitement ont émergés au cours des 20 dernières années parmi lesquels les Procédés d'Oxydation Avancée (POA). Ces technologies ont déjà montrées leurs potentiel dans le traitement des polluants organiques toxiques et biologiquement récalcitrants. Ces procédés reposent sur la production in situ des radicaux hydroxyles OH^* qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnel tel que H₂O₂, Cl₂, ClO₂. Ces radicaux sont capables de minéralisé partiellement ou en totalité la plupart des composés organique et organométalliques.

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancés qui présente donc une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique. Ces différentes caractéristiques attractives ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé. Son principe repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement le plus souvent l'ultraviolet. Parmi les photocatalyseurs les plus utilisés, l'oxyde de titane qui est un semi-conducteur très convoité qui donne par sa phase anatase des bons rendements de photodégradation, mais son inconvénient qu'il n'adsorbe pas dans la région visible, et la vitesse de recombinaison e-/trou est très rapide.

A cet effet, plusieurs chercheurs ont été s'intéressés à élaborer un nouveau photocatalyseur à base de TiO₂ actif sous la lumière visible par un dopage avec des éléments métallique (Ce, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Bi, La) ou non métallique (N, C, S, B, P ou F).

Le dopage par les métaux de transition a fait l'objet de plusieurs travaux. Une étude réalisée par Choi et al. [408] portant sur le dopage de TiO₂ par 21 éléments permet d'établir quelques règles sur l'influence du dopant. Il a été démontré dans cette étude que l'élément dopant puisse piéger à la fois les électrons et les trous, si non, les charges non piégées se recombineraient rapidement avec la charge piégée, ce qui mènerait à une diminution de l'activité photocatalytique. Par ailleurs, l'élément dopant doit donc posséder deux couples rédox, dont les potentiels sont situés dans la bande interdite de TiO₂. En ce sens, les ions Fe(III), V(IV) et Mo(V) semblent être les plus favorables à la photocatalyse. Des études expérimentales sur les effets de dopage induits par ces éléments ont bien confirmé des augmentations d'activité photocatalytique [409, 410, 411].

Récemment, des photocatalyseurs à base de Bi tel que NaBiO₃ [412], Bi₃O₄Cl [413], Bi₄Ti₃O₁₂ [414] et Bi₂WO₄ [415], ont été synthétisés, ces matériaux montrent souvent une forte activité photocatalytique sous irradiation de lumière visible. Le bismuth l'élément dopant le plus approprié car il permet d'élargir la gamme spectral d'absorption de TiO₂ ainsi d'améliorer la photo-réactivité.

Lv et al. (2009) [416] réalisent le co-dopage de TiO₂ par Bi³⁺, SCN⁻ par une co-précipitation sol-gel. Ils ont prouvé l'efficacité du co-dopage du cation et l'anion sur l'oxyde de titane. Le matériau obtenu a été appliqué dans la photo-décoloration de la Rhodamine B sous l'irradiation UV et visible. Ils ont trouvé que (Bi, SCN)-TiO₂>Bi-TiO₂>TiO₂>TiO₂-P25 classés par ordre décroissant de photo-réactivité.

Dans la première partie de ce chapitre, nous présentons les résultats de la photodégradation d'un polluant organique (colorant), dans un milieu aqueux en présence de TiO₂ dopé par le Bismuth et le Zinc sous la lumière visible. Cependant, ce travail a pour but d'étendre le spectre d'absorbance de TiO₂ dans le domaine du visible et montrer l'efficacité photocatalytique de TiO₂ dopé avec deux métaux sous la lumière visible, en comparant avec le TiO₂-P25 en fonction du temps d'irradiation. Nous allons représenter aussi l'effet du rapport molaire entre Bi/Ti, et l'effet de la température de calcination sur la dégradation photocatalytique du carmin indigo en fonction du temps d'irradiation.

VI-A-2: Matériaux et Méthodes

Le colorant choisi étant le carmin indigo, un composé organique synthétique soluble dans l'eau extrait de l'indigotier, une plante des régions chaudes. Le Carmin indigo est utilisé dans l'industrie textile pour la teinture de vêtements (jeans) et d'autres denims bleus, dans les industries cosmétiques, en médecine comme une aide au diagnostic (dans la détection des néoplasies qui sont des cellules cancéreuses) [417]. Il a également été employé comme indicateur d'oxydoréduction en chimie analytique et en tant qu'une tache microscopique dans le domaine biologique [418]. Toutefois, le carmin indigo provoque une irritation du tube digestif conduisant à des nausées, des vomissements et la diarrhée [419]. Il peut également causer une irritation des voies respiratoires. Les symptômes peuvent inclure la toux et l'essoufflement [420]. Les effluents contenant le C.I sont générés à partir de l'industrie de textiles, impression et peinture, papier, produits cosmétiques, les industries plastiques, etc.

Le carmin indigo est un colorant anionique de formule [3,3'-dioxo-1,3,1',3'-tetrahydro-[2,2']-bi-indolylidene-5,5'-disulfonic acid disodium] de masse molaire égale à 466,35 g/mol a été utilisé sans aucune purification. La structure moléculaire et le spectre d'absorption dans l'UV-vis de carmin indigo sont présentés dans la figure VI-A-1.

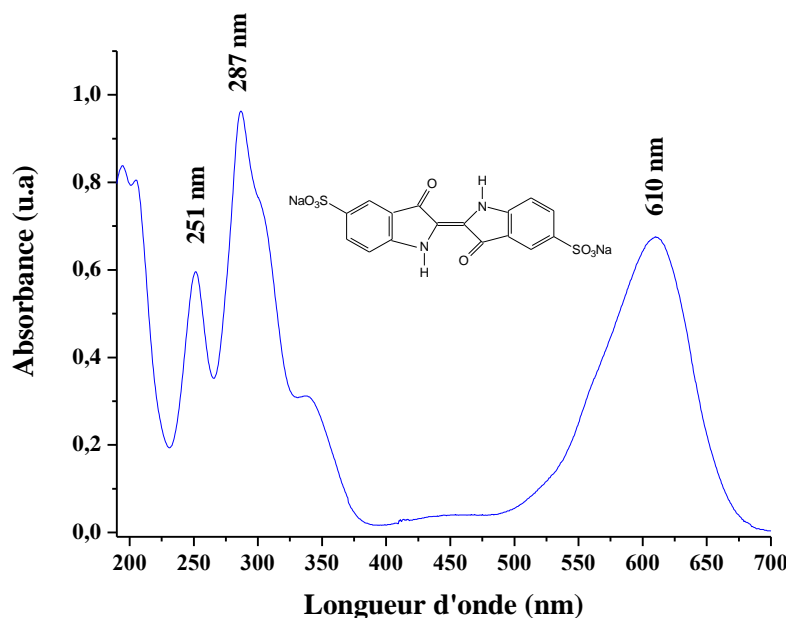


Figure VI-A- 1: Structure et spectre UV-vis du colorant carmin indigo à 16 mg/L.

La figure VI-A-1 illustre le spectre d'absorption du colorant carmin Indigo à 16 mg/L et à pH = 6,1, avec l'existence d'une seule bande dans la région du visible à 610 nm et deux autres bandes principales dans la région UV à 287 et 251 nm.

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

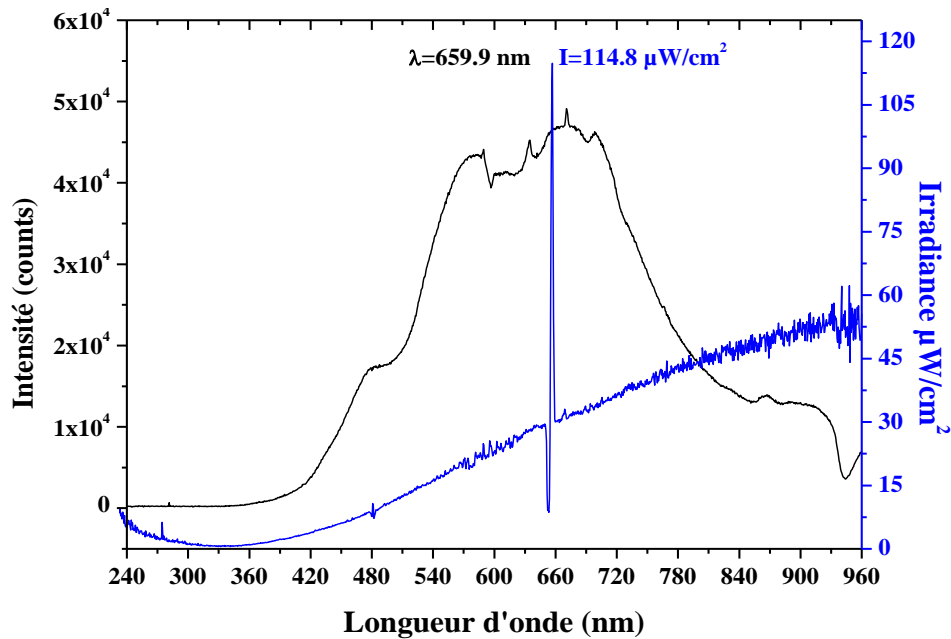


Figure VI-A- 2: Le spectre d'émission de la lampe de Tungstène de 500 W de marque TUNGSRAM

VI-A-2-1: Teste photo-catalytique des matériaux préparés

VI-A-2-1-1: L'effet de la température de traitement thermique

Le teste consiste à déterminer la température optimale de calcination pour une meilleur activité photo-catalytique. Le traitement thermique a été réalisé sur le matériau dont le rapport molaire Bi/Ti a donné des bon résultats photocatalytique et dans un four à moufle à différentes températures (500, 600, 670 et 700°C) pendant 2 heures. L'efficacité photo-catalytique est évaluée avec 100 mg de chaque matériau. En effet, cette masse est mise en suspension dans une solution de carmin indigo à 16 mg/L à pH naturel 6,1 sous agitation pendant 30 minutes à l'abri de la lumière pour atteindre l'équilibre d'adsorption, en suite la lampe de lumière visible de 500 watts est allumée pour irradier la solution de colorant en présence de matériau pendant 70 min, le taux de photo-décoloration est déterminé après 70 min d'irradiation seulement en analysant après centrifugation pendant 10 minutes la concentration résiduelle dans le surnageant à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre Uv-vis HACH DR/4000.

VI-A-2-1-2: Cinétique d'adsorption

En photocatalyse, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Une estimation de la part d'adsorption du substrat sur le semi-conducteur peut donc fournir des éléments utiles à l'étude de la cinétique de photo-catalyse du polluant.

Dans le but d'étudier les phénomènes d'adsorption de la solution de carmin indigo par les matériaux Bi-Zn-TiO₂ (670°C) et TiO₂-P25, une solution de 16 mg/L de colorant a été mise sous agitation à l'abri de la lumière pendant deux heures à pH naturel (6,7) et à température ambiante avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en colorants dans les surnageant sont analysées à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

VI-A-2-1-3: Isotherme d'adsorption

L'efficacité photo-catalytique dépend de plusieurs paramètres parmi eux, la surface de photo-catalyseur et ses propriétés de sorption. Chaque matériau possède sa propre capacité d'adsorption vis-à-vis de soluté. Pour déterminer les capacités d'adsorption des deux matériaux Bi-Zn-TiO₂ (670°C) et TiO₂-P25, une étude d'adsorption à température constante doit être réalisée. Toutes les isothermes d'adsorption ont été réalisées à l'obscurité après une période d'équilibre de 30 min à pH naturel et à température de 25°C avec un rapport solide/solution de 1 g/L et dans un intervalle de concentration entre 2 et 44 mg/L. Pour chaque échantillon les concentrations en solution à l'équilibre du colorant (C_e) sont mesurées à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000, permettant d'en déduire la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (Q_e) selon l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq. VI-A-1}$$

Avec Q_e: quantité adsorbée (mg/g) à l'équilibre; C_i et C_e: concentrations (mg/L) initiales et à l'équilibre respectivement; V: volume (L) de la solution et m : la masse de l'adsorbant (g)

VI-A-2-1-4: Cinétique de la photo-dégradation

a) En absence du catalyseur: photolyse directe

Dont le but de vérifier le comportement du colorant carmin indigo vis-à-vis des radiations de la lumière visible, une étude de photo-décoloration de ce colorant a été réalisée en absence du catalyseur. Cette étude a été effectuée dans un bécher de 250 ml contenant 100 ml de solution de carmin indigo à 5 mg/L en absence du catalyseur à pH naturel et à température ambiante. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 17 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 5 ml sont effectués chaque 20 minute et analysé à 610 nm à l'aide d'un spectrophotomètre HACH DR4000.

b) En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-dégradation de carmin indigo en présence du catalyseur Bi-Zn-TiO₂ (670°C) et TiO₂-P25 avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différente concentration en colorant entre 10 et 24 mg/L, à un pH naturel (6,1) et à température ambiante.

Une adsorption, à l'obscurité pendant le temps d'équilibre, doit être réalisée. Une fois le temps d'équilibre est atteint, la lampe est allumée. Des prélèvements à temps régulier sont effectués, la décoloration est déterminée en mesurant l'absorbance à 610 nm des surnageant après centrifugation des échantillons à 3500 tr/min pendant 10 et 40 minutes en présence de Bi-Zn-TiO₂ et TiO₂-P25 respectivement.

VI-A-2-1-5: Identification des espèces actives

La photo-dégradation de composés organiques peut être effectuée par des espèces radicalaires de façon individuelle ou pas. Ces espèces radicalaires peuvent être identifiées séparément par l'introduction de piègeurs de radicaux (scavengers). Etude d'identification des espèces actives a été réalisée pour une concentration de 16 mg/L en carmin indigo à pH 6,1 et pour un rapport solide sur solution de 1 g/L en présence de quatre: piègeurs (scavengers), acide ascorbique (2 mmol/L) comme piègeur des radicaux superoxyde ($O_2^{\bullet-}$), de l'éthanol (2 mmol/L) pour les radicaux hydroxyles (HO^{\bullet}), disodique éthylène diamine tétra acétate (Na₂EDTA, 1 mmol/L) en tant que piègeur des trous (h^+), et AgNO₃ (1 mmol/L) comme un accepteur d' électrons (e^-).

Des prélèvements ont été effectués, puis centrifugés et la concentration en colorant dans le surnageant a été déterminée comme ci-dessus.

VI-A-2-1-6: Etude de réutilisation du photocatalyseur

Les expériences de réutilisation de Bi-Zn-TiO₂ dans la photo-décoloration de carmin indigo ont été effectuées avec une concentration initiale de carmin indigo de 16 mg/L, à un pH de 6,1, et avec un rapport solide/solution de 1 g/L. Après décoloration totale obtenue après 70 min sous irradiation de la lumière visible, le photo-catalyseur séparé par centrifugation, séché à 110°C pendant deux heures, et sans qu'il soit broyé, a été ajouté ensuite à une nouvelle solution de 16 mg/L de carmin indigo dans les mêmes conditions que précédentes. Le nombre de réutilisation était de quatre fois.

VI-A-2-1-7: Etablissement de la courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée par des solutions filles de concentrations comprises entre 2 et 25 mg/L à partir d'une solution aqueuse de colorant carmin indigo de 100 mg/L. Le suivi de l'absorbance à 610 nm de chaque solution fille a été effectué à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000.

Le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration de colorant est une droite qui obéit à la loi Beer-Lambert selon l'équation suivante :

$$\text{Abs} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad \text{Eq.VI-A-2}$$

Avec:

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

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

C: La concentration molaire de la solution ($mole \cdot L^{-1}$);

l : Epaisseur de la cuve (cm).

La loi de Beer-Lambert n'est vérifiée que si les conditions suivantes sont respectées:

- Lumière monochromatique;
- Solutions très diluées;
- Pas de réflexion, diffusion ou fluorescence du faisceau incident.

La courbe d'étalonnage pour le Carmin Indigo à $\lambda_{\max}=610$ nm est présentée sur la Figure VI-A-3.

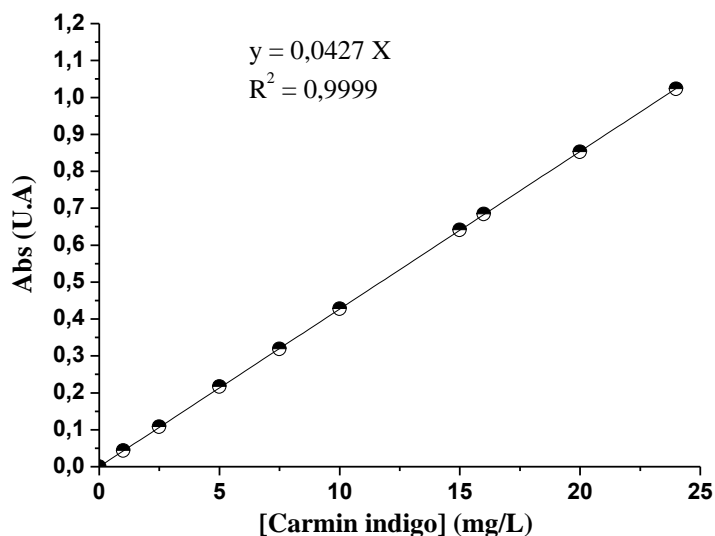


Figure VI-A- 3: Courbes d'étalonnages d'une solution aqueuse Carmin Indigo mesurée à $\lambda_{\max}=610$ nm par spectrophotométrie UV-visible.

VI-A-3: Résultats et discussions

VI-A-3-1: L'effet de la température de traitement thermique

L'efficacité photo-catalytique du matériau préparé en fonction de la température de calcination est tracée sous forme d'historgramme dans la figure VI-A-4. Il en ressort du graphe de cette figure, que l'efficacité augmente avec la température jusqu'à 670°C, au-delà de cette température, l'efficacité chute. En effet, des taux de photo-décoloration de 4,38 ; 70,61 ; 90,93 ; 100 et 14,47 % ont été obtenus avec Bi-Zn-TiO₂ calciné à 0 ; 500 ; 600 ; 670 et 700°C respectivement.

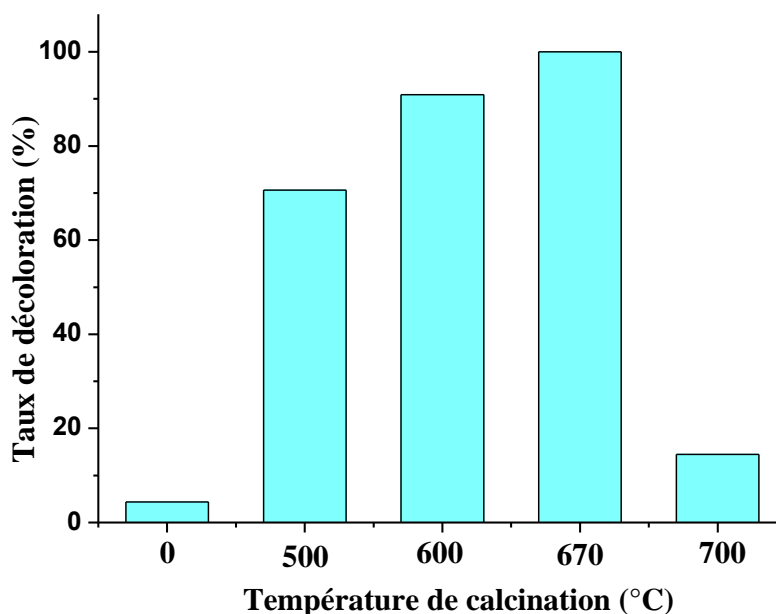


Figure VI-A- 4: Effet de la température de calcination sur le taux de la photo-décoloration de carmin indigo 16 mg/L.

La suite de l'étude de l'application a été réalisée par le matériau Bi-Zn-TiO₂ calciné à 670°C.

VI-A-3-2. Cinétique d'adsorption du carmin indigo sur le TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂

VI-A-3-2-1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

Le suivi de la quantité adsorbé de colorant par le TiO₂-P25 et le Bi-Zn-TiO₂ (670°C) en fonction du temps de contact est tracé sur le graphe de la figure VI-A-5. La cinétique d'adsorption du colorant par les deux matériaux est rapide. En effet, l'équilibre est atteint au bout de 30 min, ce qui est en accord avec les observations faites par certains auteurs, cette rapidité peut être probablement due au phénomène de physisorption. Par ailleurs, les capacités d'adsorption à l'équilibre des deux matériaux TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ vis-à-vis de carmin indigo est de 6 et 10 mg/g respectivement. Ces valeurs sont très faibles par rapport aux autres sorbants, mais la valeur obtenue avec Bi-Zn-TiO₂ qui est supérieure à celle obtenu avec TiO₂-P25 peut être attribuée aux valeurs de volume et de diamètre des pores de Bi-Zn-TiO₂ ($V_{\text{moy}}=0,328 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $D_{\text{moy}}=22,9 \text{ nm}$) qui sont largement supérieures à celles de TiO₂-P25 ($V_{\text{moy}}=0,09 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $D_{\text{moy}}=8,3 \text{ nm}$).

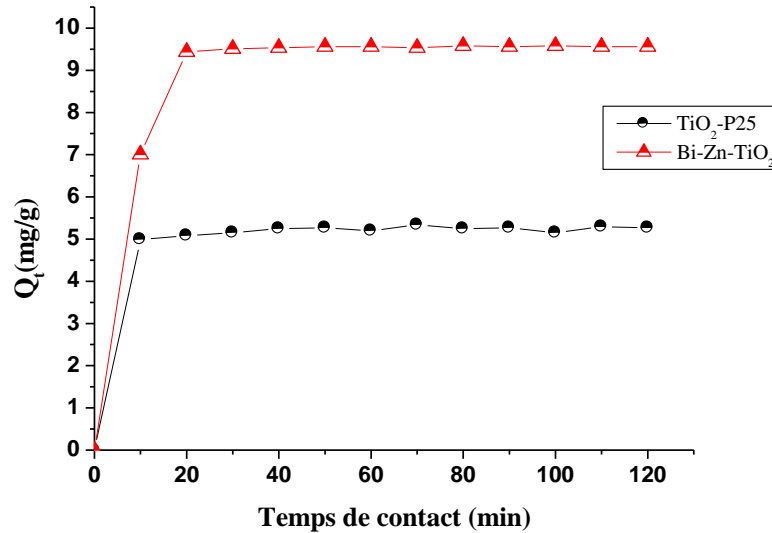


Figure VI-A- 5: Cinétique d'adsorption du Carmin Indigo par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂.

VI-A-3-2-2. Ordre cinétique de l'adsorption

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

a)- Modèle cinétique du pseudo-premier ordre

L'équation du modèle cinétique du premier ordre est de la forme [421]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad \text{Eq. VI-A-3}$$

En intégrant l'équation VI-A-3 entre les instants t=0 et t=t on obtient l'équation:

$$\log_{10}(Q_e - Q_t) = \log_{10}Q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad \text{Eq. VI-A-4}$$

Avec:

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

k₁ (min⁻¹) constant cinétique de la réaction d'adsorption.

b) Modèle cinétique du pseudo-second ordre

L'équation du modèle cinétique du deuxième ordre est de la forme [422]:

$$\frac{dQ}{dt} = K_2(Q_s - Q_t)^2 \quad \text{Eq. VI-A-5}$$

Avec:

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

La détermination de la constante cinétique et de la capacité d'adsorption à l'équilibre se fait par le tracé de t/Q_t en fonction du temps de l'équation VI-A-6, tel que $1/Q_t$ représente la pente et $1/K_2Q_e^2$ l'ordonnée à l'origine de la droite obtenue à partir de la forme linéarisée donnée par l'équation VI-A-5:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad \text{Eq. VI-A-6}$$

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 (mg.g⁻¹.min⁻¹) la constante de vitesse apparente du second ordre et t (mn) le temps de contact.

Les tracés des résultats d'adsorption de Carmin Indigo selon les deux modèles par les deux matériaux sont présentés dans les Figures VI-A-5 et A-6.

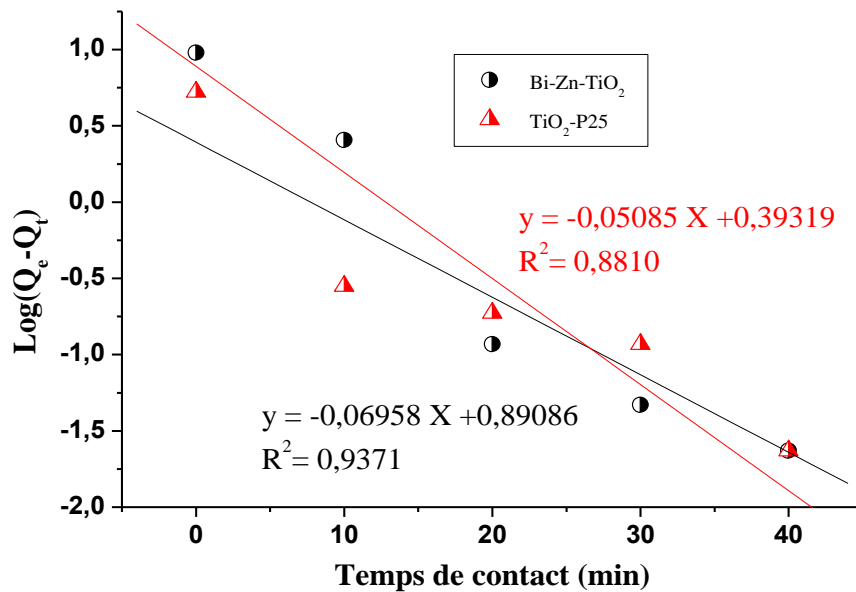


Figure VI-A- 6: Application du modèle cinétique du premier ordre à l'adsorption du carmin indigo par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂.

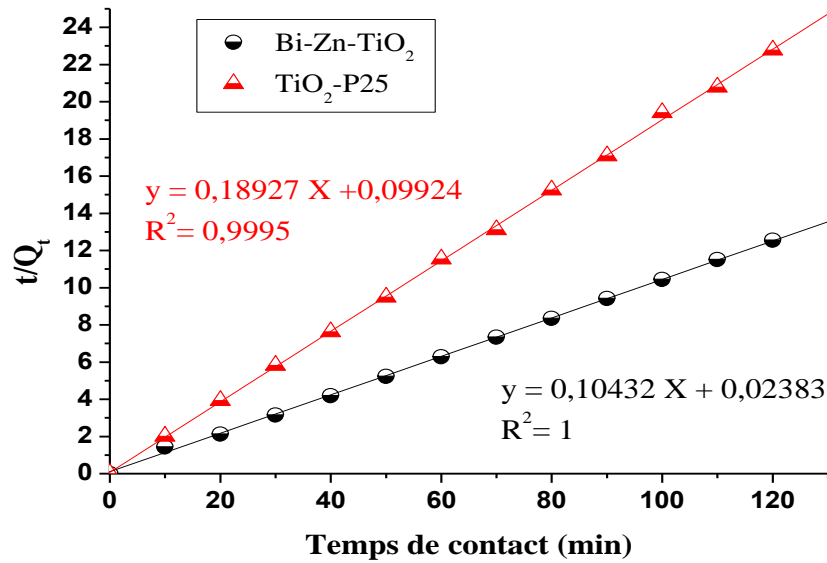


Figure VI-A- 7: Application du modèle cinétique du second ordre à l'adsorption du carmin indigo par TiO₂ P25 et Bi-Zn-TiO₂.

L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir de ces droites est regroupés dans le tableau VI-A-1. A partir des valeurs de coefficient de corrélation (R^2), les résultats de la cinétique d'adsorption sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, les valeurs de R^2 du pseudo-second ordre sont très proches de l'unité, de plus que les valeurs de la capacité d'adsorption théorique sont presque identiques à celles de la capacité d'adsorption expérimentales.

Tableau VI-A- 1: les paramètres des deux modèles appliqués à l'adsorption du Carmin Indigo par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂.

Matériaux	Q _e (exp) mg/g	Premier ordre			Second ordre		
		K ₁ (min ⁻¹)	Q _{e, the} (mg/g)	R ²	K ₂ (mg/g.min)	Q _{e, the} (mg/g)	R ²
TiO ₂ -P25	5,27	0,1171	2,47	0,8810	0,361	5,28	0,9995
Bi-Zn-TiO ₂	9,56	0,1602	7,78	0,9371	0,457	9,59	1

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

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

Les premières constatations faites à partir de ce tableau sont:

1. La constante de vitesse du modèle de pseudo second ordre pour le Bi-Zn-TiO₂ (670°C) est supérieure par rapport à celle trouvé pour le TiO₂-P25, ce qui indique que le phénomène d'adsorption du carmin indigo par Bi-ZnTiO₂ (670°C) est plus rapide que

celle de TiO₂-P25. Cette rapidité est due à la grande surface spécifique du matériau ainsi qu'à sa porosité.

2. La capacité d'adsorption de Bi-Zn-TiO₂ (670°C) vis-à-vis du colorant ($Q_e = 9,56$ mg/g) est presque deux fois plus supérieure que celle de TiO₂-P25 ($Q_e = 5,27$ mg/g).

VI-A-3-3. Isotherme d'adsorption

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

La figure VI-A-6 représente les résultats des isothermes d'adsorptions de carmin indigo par le TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂, il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. A ce type d'isotherme plusieurs modèles d'adsorption peuvent être appliqués pour déterminer les paramètres d'adsorption en particulier la capacité d'adsorption des matériaux utilisés. Parmi ces modèles, deux d'entre eux sont les plus utilisés, le modèle Freundlich et celui de Langmuir.

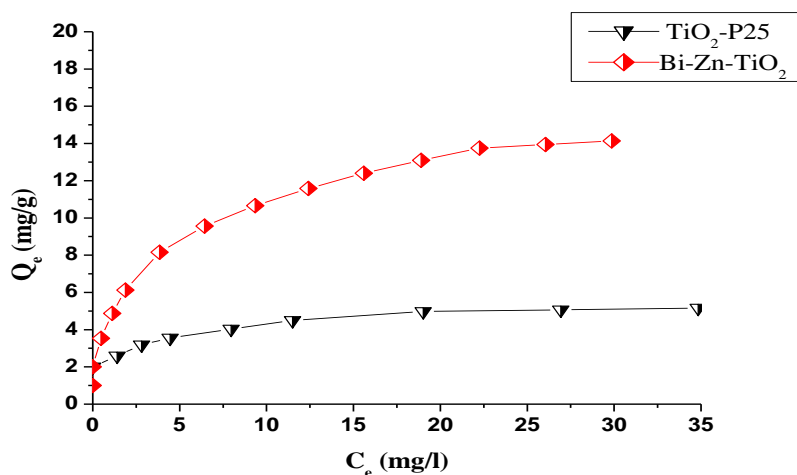


Figure VI-A- 8: Isotherme d'adsorption du Carmin Indigo par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂.

VI-A-3-3-1. Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. Nous résumons ci-dessous ses principales caractéristiques.

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

$$\frac{Q}{Q_m} = \frac{bC_e}{1+bC_e} \quad \text{Eq.VI-A-7}$$

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation [423]:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad \text{Eq.VI-A-8}$$

Avec:

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

C_e : concentration de la substance à l'équilibre.

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

En portant C_e/Q_e en fonction de C_e , une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/bQ_m$ est obtenue (Figure VI-A-9 (a)), à partir du tracé de cette droite, les deux paramètres du modèle Q_m et b ont été déterminés.

Parmi les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir, on peut citer sa simplicité et le fait que les paramètres Q_m et b , ont un sens physique. La valeur de b est liée à la force d'interaction entre la molécule adsorbée et la surface du solide; certains auteurs considèrent la constante b comme un coefficient de distribution du soluté entre le solide et la solution la valeur de Q_m exprime la quantité de soluté fixée par gramme de solide dont la surface est considérée comme totalement recouverte par une couche mono-moléculaire. Cette simplicité est une conséquence des hypothèses restrictives qui permettent d'établir ce modèle [424]: l'équivalence de tous les sites d'adsorption et la non-dépendance de l'énergie d'adsorption avec le taux de couverture de la surface. Ceci se traduit par l'absence des interactions entre des espèces adsorbées et adjacents sur la surface.

VI-A-3-3-2. Isotherme de Freundlich

C'est une équation empirique largement utilisée pour la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption. Elle ne repose sur aucune base théorique. Toutefois l'expérience montre qu'elle décrit bien les résultats d'adsorption des micropolluants par les solides tels que les charbons actifs, les sols et les argiles [425]. Elle se présente sous la forme:

$$Q_e = K \cdot C_e^{\frac{1}{n}}$$

Eq.VI-A-9

Avec:

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

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique [423]:

$$\text{Ln}Q_e = \text{Ln}K + \frac{1}{n}\text{Ln}C_e$$

Eq. VI-A-10

En traçant Ln(Q_e) en fonction de Ln(C_e), une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine Ln(K) est obtenue (Figure VI-A-9 (b)).

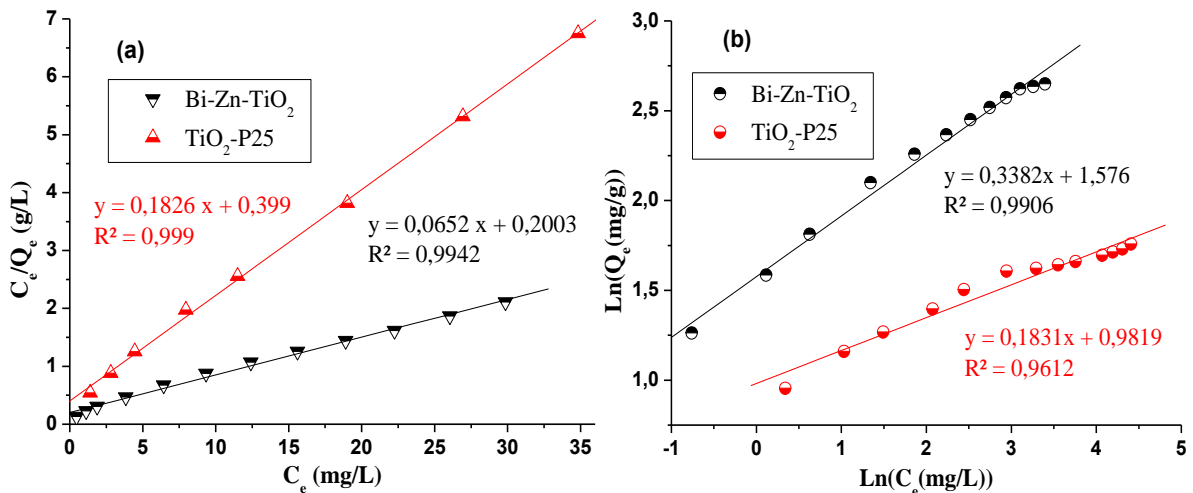


Figure VI-A- 9: Représentation des résultats d'adsorption de carmin Indigo par TiO₂ P25 et Bi-Zn-TiO₂ selon les modèles de Langmuir (a) et de Freundlich (b).

Il en ressort à partir des coefficients de corrélation que les résultats expérimentaux suivent les deux modèles de Langmuir et Freundlich. Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés à partir des équations de leurs tracés linéaires. Ces paramètres sont regroupés dans le tableau VI-A-2

Tableau VI-A- 2: les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption du Carmin Indigo par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
TiO₂-P25	5,46	2,6695	0,9612	0,4567	5,48	0,9990
Bi-Zn-TiO₂	2,96	4,8370	0,9906	0,3254	15,34	0,9942

Les constatations faites à partir des graphes des figures VI-A-9 et VI-A-10 révèlent que les résultats d'adsorption du carmin indigo par les deux matériaux TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ sont en adéquation avec les deux modèles de Langmuir et de Freundlich. En effet les valeurs des coefficients de corrélation R² (tableau VI-A-2) des deux modèles sont largement supérieures à 0,96. Selon la littérature, le modèle de Freundlich reflète mieux les résultats d'adsorption obtenus avec les faibles concentrations alors que le modèle de Langmuir peut refléter mieux les résultats d'adsorption obtenus avec un intervalle de concentration élargi.

La capacité d'adsorption maximale de Bi-Zn-TiO₂ vis-à-vis de carmin indigo est trois fois plus supérieure que celle de TiO₂-P25. Ceci est probablement dû aux propriétés de surface de Bi-Zn-TiO₂ qui sont largement différentes à celles de TiO₂-P25.

VI-A-3-4. Aspect cinétique de la photo-dégradation du carmin indigo

VI-A-3-4-1. Cinétique de la dégradation

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

La cinétique de la photo-décoloration du carmin indigo par photolyse direct pendant 180 minutes (en absence du matériau) est présentée dans la figure VI-A-10. Il apparait à partir du graphe que le colorant présente un caractère récalcitrant vis-à-vis des irradiations de la lumière visible. En effet, 5% de décoloration a été obtenu à partir d'une solution aqueuse et ce pour une concentration de 5 mg/L en colorant après plus de 180 minutes d'irradiation sous la lampe de 500 W. Durant cette période, aucune contribution dans la photo-décoloration par photolyse directe, ne peut avoir lieu.

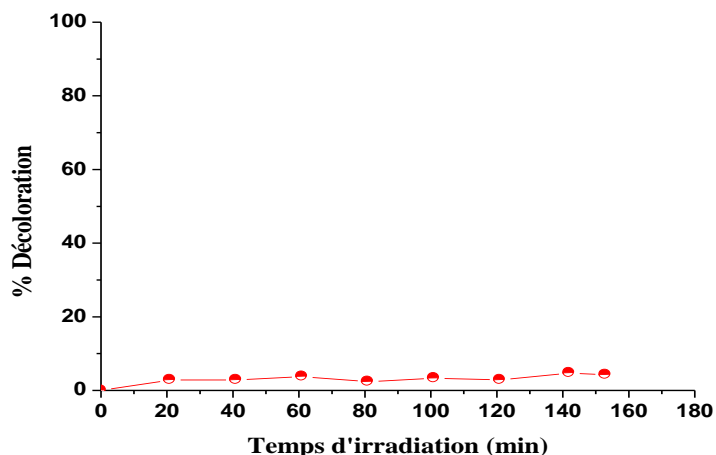


Figure VI-A- 10: cinétique de la photo-décoloration du colorant carmin indigo 5mg/L par photolyse directe (la lampe visible de 500W)

b) Etude de l'effet de présence du matériau

L'étude de cinétique de réaction photo-catalytique du colorant carmin indigo en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en colorant de 10 à 24 mg/L. Les résultats obtenus en présence des deux matériaux sont présentés dans la figure VI-A-11. Les courbes tracées montrent que pour chaque concentration de colorant, la photo-décoloration est plus rapide et meilleure avec Bi-Zn-TiO₂ qu'avec TiO₂-P25. En effet et à titre d'exemple pour une concentration de 16 mg/L en carmin indigo, le temps de photo-décoloration avec Bi-Zn-TiO₂ est de 70 minutes alors qu'avec TiO₂-P25 il est de 120 minutes.

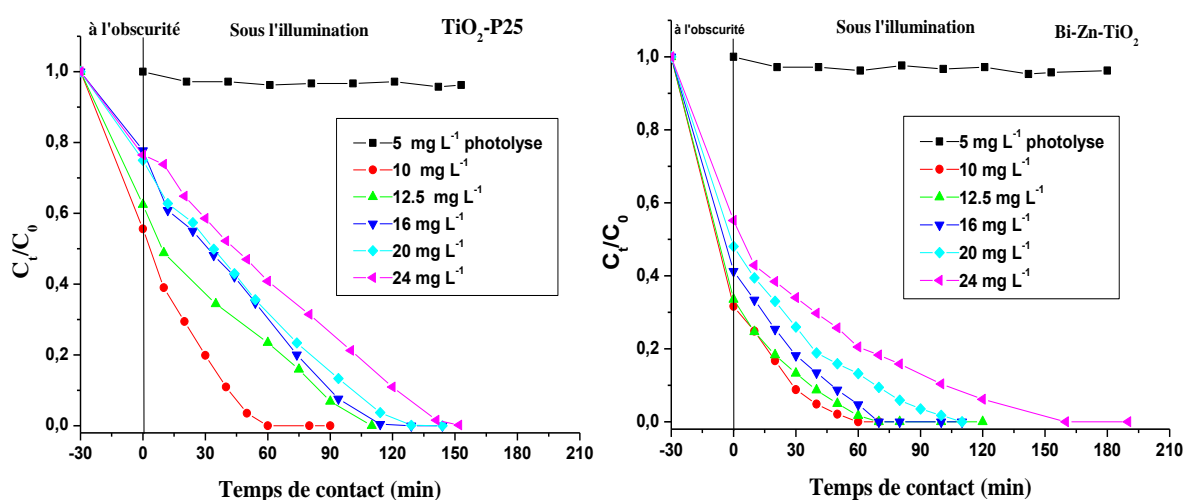


Figure VI-A- 11: Cinétique de dégradation photo-catalytique du carmin indigo par TiO₂-P25 et par Bi-Zn-TiO₂ à différentes concentrations.

La figure VI-A-12 décrit l'évolution spectrale d'une solution de carmin indigo à 16 mg/L lors de sa photo-dégradation par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ respectivement.

Le suivi de l'évolution spectrale par spectroscopie UV-visible de la photo-dégradation du carmin indigo par les deux matériaux sous irradiation visible présenté dans la figure VI-A-13, montre que ce processus est lié à la disparition progressive des bandes d'absorption qui indique la destruction des bandes essentielles caractérisant les transitions au niveau des cycles aromatiques et des groupement sulfonates. La décoloration rapide de la solution engendre le déclin de l'intensité et par la suite la disparition de la bande d'absorption dans la région visible, confirmant ainsi une élimination du groupement chromophore. Par ailleurs, la diminution de l'intensité des bandes d'absorption dans la région UV nous laisse supposer une dégradation totale de la molécule.

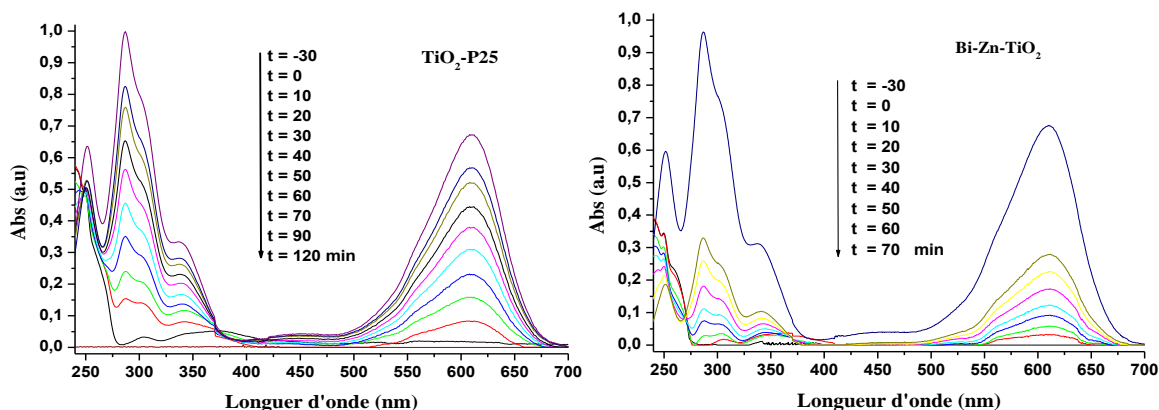


Figure VI-A- 12: Spectre de balayage de Carmin Indigo à 16 mg/L après photo-dégradation par les deux matériaux sous irradiation visible.

En récapitulatif, l'efficacité des deux matériaux a été comparée et tracée sous forme d'histogramme dans la figure VI-A-13 et ce dans le cas d'une concentration en carmin indigo de 16 mg/L et un rapport solide sur solution de 1 g/L, il en ressort qu'un taux de 100 % a été obtenu durant 70 min en présence de Bi-Zn-TiO₂, alors que en présence de TiO₂-P25, un taux de 72% a été obtenu et ce après 120 min d'irradiation.

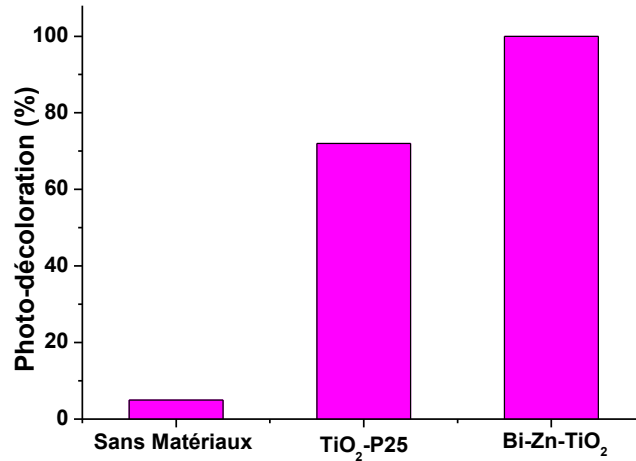


Figure VI-A- 13: Récapitulatif des résultats de photo-décoloration du carmin indigo par après 70 min d’irradiation en présence de TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂.

VI-A-3-4-2. Modélisation de la cinétique de la photo-dégradation

Pour décrire les cinétiques de dégradation du carmin indigo, nous nous sommes inspirés des résultats relatées dans la littérature [426, 427, 428]. Dans la plupart des cas, la cinétique de la photo-dégradation de nombreuses molécules organiques, est décrite comme étant celle des réactions d’ordre un avec une vitesse qui a pour équation:

$$V = -\frac{dc}{dt} = K_{app} C \quad \text{Eq. VI-A-11}$$

Où:

V: Vitesse de dégradation photocatalytique (mg L⁻¹ min⁻¹);

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

C: Concentration en solution du colorant (mg/L); t: temps d’irradiation (min).

L’intégration de l’équation VI-A-11 (avec la limitation: C_t=C_{icorr} quand t = 0) aboutit à

l’équation suivante: $Ln \frac{C_{icorr}}{C_t} = K_{app} t$ **Eq. VI-A12**

Le traçage de Ln (C_{icorr}/C_t) en fonction du temps (t) donne une ligne droite dont la pente est égale à k_{app}.

La figure VI-A-14 illustre le traçage de Ln (C_{icorr}/C_t) en fonction du temps pour la photo-dégradation du carmin indigo par le TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ à différentes

concentrations initiales respectivement. Les figures montrent que, la dégradation photocatalytique du carmin indigo par les deux matériaux suit une cinétique du premier ordre.

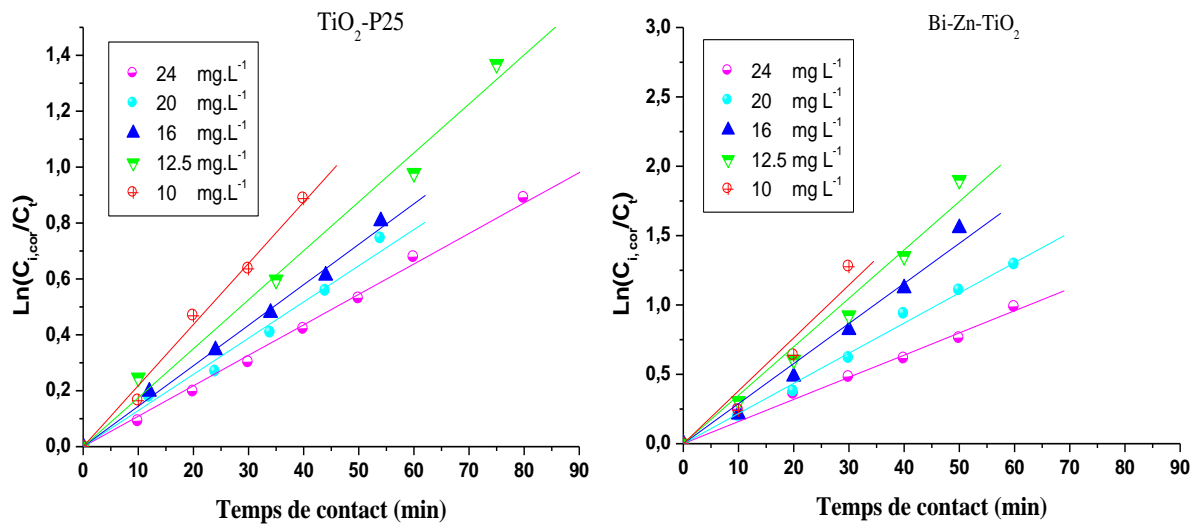


Figure VI-A- 14: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-dégradation du carmin indigo par les deux matériaux.

Le tableau VI-A-3 regroupe les valeurs de constantes cinétiques k_{app} et les vitesses de concentrations initiales V_0 à différentes concentrations initiales de carmin indigo avec le rapport solide/liquide de 1 g/L et pH naturel de la solution 6,1. On constate que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant avec des valeurs de coefficient de corrélations (R^2) supérieurs à 0,956 dont l'intervalle de concentration initial (de 10 à 24 mg/L).

Tableau VI-A- 3: Les paramètres cinétiques de la photo-décoloration du Carmin indigo par les deux matériaux sous irradiation visible.

Matériaux	C_i (mg/L)	$C_{i,corr}$ (mg/L)	K_{app} (min ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	V_0 (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
TiO₂-P25	10,0	5,57396	0,02186	31,71	0,12185	0,9922
	12,5	7,91596	0,01751	39,57	0,13861	0,9894
	16,0	12,43602	0,01448	47,87	0,18007	0,9953
	20,0	14,9888	0,01294	53,57	0,19396	0,9848
	24,0	18,29102	0,01089	63,65	0,19919	0,9975
Bi-Zn-TiO₂	10,0	3,18512	0,03812	18,18	0,12142	0,9568
	12,5	4,07508	0,03492	19,85	0,14230	0,9836
	16,0	6,11418	0,02888	24,00	0,17658	0,9885
	20,0	9,53194	0,02174	31,88	0,20722	0,9937
	24,0	14,7787	0,01597	43,40	0,23602	0,9862

Dans la catalyse hétérogène, la cinétique réactionnelle peut être suivie par plusieurs modèles, un modèle proposé par Langmuir et Hinshelwood [429, 430, 431, 432,433] est très

largement utilisé dans la catalyse et la photo-catalyse hétérogène. Ce modèle repose sur le fait que la cinétique réactionnelle ou comme dans notre cas la cinétique photo-catalytique est intimement liée au phénomène de surface c'est-à-dire à l'adsorption du réactif ou du polluant à la surface du photo-catalyseur. Cette adsorption peut être décrite par le modèle de Langmuir, Le modèle de Langmuir-Hinshelwood est donné par l'équation suivante :

$$V_0 = K_{app} C_0 = \frac{K_{ads} K_{L-H} C_0}{1 + K_{L-H} C_0} \quad \text{Eq. VI-A-13}$$

Avec:

V_0 : la vitesse initiale de dégradation (mg/L, min);

K_{L-H} : la constante de vitesse de Langmuir-Hinshelwood (mg/L min);

K_{abs} : la constante d'équilibre d'adsorption sur l'adsorbant en L/mg;

C_0 : la concentration initiale de la solution (mg/L).

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de dégradation photo-catalytique de solution de carmin indigo pour les deux matériaux est tracé sous forme de graphe sur la figure VI-A-15, L'allure des courbes tracées suit belle et bien le modèle de Langmuir-Hinshelwood, cette allure ressemble à l'isotherme de type I.

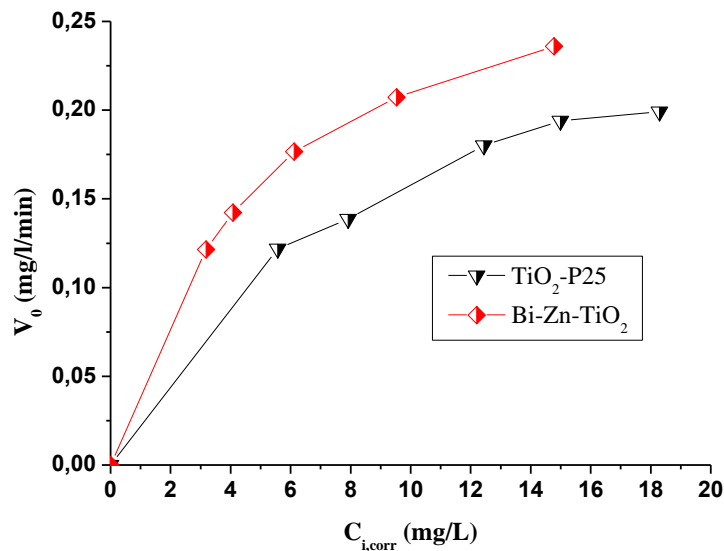


Figure VI-A- 15: Effet de la concentration initiale sur la vitesse initiale de dégradation photo-catalytique de carmin indigo par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂,

La détermination des paramètres du modèle Langmuir-Hinshelwood est réalisée par le tracé de la forme linéarisée de ce modèle dont l'équation peut s'écrire:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}} + \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} * \frac{1}{C_0} \quad \text{Eq.VI-A-14}$$

Le tracé donc de l'inverse de la vitesse initial $1/v_0$ en fonction de l'inverse de la concentration initiale $1/C_0$ est présenté dans la figure VI-A-16, Les courbes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/V_0$ et $1/C_0$,

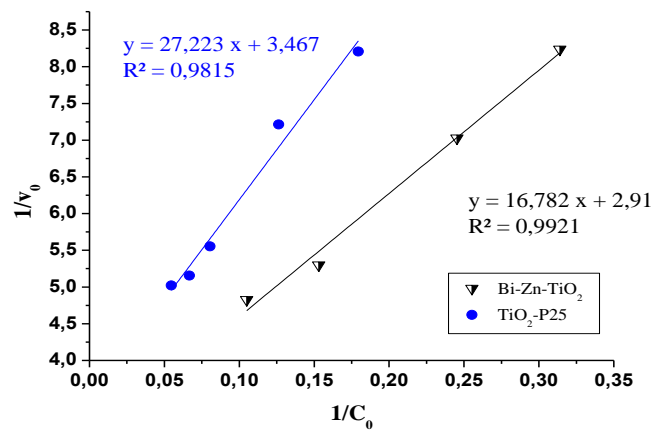


Figure VI-A- 16: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-décoloration du carmin indigo par les deux matériaux

A partir des tracés de la figure VI-A-16, les constantes K_{L-H} et K_{ads} du modèle ont été déterminées et leurs valeurs sont regroupées dans le tableau VI-A-4.

Tableau VI-A- 4: Constantes du model de Langmuir–Hinshelwood pour les deux matériaux.

Matériaux	K_{L-H} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_{ads} (L mg ⁻¹)	R^2
TiO₂-P25	0,288	0,1274	0,9815
Bi-Zn-TiO₂	0,323	0,1896	0,9987

La première observation faite est que la valeur de la constante K_{L-H} est nettement supérieure à celle de K_{ads} . Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, de multiples hypothèses ont été avancées pour expliquer cette différence. Lin et al, [434] supposent que cette augmentation de K_{L-H} est due à une photo-adsorption, alors que selon Cunningham et al, [435,436], la réaction de photo-dégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution. Meng et al, [437] pensent plutôt à une insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction. Et enfin, Xu et al, [438] supposent qu'il y aurait un

changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

VI-A-3-5. Identification des espèces responsable à la photo-catalyse

Les radicaux superoxyde $O_2^{\bullet-}$, HO^{\bullet} , les trous et les électrons photo-générés sont des espèces actives qui contribuent d'une manière mutuelle ou individuelle dans la dégradation photo-catalytique des polluants organiques. L'ajout des scavengers (inhibiteurs d'espèces actives) a été proposé pour identifier les espèces actives responsables de la dégradation [439, 440]. La figure VI-A-17 montre le rôle de différents scavengers utilisés pour identifier les espèces actives dans la décoloration photo-catalytique par Bi-Zn-TiO₂ sous la lumière visible, Une décoloration complète obtenue après 70 min sans aucun scavengers. L'addition de Na₂EDTA (en tant que piègeur de trou) diminue le taux de décoloration; en effet après 70 min d'irradiation seulement 30% ont été obtenus. De plus, environ 45% de décoloration était atteint durant le même temps d'irradiation lorsque l'acide ascorbique (comme scavengers de superoxyde) est utilisé. En outre, la présence de l'éthanol (comme piègeur de radicaux HO^{\bullet}) provoque une petite diminution de taux de photo décoloration en comparant à celui du cas sans scavengers. Cependant, une décoloration totale a été obtenue en 30 min lorsque AgNO₃ (comme piègeur des e^-) était utilisé. Ce résultat indique que h^+ est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée et minime de $O_2^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} respectivement. Une courte recombinaison des paires électron/trou photo-générés existe; cela est prouvé quand AgNO₃ est ajoutée, ainsi, une décoloration totale est obtenue avec h^+ après 30 min d'irradiation indiquant que Ag⁺ inhibe la recombinaison des paires e^-/h^+ .

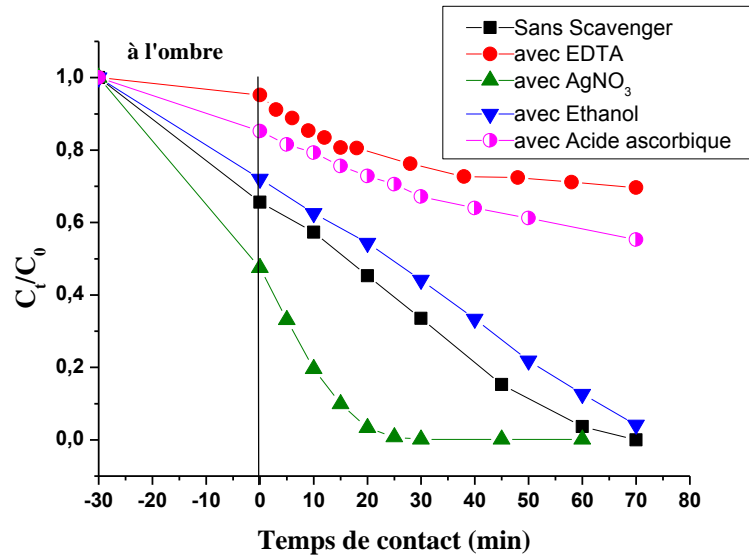
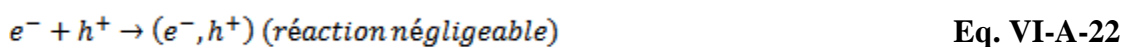
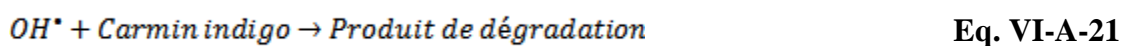
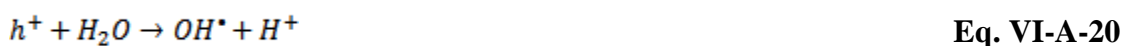
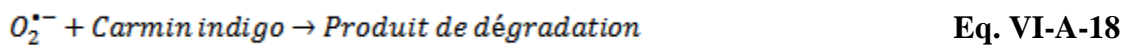
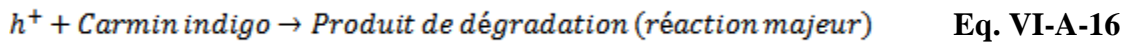
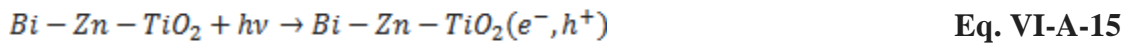


Figure VI-A- 17: Identification des espèces actives avec différent scavengers sur la photo-dégradation de carmin indigo à 16mg/L sous la lumière visible en présence de Bi-Zn-TiO₂.

La présence de bismuth et de zinc provoque le déplacement de TiO₂ vers le visible et inhibe ou retarde la recombinaison des paires électron/trou. Le mécanisme pour la photo-décoloration de carmin d'indigo avec les quatre espèces actives sous irradiation de lumière visible peut être décrit par les réactions suivantes,



Le carmin indigo est un colorant anionique qui est adsorbé préférentiellement sur la surface d'un support de photo-catalyseur par une charge positive que le trou h^+ . Ainsi, ce colorant réagit directement avec le trou h^+ . Cette réaction semble être aussi dominante.

L'oxygène adsorbé sur la surface du photo-catalyseur réagit avec la charge négative e^- pour devenir un radical superoxyde. Ce radical, sans quitter la surface du photo-catalyseur, réagit directement avec le colorant. Peu de radicaux hydroxyles sont générés, ils sont adsorbés par quelques molécules d'eau adsorbées. Ceci est probablement dû à l'occupation totale de la surface du matériau par les molécules de colorant. Par conséquent, on peut dire que l'adsorption de polluant sur la surface du photo-catalyseur est très importante pour le processus photo-catalytique.

VI-A-3-6. L'étude de la réutilisation du photo-catalyseur

La stabilité de Bi-Zn-TiO₂ comme photo-catalyseur sous irradiation de la lumière visible a été testé après cinq cycles (Figure VI-A-18). Le photo-catalyseur présente une très bonne efficacité, et stable même après cinq utilisations. En effet, le taux de la photo-décoloration de 100 % après 70 minutes dans chaque cycle était inchangé et le matériau reste efficace même après cinq utilisations.

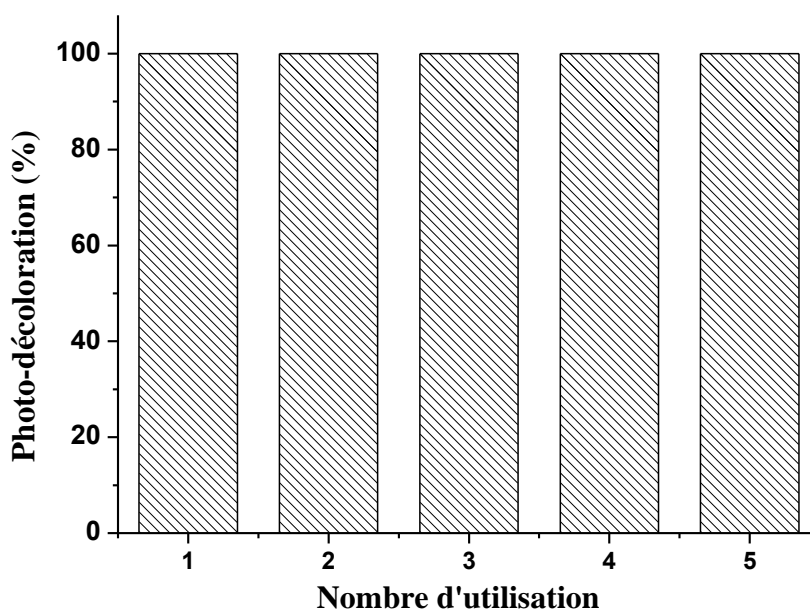


Figure VI-A- 18: Etude de la stabilité de Bi-Zn-TiO₂ dans la décoloration photo-catalytique du carmin indigo après cinq utilisations sous la lumière visible, ($C_i = 16$ mg/L, pH = 6,1, rapport solide/solution = 1g/L).

Partie B: Photo-réduction de chrome hexa valent

VI-B-1. Introduction

Le chrome est largement utilisé dans plusieurs activités industrielles, telles que le tannage du cuir, la finition des métaux, la teinture, les textiles, la fertilisation, etc. [441-443]

Le chrome hexa valent Cr(VI) est le plus toxique de toutes les espèces de chrome parce qu'il est un oxydant très fort, il peut attaquer le système respiratoire, les reins, le foie, la peau et les yeux, [444-447], il est toxique pour la plupart des organismes, lorsque sa concentration est supérieure à 0,05 mg/L et peut causer des irritations et des dommages de la peau humaine [448-450], à cause de sa toxicité il est classé dans le groupe cancérigène pour l'homme par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) [451, 452],

Dans la plus part des cas, le chrome peut être dans deux états d'oxydation courants Cr(III) et Cr(VI). Le chrome hexa valent est cancérigène et toxique par contre le Cr (III) est moins toxique et peut être facilement précipité ou adsorbé sur une variété des substances organiques et inorganiques à un pH alcalin ou neutre.

Les sources industrielles telles que le chromage, l'électronique, la métallurgie, la transformation du bois et le tannage du cuir industries libèrent le Cr(VI) dans les effluents. Ces effluents doivent être traités avant leur rejet dans les eaux de surface. Les méthodes généralement utilisées pour traiter les eaux usées contenant du chrome hexa valent sont l'adsorption, l'échange ionique et la réduction par des méthodes chimiques suivies par coagulation-précipitation [74], Il s'avère que même après le traitement, les eaux sortent des stations d'épuration avec des faibles concentrations en Cr(VI) et qui sont en générale légèrement supérieures à la CMA.

L'objet de cette partie de travail porte sur l'étude comparative de la réduction photocatalytique de chrome hexa valent en faible concentration entre le TiO₂ dopé au zinc et au bismuth (Bi-Zn-TiO₂) et le TiO₂-P25 commercial et ce sous la lumière visible.

VI-B-2. Matériels et méthodes

La solution de chrome hexa valent a été préparée à des concentrations désirées à partir de K₂CrO₄.

La solution d'acide oxalique a été préparée à des concentrations désirées à partir de H₂C₂O₄ 2H₂O.

La fixation des pH a été réalisée par des solutions 0,1 M de HCl ou de NaOH.

Une lampe de 500 Watts de marque Tungstram a été utilisée à une distance de la solution de 17 cm.

VI-B-2-1. Dosage du chrome

Le chrome hexa valent résiduelle a été suivi par complexation au 1,5-diphénylcarbazide, le complexe formé est détecté par spectrométrie UV-vis à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR/4000. Pour cela une courbe d'étalonnage a été réalisée. Cette méthode d'analyse est valable uniquement à des faibles concentrations, ainsi pour le suivi de la concentration résiduelle en Cr(VI) des dilutions sont nécessaires.

La préparation des solutions pour établir la courbe d'étalonnage est présentée comme suit :

VI-B-2-1-1. Solution acide de diphénylcarbazide

Dans une fiole de 250 ml, 2,5 g de 1,5-diphénylcarbazide chimiquement pure a été dissoute dans un volume de 245 mL d'alcool éthylique à 95°, et 5 ml de l'acide sulfurique 2,5 M, la solution est conservée dans un flacon teinté et au réfrigérateur, elle reste stable pendant un mois environ.

VI-B-2-1-2. Solution mère étalon de chrome à 1000 mg/L

3,734g de chromate de potassium (K₂CrO₄) a été dissoute dans un litre de l'eau distillée, La solution fille étalon de chrome à 10 mg/L est obtenue par dilution de 100 fois de la solution mère étalon,

a) Choix de la longueur d'onde

Pour choisir la longueur d'onde d'absorption maximale, nous avons effectué des mesures d'absorbance d'une solution de chrome de concentration 10,0 mg L⁻¹ en faisant varier la longueur d'onde dans le domaine du visible, Les résultats sont donnés dans la figure

VI-B-1 et montrent que l'absorption maximale correspond à la longueur d'onde $\lambda=540$ nm, Cette valeur est identique à celle trouvée par Rodier, (1997).

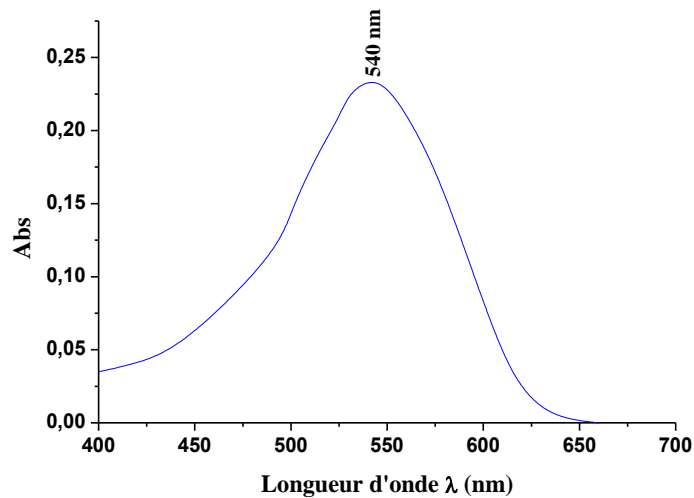


Figure VI-B- 1: Balayage spectral dans le domaine visible du complexe formé entre le Cr(VI) et le diphénylcarbazine.

VI-B-2-2. Cinétique d'adsorption

VI-B-2-2-1. En présence de l'acide oxalique

Dont le but d'étudier la cinétique d'adsorption de chrome VI par le Bi-Zn-TiO₂ et le TiO₂-P25, 100 mL d'une solution de 10 mg/L en chromate et 0,1 g de matériau ont été mis sous agitation à l'abri de la lumière avec une solution d'oxalate à 10 mg/L à pH 3,2 et à température ambiante. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers pendant 2 heures puis centrifugés. Les concentrations à l'équilibre en Cr(VI) dans les surnageant, après complexation au diphénylcarbazine, sont analysées à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-vis HACH DR4000.

VI-B-2-2-2. En absence de l'acide oxalique

Dans les mêmes conditions que précédentes, 100 mL d'une solution de 10 mg/L en Cr(VI) à pH naturel et 0,1 g de matériau (Bi-Zn-TiO₂, TiO₂-P25) ont été mis en suspensions sous une agitation à l'abri de la lumière. Des prélèvements ont été effectués à des intervalles de temps réguliers durant 180 minutes, puis centrifugés. La concentration résiduelle en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

VI-B-2-3. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'auparavant avec des solutions contenant un mélange de solution de Cr(VI) et d'oxalate à différentes concentrations initiales. Les solutions sont agitées pendant le temps optimum pour les deux matériaux, puis centrifugées. La concentration résiduelle en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

VI-B-2-4. Cinétique de la photo-réduction de chrome VI

La cinétique de la réduction photo-catalytique a été réalisée en absence et en présence de matériau et d'oxalate.

VI-B-2-4-1. En absence du catalyseur: photolyse directe

L'effet de l'absence de photo-catalyseur a été réalisé en présence d'oxalate sous la lumière visible. Cette étude a été effectuée dans un bécher de 250 mL contenant 100 mL de solution de Cr(VI) et d'oxalate ($R_{(Eq-g. Oxa/Eq-g. Cr(VI))}=1$) à 10 mg/L en absence du catalyseur à pH acide et à température ambiante. L'irradiation est assurée par une lampe visible de 500 W à une distance de 17 cm de la solution. Les prélèvements d'environ 5 ml sont effectués à des temps réguliers, centrifugés et les concentrations résiduelles en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

VI-B-2-4-2. En présence du catalyseur

L'étude de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) en présence du catalyseur Bi-Zn-TiO₂ et TiO₂-P25 avec un rapport solide/solution de 1 g/L a été réalisée de la même façon que la photolyse directe à différente concentration en Cr(VI) comprise entre 10 et 20 mg/L à un pH 3,2 et à température ambiante.

Un échantillon est d'abord, prélevé de chaque concentration, pour confirmer la valeur de sa concentration initial ($t=-30$ min), ensuite, la solution est laissée sous agitation à l'abri de la lumière, en contact de matériau, pendant 30 minutes jusqu'à atteindre l'équilibre d'adsorption. Après cette période de contact, un échantillon est prélevé pour être analysé ($t=0$ min), puis la lampe est allumée. Le suivi de la réduction photo-catalytique de Cr(VI) est réalisé en effectuant des prélèvements à des temps réguliers. Après centrifugation des échantillons prélevés, les concentrations résiduelles en Cr(VI) dans les surnageant ont été analysées comme ci-dessus.

VI-B-3. Résultats et discussions

VI-B-3-1. Etablissement de la courbe d'étalonnage

A partir de la solution étalon de chrome (VI) à 10,0 mg/L, nous avons préparé les solutions filles de concentrations allant de 0,1 à 0,5 mg/L, le complexant 1,5-diphénylcarbazine a été ajouté dans chaque solution et laissée au repos pendant 10 minutes. Le témoin étant de l'eau distillée et le complexant. La coloration rose apparue après 10 minutes est mesurée spectrométrie à 540 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible HACH DR/4000. La courbe d'étalonnage pour le Cr(VI) à $\lambda_{\max} = 540$ nm est présentée sur la Figure VI-B-2.

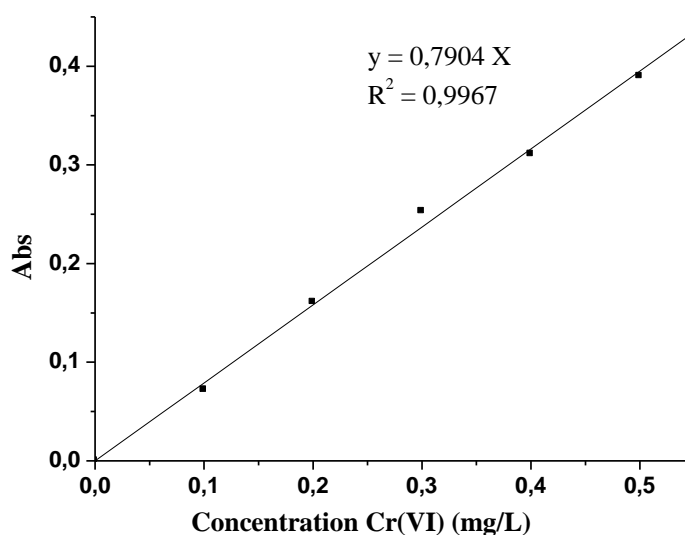


Figure VI-B- 2: Courbe d'étalonnage du dosage du Cr(VI) par diphenylcarbazine.

VI-B-3-2. Cinétique d'adsorption

VI-B-3-2-1. Détermination du temps d'équilibre

L'étude de la cinétique d'adsorption a été effectuée avec les deux matériaux TiO₂-P25 et le Bi-Zn-TiO₂. La variation des quantités de Cr(VI) adsorbé en fonction du temps de contact est tracée sous forme de graphe dans la figure VI-B-3. Le phénomène d'adsorption du chrome (VI) par les deux matériaux est rapide, l'équilibre est atteint au bout de vingt minutes, en effet, dans de nombreux travaux concernant la fixation des électrolytes tels que le cadmium, le zinc, le plomb, le cuivre par les argiles, se fait en 10 à 15 min [454, 455], cette rapidité peut être expliquée probablement par le fait qu'il s'agit d'un processus d'échange ionique.

La quantité maximale du chrome (VI) adsorbée en présence d'oxalate par les deux matériaux est de 2,0 et 4,2 mg/g pour le TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ respectivement. Ces valeurs sont très faibles, cependant, le matériau Bi-Zn-TiO₂ affiche une quantité d'adsorption à l'équilibre vis-à-vis de Cr(VI) élevée en comparaison à celle de TiO₂-P25, ceci peut être dû aux caractéristiques de surface (volume et diamètre des pores) de Bi-Zn-TiO₂ différentes à celles de TiO₂-P25.

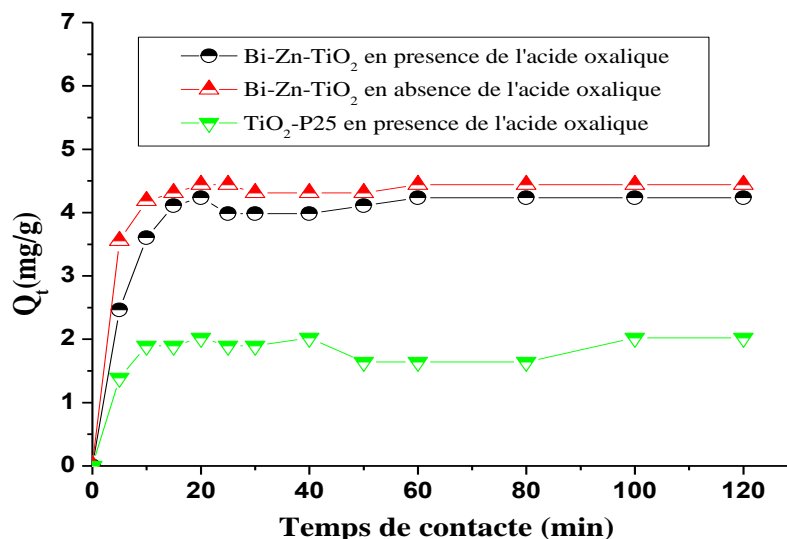


Figure VI-B- 3: Cinétique d'adsorption de chrome (VI) par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ en présence et en absence de l'acide oxalique.

Par ailleurs, la quantité d'adsorption à l'équilibre du chrome (VI) adsorbée par Bi-Zn-TiO₂ en absence d'oxalate est légèrement supérieure à celle adsorbée en sa présence. En effet, des quantités d'adsorption à l'équilibre de Cr(VI) de 4,4 et 4,2 mg/g ont été obtenues en absence et en présence d'oxalate respectivement. L'adsorption de Cr(VI) par ce matériau a été légèrement concurrencée par la présence d'anion oxalate (C₂O₄²⁻), ainsi une légère adsorption d'oxalate a probablement eu lieu à la surface de matériau à la place d'anions chromates (CrO₄²⁻).

VI-B-3-2-2. Ordre cinétique de l'adsorption

Les résultats d'adsorption de Cr(VI) en présence d'acide oxalique tracés dans les graphes de la figure VI-B-4 (a) et (b) montre que:

La cinétique d'adsorption de chrome (VI) suit mieux le modèle du pseudo-second ordre que celui du premier. En effet les coefficients de corrélation R² du pseudo-second ordre sont largement supérieurs à 0,98, alors qu'ils sont médiocres dans le cas du pseudo-premier ordre.

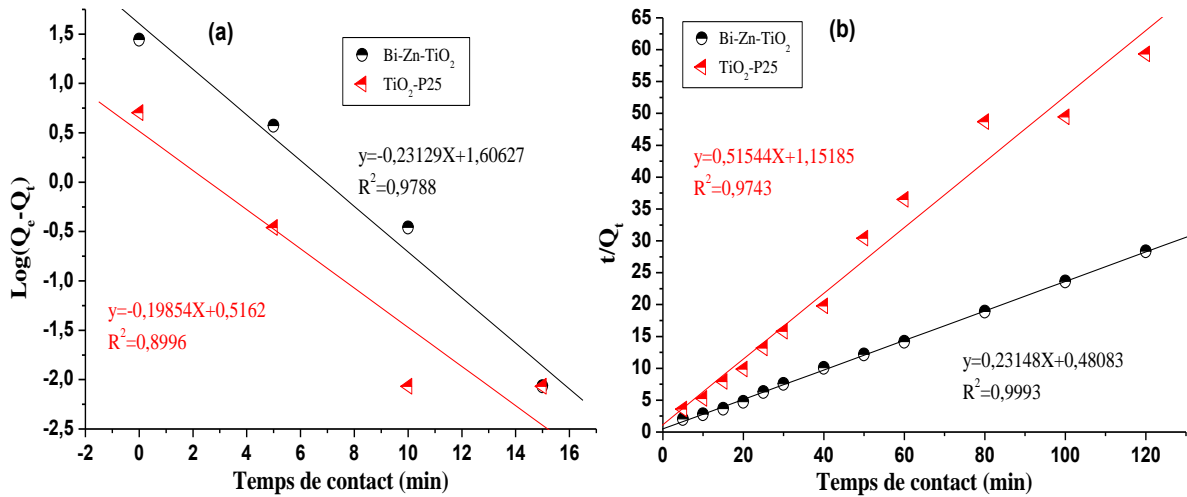


Figure VI-B- 4: Modélisation des résultats cinétiques d’adsorption de Cr(VI) par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ en présence d’acide oxalique selon les modèles (a) pseudo-premier-ordre et (b) pseudo-second-ordre.

Les résultats d’adsorption de Cr(VI) par Bi-Zn-TiO₂ en absence d’acide oxalique ont été tracés selon les deux modèles et sont présentés dans la figure VI-B-5 (a) et (b).

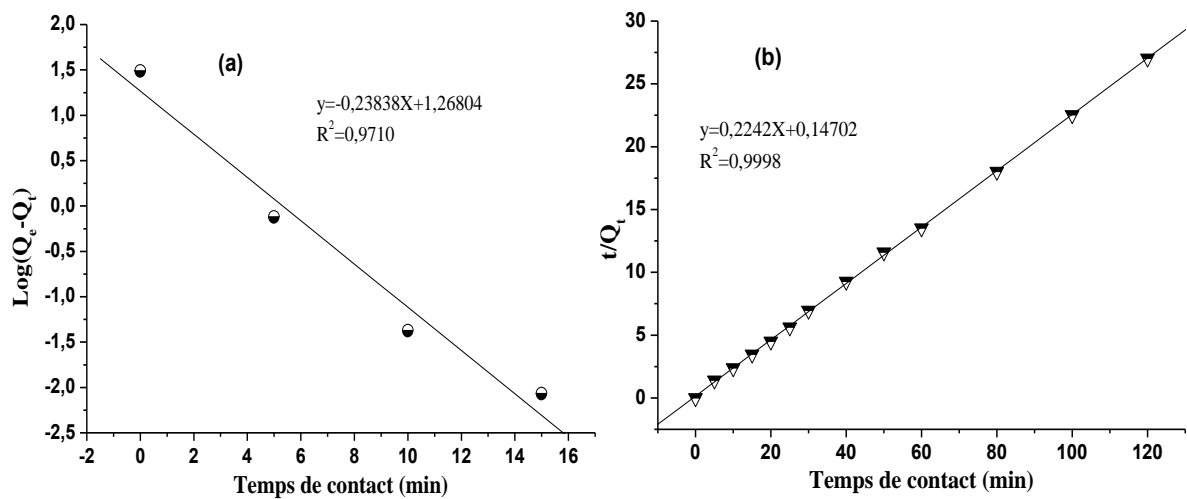


Figure VI-B- 5: Application des deux modèles cinétiques d’adsorption de Cr(VI) par Bi-Zn-TiO₂ en absence de l’acide oxalique selon (a) pseudo-premier ordre et (b) pseudo-second ordre.

A partir des tracés des figures VI-B-4 et VI-B-5, les paramètres des deux modèles pour les deux matériaux ont été déterminés et sont présentés dans le tableau VI-B-1.

Tableau VI-B- 1: les paramètres des deux modèles cinétiques appliqués à l'adsorption du chrome (VI) par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂,

Matériaux	Q _{e,exp} mg/g	Pseudo-premier ordre			Second-second ordre		
		k ₁ (min ⁻¹)	Q _{e,cal} (mg/g)	R ²	k ₂ (mg/g,min)	Q _{e,cal} (mg/g)	R ²
TiO₂-P25	2,02	0,1958	1,67	0,8996	0,2306	1,94	0,9743
Bi-Zn-TiO₂							
<i>Avec l'acide oxalique</i>	4,23	0,2312	4,98	0,9788	0,2314	4,32	0,9993
<i>Sans l'acide oxalique</i>	4,43	0,2383	3,55	0,9710	0,3418	4,46	0,9998

Les premières constatations faites à partir du tableau VI-B-1:

1. La constante de vitesse du second ordre pour le Bi-Zn-TiO₂ est supérieure à celle trouvées pour le TiO₂-P25, ce qui indique que l'adsorption de chrome (VI) par Bi-Zn-TiO₂ est plus rapide que celle de TiO₂-P25. Cette rapidité est due probablement à la porosité de Bi-Zn-TiO₂ qui plus élevé à celui de TiO₂-P25.
2. La capacité d'adsorption de Bi-Zn-TiO₂ vis-à-vis de chrome (VI) (Q_e= 4,23 mg/g (avec l'Ac. Oxa), et 4,43 mg/g (sans Ac. Oxa)) est presque deux fois plus supérieure que celle de TiO₂-P25 (Q_e= 2,02 mg/g).

VI-B-3-3. Isotherme d'adsorption

Les résultats d'adsorption de Cr(VI) par les deux matériaux TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ sont tracés dans la figure VI-B-6, il en ressort que les tracés suivent une isotherme de type I. Pour ce type d'isotherme plusieurs modèles ont été proposés, parmi ces modèles deux sont les plus faciles à utiliser, il s'agit du modèle de Freundlich et celui de Langmuir dont les équations ont été données dans la partie A de ce chapitre. Les résultats obtenus ont été tracés selon ces deux modèles linéarisés dans la figure VI-B-7.

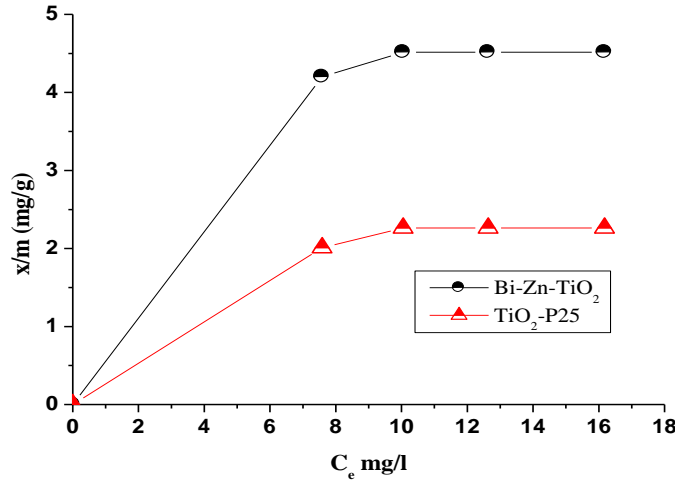


Figure VI-B- 6: Isotherme d'adsorption de chrome (VI) par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂,

Il en ressort à partir des coefficients de corrélation que les résultats expérimentaux suivent plutôt le modèle de Langmuir que celui de Freundlich. Ainsi, les paramètres des deux modèles ont été déterminés à partir de leurs équations linéaires et ils sont regroupés dans le tableau VI-B-2.

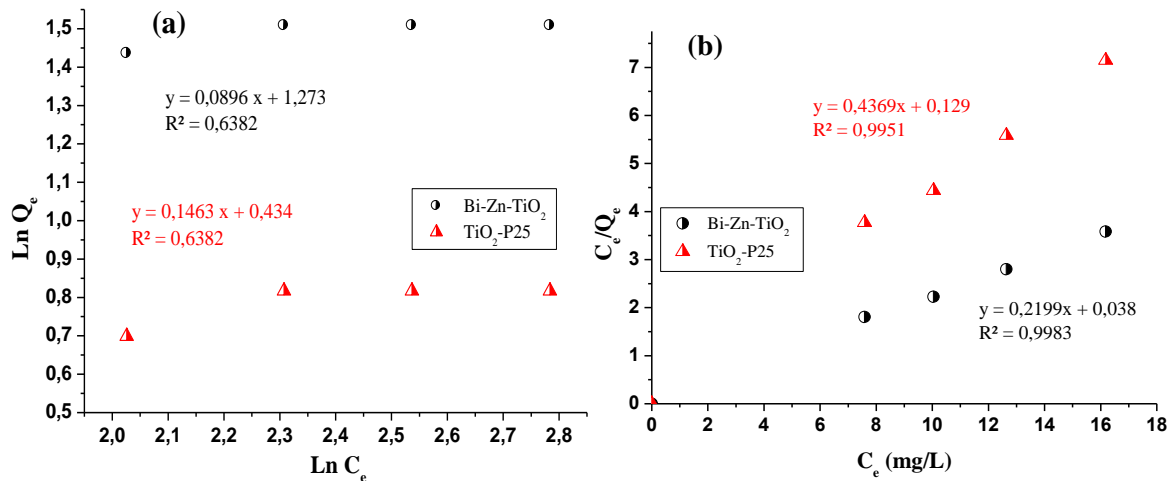


Figure VI-B- 7: Modélisation de l'adsorption de Cr(VI) en présence d'acide oxalique par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ selon les deux modèles linéarisés de Freundlich (a) et de Langmuir (b).

Tableau VI-B- 2: Les paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes d'adsorption de Cr(VI) par les deux matériaux.

Matériau	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	n	K	R ²	b (L/g)	Q _m (mg/g)	R ²
TiO ₂ -P25	6,8352	1,5434	0,6382	0,0563	2,3	0,9951
Bi-Zn-TiO ₂	11,1607	3,5715	0,6382	0,0083	4,5	0,9983

Les constatations faites à partir des graphes de la figure VI-B-7 révèlent que les résultats d'élimination de Cr(VI) par les deux matériaux TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ sont en adéquation beaucoup plus avec le modèle de Langmuir qu'avec celui de Freundlich. En effet, les valeurs du coefficient de corrélation du modèle de Langmuir ($R^2 > 0,99$) sont largement supérieures à celles du modèle de Freundlich.

Il en ressort également du tableau VI-B-2 que la capacité d'adsorption de Bi-Zn-TiO₂ vis-à-vis de Cr(VI) est légèrement supérieure à celle de TiO₂-P25.

VI-B-3-4. Aspect cinétique de la photo-réduction de Cr(VI)

VI-B-3-4-1. Cinétique de la photo-réduction

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

La cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) par photolyse direct pendant 180 minutes (en absence du matériau et en présence d'acide oxalique) est présentée dans la figure VI-B-8. Il apparaît à partir du graphe de la figure VI-B-8 que le Cr(VI) résiste bien aux irradiations de la lumière visible. En effet, un taux de photo-réduction de 14% a été obtenu après 15 minutes d'irradiation sous la lampe visible malgré la présence d'acide oxalique et à pH = 3,2. Ce faible taux de réduction est resté inchangé même après 120 minutes, ce résultat peut être dû à une réaction d'oxydo-réduction entre les oxalates et le Cr(VI). Cependant et même si cette réaction peut avoir lieu, elle est très lente.

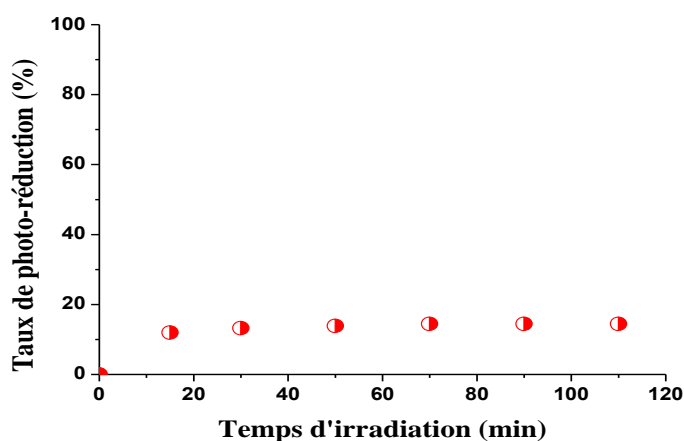


Figure VI-B- 8: Cinétique de la photo-réduction du chrome (VI) en absence de matériau :

($C_{i(\text{Cr(IV)})} = 10 \text{ mg/L}$, $C_{i(\text{A, Ox})} = 10 \text{ mg/L}$, $V = 100 \text{ mL}$, sous la lampe visible)

b) Etude de l'effet de présence du matériau

L'étude de cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) en fonction de la concentration initiale a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales en Cr(VI) de 10 à 20 mg/L avec un rapport entre l'acide oxalique et Cr(VI) de 1. Les figures VI-B-9 rapportent le suivi de la concentration résiduelle en Cr(VI) de sa photo-réduction par les deux matériaux Bi-Zn-TiO₂ et TiO₂-P25 en fonction du temps. Les courbes montrent que le chrome (VI) sous irradiations de la lumière visible et en présence du matériau disparaît avec le temps, cette élimination est une réduction probablement en chrome (III) ou même d'avantage. Le temps nécessaire pour sa réduction vari selon la concentration initiale. Notons que la photo-réduction de chrome (VI) par le Bi-Zn-TiO₂ est plus rapide que celle observée pour le TiO₂-P25.

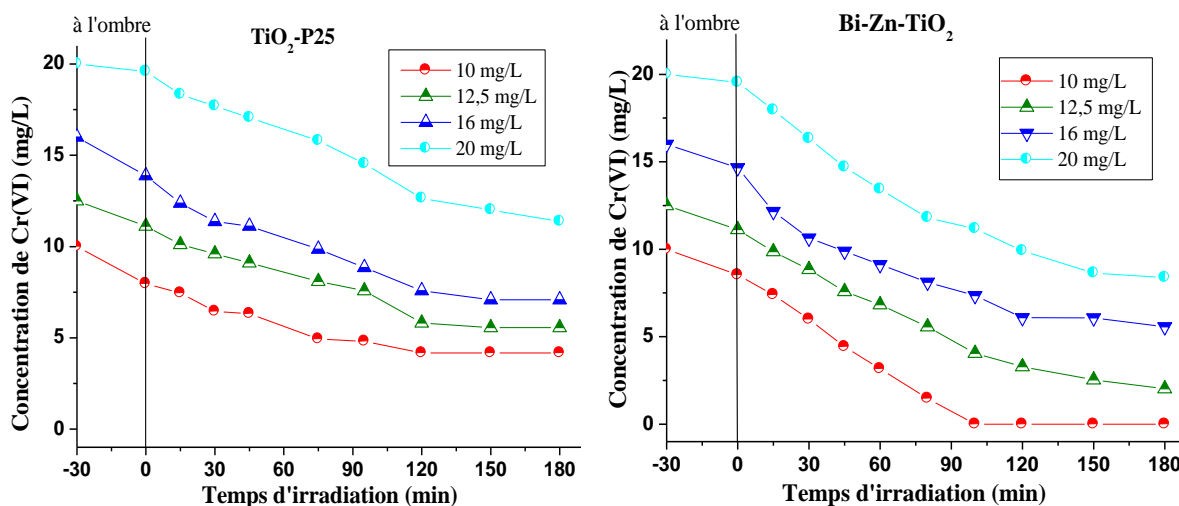


Figure VI-B- 9: Cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) par les deux matériaux à différentes concentrations.

Les tracés des graphes de la figure VI-B-9 révèlent une différence dans l'efficacité entre les deux matériaux dans la photo-réduction de Cr(VI). En effet, le Bi-Zn-TiO₂ a montré des taux de réduction photo-catalytique plus meilleurs que ceux obtenus avec le TiO₂-P25. De plus, le temps de la photo-réduction est plus court avec Bi-Zn-TiO₂ qu'avec TiO₂-P25. A titre d'exemple et pour une concentration initiale en Cr(VI) de 10 mg/L, la photo-réduction est de 100% en 120 minutes alors qu'elle est de 60,2% durant la même période. Cette différence d'efficacité est montrée dans un tracé en histogramme dans la figure VI-B-10.

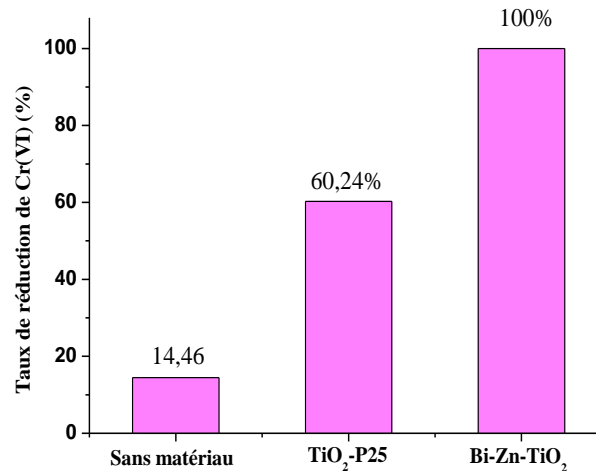


Figure VI-B- 10: Récapitulatif des résultats de photo-réduction de Cr(VI) par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ ([Cr (VI)]= 10 mg/L, rapport solide/liquide=1 g/L, pH acide, temps d'irradiation sous lampe visible=120 min).

VI-B-3-2. Modélisation de la cinétique de la photo-réduction de Cr(VI)

Les équations des modèles cinétiques ont été rapportées dans la partie A de ce chapitre (pages : 127-130). Les résultats de la cinétique de la photo-réduction par les deux matériaux à différentes concentrations initiales ont été tracés dans la forme linéarisée du modèle premier ordre et sont présentés dans la figure VI-B-11. L'adéquation des résultats tracés avec le modèle linéarisé est vérifiée par les valeurs des coefficients de corrélation R². Ainsi, à partir des équations des droites tracées, les valeurs de la constante cinétique apparente k_{app}, celles de la vitesse initiale v₀ et celles de R² sont regroupées dans le tableau VI-B-3.

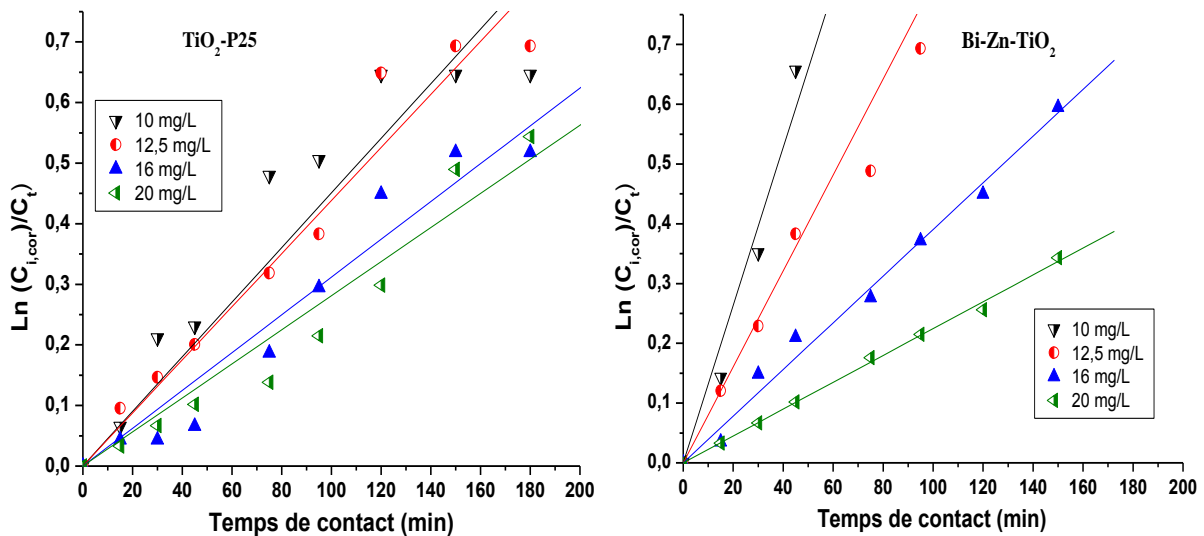


Figure VI-B- 11: Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à la photo-réduction de Cr(VI) par les deux matériaux.

Il en ressort du tableau VI-B-3 que la vitesse initiale augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en Cr(VI) avec des valeurs de coefficient de corrélations (R^2) compris entre 0,9242 et 0,9963 pour les deux matériaux dans l'intervalle de concentration initial entre 10 et 20 mg/L.

Tableau VI-B- 3: Les paramètres cinétiques de la concentration initial et de matériau sur la photo-réduction de Cr(VI).

Matériaux	[Cr(VI)] _i (mg/L)	[Cr(VI)] _{i,corr} (mg/L)	k _{app} (min ⁻¹)	v ₀ (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	R ²
TiO₂-P25	10,0	7,96257	0,00451	0,0359	0,9562
	12,5	11,1223	0,00438	0,0487	0,9816
	16	11,8806	0,00312	0,0502	0,9737
	20	19,5904	0,00281	0,0550	0,9737
Bi-Zn-TiO₂	10	8,5313	0,03029	0,1134	0,9242
	12,5	11,1223	0,0153	0,1301	0,9899
	16	14,6612	0,00954	0,1568	0,9911
	20	19,5904	0,00472	0,1959	0,9963

[Cr(VI)]_i : Concentration initiale en Cr(VI).

[Cr(VI)]_{i,corr} : Concentration initiale corrigé en Cr(VI).

L'effet de la concentration initiale sur la vitesse de la réduction photo-catalytique de la solution de chrome (VI) pour les deux matériaux est représenté sur la figure VI-B-12. Les courbes de la figure indiquent que, la vitesse initiale de réduction augmente avec l'augmentation de la concentration de solution de chrome (VI).

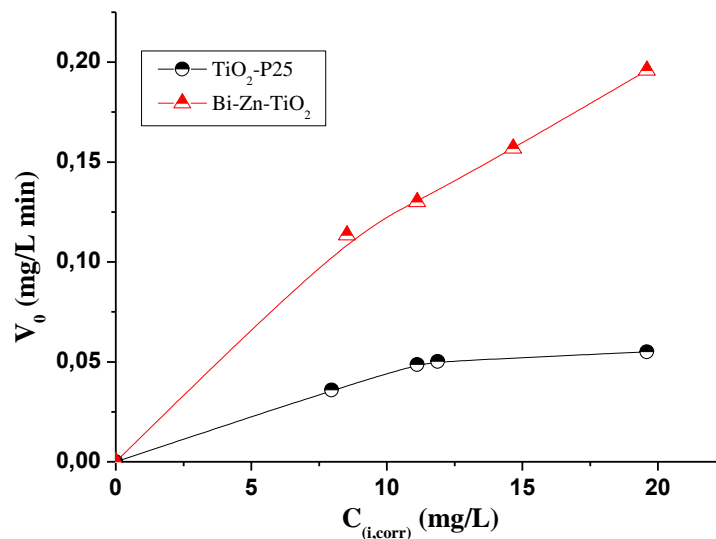


Figure VI-B- 12: Profile la vitesse initiale de la réduction photo-catalytique en présence d'acide oxalique par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ de Cr(VI) en fonction de sa concentration initiale corrigée.

L'adéquation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood a été vérifiée par le tracé de l'inverse de la vitesse initial $1/v_0$ en fonction de l'inverse de la concentration initiale $1/C_0$ (figure VI-B-13). Les graphes de la figure montrent une relation linéaire entre $1/v_0$ et $1/C_0$ dans le cas de Bi-Zn-TiO₂ avec un coefficient de corrélation R^2 de 0,98. Cependant dans le cas de TiO₂-P25 la valeur de ce coefficient est de 0,8741. Les pentes de ces droites correspondent à $1/(K_{L-H}K_{ads})$ et les ordonnées à l'origine à $1/K_{L-H}$. ont été déterminés et leurs valeurs correspondantes sont regroupées dans le tableau VI-B-3.

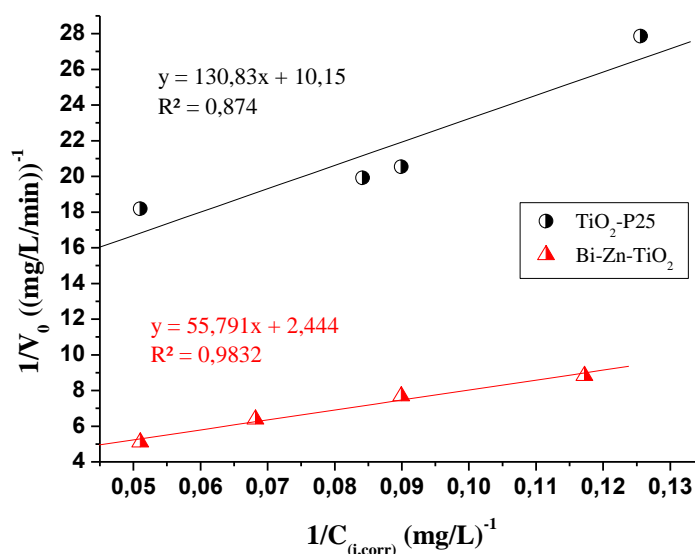


Figure VI-B- 13: Application du modèle linéaire de Langmuir-Hinshelwood à la photo-réduction de chrome (VI) par TiO₂-P25 et Bi-Zn-TiO₂ sous irradiation visible (pH acide, rapport solide/liquide: 1 g/L, lampe visible de 500 W).

Tableau VI-B- 4: Constantes du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour les deux matériaux.

Matériaux	K_{L-H} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	K_{ads} (l mg ⁻¹)	R^2
TiO ₂ -P25	0,0985	0,0776	0,8741
Bi-Zn-TiO ₂	0,4091	0,0439	0,9832

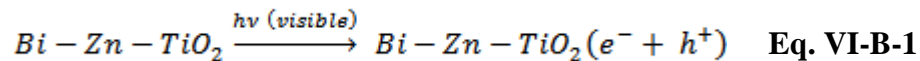
Les valeurs de K_{L-H} sont 0,0985 mg L⁻¹ min⁻¹ pour TiO₂-P25 et 0,4091 mg L⁻¹ min⁻¹ pour Bi-Zn-TiO₂. En comparant ces constantes cinétiques, il en ressort que la vitesse de la photo-réduction de Cr(VI) par Bi-Zn-TiO₂ est quatre fois plus rapide que celle avec TiO₂-P25.

VI-B-3-5. Effet de la concentration de l'acide oxalique sur la réduction du Cr(VI)

L'effet de la concentration de l'acide oxalique sur la cinétique de la photo-réduction du Cr(VI) a été réalisé avec différents rapport d'équivalent-gramme d'acide oxalique sur Cr(VI), ce rapport varie entre 0 et 2 pour une concentration en Cr(VI) de 10 mg/L en maintenant le rapport solide/solution de 1 g/L et à pH naturel de la solution de 3,2. Les résultats montrent que le taux de la photo-réduction augmente au fur et à mesure que le rapport d'équivalent-gramme du rapport acide oxalique/Cr(VI) augmente jusqu'à rapport égale à 1 (tableau VI-B-5). En effet, après 120 min d'irradiation, une décoloration totale (100 %) est obtenue, au-delà de rapport 1, le taux de photo-réduction durant le même temps de contact diminue et devient égal à 60 % pour un rapport de 2. Cette chute d'efficacité peut être expliquée probablement par adsorption compétitive entre les anions oxalates et chromates à la surface de photo-catalyseur. Ceci confirme également que la photo-réduction de Cr(VI) se fait à la surface et elle dépend des propriétés de surface de photo-catalyseurs.

L'amélioration du taux de la photo-réduction de Cr(VI) avec l'augmentation du rapport confirme, d'un côté, l'importance de la présence d'un agent réducteur comme l'oxalate et de l'autre côté, permet de fixer la dose nécessaire et suffisante afin d'assurer la réaction de la photo-réduction et d'éviter l'excès du produits. Les principales réactions possibles que nous pouvons suggérer durant le processus de la réduction du Cr(VI) sur la surface de Bi-Zn-TiO₂ peuvent être décrites comme suit :

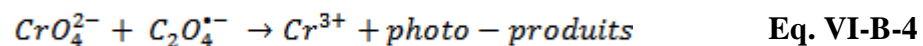
- Photo-excitation du TiO₂:



- Réaction des additifs avec les trous positifs:



- Réduction du Cr(VI) par les radicaux des additifs:



- Réduction du Cr(VI) par les électrons:

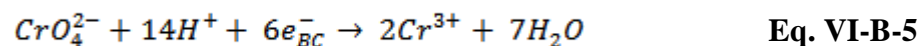


Tableau VI-B- 5: Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction du rapport Equivalent-g de l'acide oxalique.

% photo-réduction				
	Rapport d'Equivalent-g (Acide Oxalique/Cr(VI))			
Temps	0	0,5	1	2
15	50,6	47,5	26,4	25,0
45	52,9	52,5	55,9	33,75
95	54,1	52,5	75,47	52,5
120	54,1	52,5	100,0	60,0
180	54,1	55,0	100,0	67,5
K_{app} (min⁻¹)	0,0013	0,0015	0,0135	0,0058

La figure VI-B-14 illustre la variation de la constante de vitesse K_{app} en fonction du rapport d'équivalent-gramme entre l'acide oxalique et le Cr(VI) pour la photo-réduction de ce dernier en présence de Bi-Zn-TiO₂.

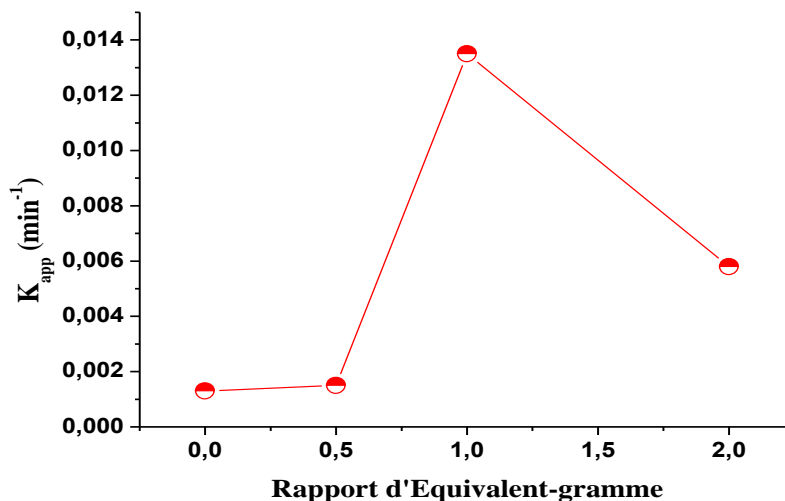


Figure VI-B- 14: L'effet du rapport d'équivalent –gramme de l'acide oxalique et le Cr(VI) sur la constante cinétique de la photo-réduction de Cr(VI) par Bi-Zn-TiO₂ dans un rapport solide/solution de 1g/L et à pH = 3,2.

VI-B-3-6. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)

Les résultats de la photo-réduction du Cr(VI) sous irradiation de la lumière visible à différents pH sont reportés dans la figure VI-B-15. D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de réduction du Cr(VI), Le taux de réduction du Cr(VI) est maximum (100%) pour un pH faiblement acide (pH=3,2), après 120 min d'irradiation, cependant, ce taux diminue durant la même période à pH=6,2 (38,82%), et diminue davantage à pH neutre (pH=7,2) (17,65%). Ce résultat peut être expliqué probablement par deux raisons:

1. Le potentiel standard de réduction de Cr(VI) au Cr(III) varie de 1,32 V à pH 0 jusqu'à 0,38 V à pH 7 [456].
2. La charge de la surface du photo-catalyseur change en fonction du pH, elle est probablement chargée positivement à pH acide ce qui peut expliquer l'attraction électrostatique entre les ions chromates et la surface de Bi-Zn-TiO₂.

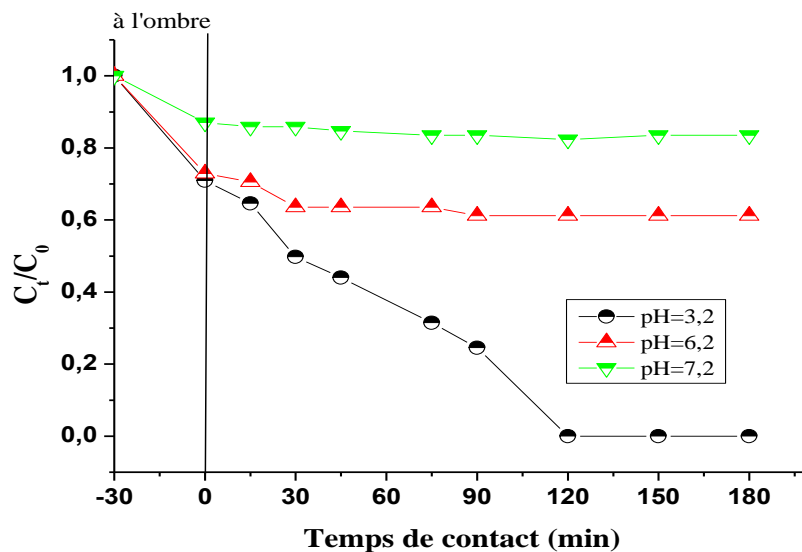


Figure VI-B- 15 : Effet du pH de la solution sur la photo-réduction du Cr(VI) par le Bi-Zn-TiO₂, Conditions: [Cr(VI)]=10 mg/L, [A OX]/[Cr(VI)]=1.

Afin de calculer les constantes de vitesse apparente, nous avons tracés $\ln(C_{i\text{corr}}/C_t)$ de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps d'irradiation, obtenue à différentes valeurs de pH. La figure VI-B-16 représentant ces courbes, montre qu'elle corrèle parfaitement avec l'allure d'une droite d'équation $\ln(C_{i\text{corr}}/C_t)$ en fonction du temps d'irradiation avec des coefficients de corrélation élevés ce qui permet de déduire que la réduction du Cr(VI) suit la

réaction du pseudo premier ordre. Les résultats des taux de réduction et les constantes de vitesse apparente sont reportés dans le tableau VI-B-6.

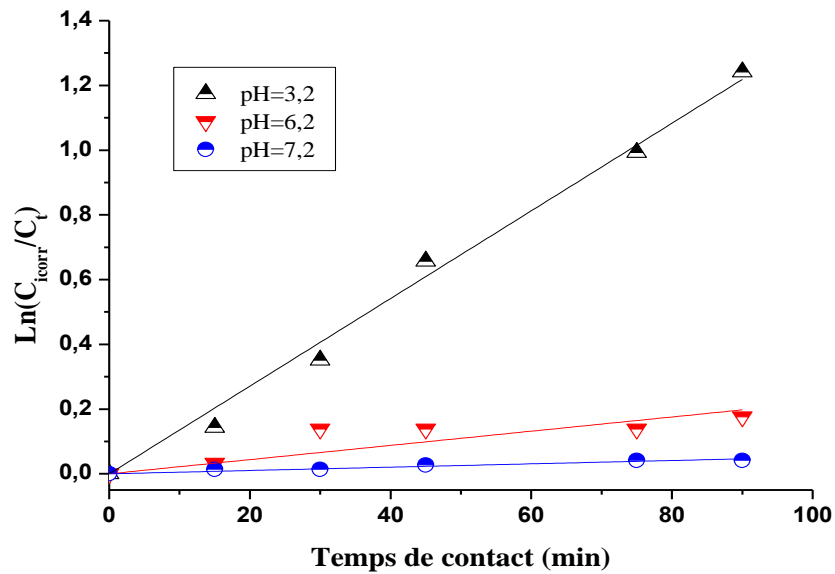


Figure VI-B- 16: Cinétique de réduction du Cr(VI) en fonction du pH de la solution selon la réaction pseudo premier ordre.

Tableau VI-B- 6: Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction du pH de la solution.

pH	3,2	6,2	7,2
Photoréduction (%)	100	38,82	16,47
K_{app} (min⁻¹) *10⁴	135,4	22,0	5,1

La figure VI-B-17 illustre la variation de la constante de vitesse K_{app} en fonction du pH de la solution pour la photo-réduction du chrome (VI) en présence de Bi-Zn-TiO₂. Il est connu que les réactions d'oxydation par les chromates (Cr(VI)) sont réalisées dans un milieu fortement acide à des valeurs de pH théoriquement négatives, les résultats présentés dans le tableau montrent qu'il est possible de réduire d'une manière photo-catalytique le Cr(VI) même à pH faiblement acide comme valeur de 3,2. Cette photo-réduction peut avoir lieu même à des pH neutres mais avec des cinétiques lentes. Cette efficacité est due à l'interaction entre les chromates et les électrons de la bande de conduction après l'irradiation du matériau par la lumière. En effet, il a été démontré que les chromates jouent un rôle de piègeurs

d'électrons (scavenger) dans la détermination des espèces responsable de la dégradation des composés organiques [439, 440].

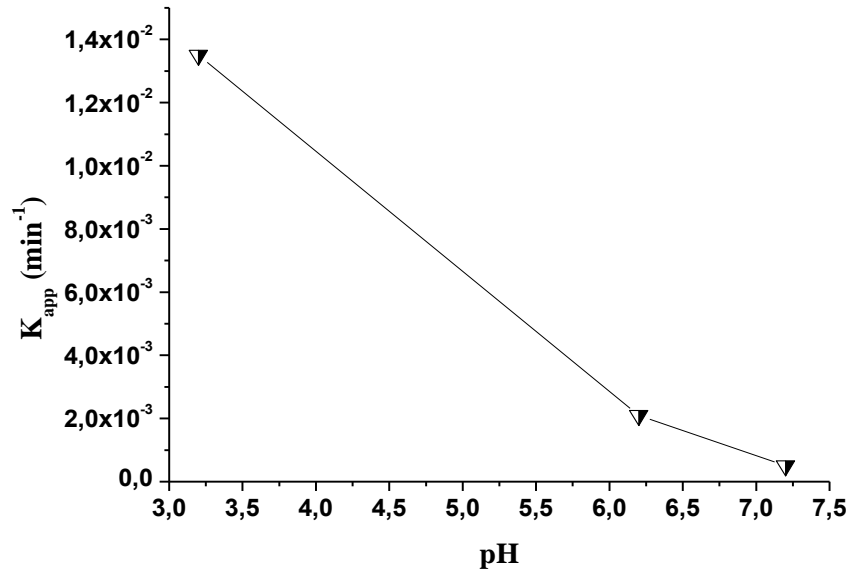


Figure VI-B- 17: variation de la constante de vitesse en fonction du pH de la solution pour la photo-réduction de chrome (VI) par Bi-Zn-TiO₂.

Conclusion Générale

Ce manuscrit réunit un travail qui s'inscrit dans la thématique de laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid ibn Badis de Mostaganem, il met en valeur un semi-conducteur modifié dans une application environnementale.

L'objectif de ce travail, était donc de préparer un semi-conducteur modifié ayant une activité photocatalytique dans le domaine du visible et l'appliquer dans l'élimination de deux polluants organique et minéral (le colorant carmin indigo et le chrome hexa valent). La préparation de semi conducteur modifié a été réalisée par la voie de synthèse des hydroxydes double lamellaires en utilisant trois métaux de transition le Titane, le bismuth et le zinc et l'uré comme réactif de précipitation douce. Cette préparation a été réalisée en fixant les rapports molaires des métaux et celui de l'urée sur les trois métaux, par contre le passage d'hydroxyde double lamellaire en oxyde de titane dopé au bismuth et zinc a été effectué à différentes températures. Les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, ATG, UV-vis DRS, XPS, BET et le MEB. La DRX a révélé la présence de la phase anatase et l'oxyde de zinc, par ailleurs, on a noté aucun pics caractéristique de la phase rutile ni celle d'oxyde bismuth. L'analyse par UV-vis DRS a montré l'extension de la bande d'absorption de l'oxyde de titane dopé au bismuth et zinc vers le visible avec un maximum d'absorption à 402 nm. L'adsorption de N_2 à 77 K a mis en évidence une surface BET de $Bi-Zn-TiO_2$ calciné à $670^\circ C$ légèrement inférieure à celle de TiO_2 -P25 commercial, en revanche, le volume et le diamètre des pores sont largement supérieures à ceux de TiO_2 -P25.

Le matériau préparé a été utilisé en comparaison avec le TiO_2 -P25 dans deux applications différentes sous la lumière visible, la photo-dégradation d'un colorant anionique (carmin indigo) et à la photo-réduction de chrome hexa valent en présence d'un agent réducteur (acide oxalique).

Les résultats de la photodégradation de carmin indigo ont révélé l'efficacité de $Bi-Zn-TiO_2$ meilleurs que celle de TiO_2 -P25. En effet, le matériau $Bi-Zn-TiO_2$ possède une capacité d'adsorption vis-à-vis de carmin indigo d'environ 15 mg/g (malgré faible) mais trois fois plus supérieure que celle de TiO_2 -P25.

Par ailleurs, une cinétique de photo-décoloration est plus rapide avec Bi-Zn-TiO₂ qu'avec TiO₂-P25. Cette cinétique suit le modèle de premier ordre et celui de Langmuir-Hinschlwood. Par exemple pour une concentration en colorant de 16 mg/L, les temps de décoloration totale obtenus en présence de Bi-Zn-TiO₂ et de TiO₂-P25 sont de 70 et 120 minutes respectivement. Cependant, le colorant carmin indigo a montré une résistance à sa photolyse par la même lampe dans le visible et ce en absence de matériaux.

L'étude de l'identification des espèces actives dans la photo-dégradation de carmin indigo a démontré que le trou (h^+) est l'espèce active majoritairement responsable de la décoloration avec une contribution modérée et minime de $O_2^{\bullet-}$ et OH^{\bullet} respectivement.

Le matériau Bi-Zn-TiO₂ a montré une stabilité photocatalytique testée dans la décoloration de carmin indigo sous l'irradiation de la lumière visible après cinq (05) utilisations avec un taux de décoloration inchangé de 100%.

Dans l'étude de la photo-réduction de chrome hexa valent en présence et en absence d'acide oxalique, le matériau Bi-Zn-TiO₂ a montré tout d'abord une cinétique d'adsorption (à l'abri d'irradiation) aussi rapide que celle obtenue avec le TiO₂-P25 et ce en présence d'acide oxalique et le temps d'équilibre obtenu est de 20 minutes, par ailleurs, Bi-Zn-TiO₂ a montré une capacité d'adsorption vis-à-vis de Cr(VI) d'environ 4,5 mg/g et elle est presque deux fois plus supérieure que celle de TiO₂-P25 ($Q_e = 2,3$ mg/g).

Les résultats de la cinétique de la réduction photocatalytique de Cr(VI) en présence d'acide oxalique ont montré tout d'abord en absence de matériaux qu'elle est nulle et qu'en présence de matériaux la photo-réduction totale de Cr(VI) au bout de 120 et 240 min en présence de Bi-Zn-TiO₂ et TiO₂-P25 respectivement et ce pour une concentration en Cr(VI) de 10 mg/L à pH faiblement acide (3,2).

Dans l'étude de l'effet de l'absence et de la présence à différentes concentrations d'acide oxalique sur la réduction de Cr(VI) à pH faiblement acide par Bi-Zn-TiO₂, les résultats exprimés en taux de réduction en fonction de rapport d'Equivalent-gramme Acide oxalique/Cr(VI) (R= 0 ; 0,5 ; 1 et 2) ont montré qu'un taux de 54% de réduction de Cr(VI) a été obtenu en absence d'acide oxalique, cependant, ce taux augmente avec l'augmentation de la concentration en acide oxalique jusqu'à un maximum pour un rapport de d'équivalent-gramme d'acide/Cr(VI) de 1, au delà de ce rapport, l'efficacité diminue probablement due à une adsorption compétitive entre les anions chromates et oxalates.

Les résultats de l'effet de pH (3,2; 6,2 et 7,2) sur la photo-réduction de Cr(VI), montrent qu'une meilleure réduction photo-catalytique a été obtenue en milieu faiblement acide.

D'après les résultats que nous avons obtenus, nous pouvons conclure que le matériau préparé (Bi-Zn-TiO₂) a montré une activité photo-catalytique efficace sous la lumière visible dans la dégradation de carmin indigo et la réduction de chrome hexa valent meilleure que celle de TiO₂-P25 (commercial). En effet, le co-dopage de TiO₂ par deux métaux (bismuth et le zinc) a causé un déplacement de la bande d'absorption de TiO₂ vers le visible et inhibe ou ralenti la recombinaison des paires e^-/h^+ .

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

Références Bibliographiques

[1] J. Sarasa, M. P. Roche, M. P. Ormad, E. Gimeno, A. Puig, J. L. Ovelleiro, Treatment of a wastewater resulting from dyes manufacturing with ozone and chemical coagulation, *Elsevier Science*. 32 (1998) 2721-2727.

[2] N. J Krou, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, Thèse de doctorat en sciences (2010), université de Toulouse, France.

[3] A. Tor, Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite, *Desalination* 201 (2006) 267–276.

[4] A. Begum, S HariKrishna, I Khan, Analysis of Heavy metals in Water, Sediments and Fish samples of Madivala Lakes of Bangalore, Karnataka, *J. Chem. Tech.* 1 (2009) 245-249.

[5] S. C Bouafia, Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels, thèse co-tutelle de doctorat en sciences (2010), Université Paris-Est et Saad Dahleb.

[6] H. Karlsson. [et al.], Persistent Chlorinated Pesticides in Air, Water, and Precipitation from the Lake Malawi Area, Southern Africa, *J. Environ. Sci.* 34 (2000), 4490–4495.

[7] C. Bliefert, R. Perraud, *Chimie de l'Environnement: air, eau, sols, déchets*. De Boeck Univ, 2008.

[8] J. Hospitalier-Rivillon, R. Poirier, Drinking water intended to human consumption, *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 69 (2008) 496-505.

[9] P. Hartemann, Contamination des eaux en milieu professionnel, *EMC-Toxicologie Pathologie*, 1 (2004), 63–78.

[10] N. Oubagha, Décontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique, Thèse de doctorat en sciences (2011), université mouloud Mammeri Tizi Ouzou, Algérie.

[11] A. Catherine, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, Thèse de doctorat es-sciences (2009), université de Toulouse, France.

[12] M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, France, Culture et technique, (1993) 253.

[13] A. Bentouami, Contribution à l'étude de l'élimination de quelques polluants minéraux et organiques par des bentonites modifiées, Thèse doctorat (2007) université des Sciences Technologie d'Oran, Algérie.

[14] J. C. Beoglin, technique de l'ingénieur, traitement physicochimique de la pollution soluble. 1271 (1990) 1-18.

[15] V. M. Correia, T. Stephenson, J. Judd S., characterization of textile wastewaters: a review, J. environ. Technol. 15 (1994) 917-929.

[16] Z. A. Henriette, Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême-nord Cameroun, Thèse doctorat (2012), université de Lorraine de France et Ngaoundéré de Cameroun.

[17] D. T. Bennie, Occurrence of alkylphenols and alkylphenol ethoxylates, water qual. Res. J. Can., Review of the environmental, 34 (1998) 79-122.

[18] M. Eric, Les polysulfures: réactif d'inertage des métaux lourds dans les déchets sidérurgique, Thèse doctorat (1994) Université de Metz, France.

[19] G. Miquel, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport N°261 Sénat, 2000-2001.

[20] Décret exécutif N°93-160 Du 10 juillet 1993 réglementant les rejets effluents liquides industriels

[21] B. F. Cheikh; détection des polluants métalliques particulières dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser, Thèse doctorat (2006) université Claude Bernard LYON 1, France.

[22] M. S. OUALI. Cours de Procédés unitaires biologiques et traitement des eaux, Collection cours universitaires, Edition OPU 2001.

[23] O. Larue, E. Vorobiev, Floc size estimation in iron induced electrocoagulation and coagulation using sedimentation data, J. Miner. Process. 71(2003) 1-15.

[24] J. S. Taylor, E. P. Jacobs, Water treatment membrane processes, New York, McGraw-Hill, 1996 91-970.

[25] V. Calabro, G. Pantano, R. 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.

[26] B. V. D. Bruggen, L. Lejon, C. Vandecasteele., Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Techn.* 37 (2003) 3733-3738.

[27] C. Anselme, E. P. Jacobs, Water treatment membrane processes, New York, McGraw Hill Mallevalle. (1996) 401-1087.

[28] N. BARKA, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytiquesur TiO₂ supporté, Thèse de doctorat (2008), université Ibn Zohr Agadir, Maroc.

[29] V. K. Gupta, I.Ali, T.A. Saleh, A. Nayaka, S. Agarwal, Chemical treatment technologies for waste-water recycling. *RSC Adv.* 2 (2012) 6380–6388.

[30] L. Wang, J. Zhang, A. Wang, Fast removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption on to chitosan-g-poly (acrylic acid)/attapulgitite composite. *Desalination*, 266 (2011) 33–39.

[31] M. Zendeheel, Z. Kalateh, H. Alikhani, Efficiency evaluation of nay zeolite and TiO₂/nay zeolite in removal of methylene blue dye from aqueous solutions. *Iran. J. Environ. Health Sci. Eng.* 8 (2011) 265-272.

[32] S. Senthilkumaar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P. R. Varadarajan, C. V. Subburaam, adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste, *Bioresource Technol.* 97 (2006) 1618-1625.

[33] K. Santhy, P. Selvapathy, removal of reactive dyes from wastewater by adsorption on coir pith activated carbon, *Bioresource Technol.* 97 (2006) 1329-1336.

[34] K. Gergova, A. Galushko, N. Petrov, V. Minkova, Investigation of the porous structure of activated carbons prepared by pyrolysis of agricultural by-products in a stream of water vapor, *Carbon*, 30 (1992) 721-727.

- [35] E. U. Hidalgo, C. M. Castilla, J. R. Utrilla, M. F. Garcia, F. C. Marin, Activated carbon columns as adsorbents of gallic acid from aqueous solutions, Effect of the presence of different electrolytes, *Carbon*, 30 (1992) 107-111.
- [36] V. Strelko, D. Malik, Characterization and metal sorptive properties of oxidized active carbon, *J. Colloid. Interf. Science*, 250 (2002) 213–220.
- [37] R.K. Sani, U.C. Banerjee, Decolorization of triphenylmethane dyes and textile and dye-stuff effluent by *Kurthia* sp, *Enzyme and microbial. Tech.* 24 (1999) 433-437.
- [38] U. Pagga, K. Taeger, Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge, *Water Res.* 28 (1994) 1051-1057.
- [39] H. R. Hitz, W. Huber, R.H. Reed, Publication Sponsored by ETAD The Adsorption of Dyes on Activated Sludge, *J. Soc. Dyes colorists*, 94 (1978) 71-76.
- [40] E. Weber, N.L. Wolfe, Kinetic studies of the reduction of aromatic AZO compounds in anaerobic sediment/water systems, *Environ. Toxicol. Techn.* 6 (1987) 911-920.
- [41] C. M. Carliell, S. J. Barclay, N. Naidoo, Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic condotions, *Water SA*, 21 (1995) 61-69.
- [42] M. C. Venceslau, S. Tom, J. J. Simon, Characterisation of textile wastewaters - a review *Environ. Technol.* 15 (1994) 917-929.
- [43] S. Trabelsi, Etudes de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne "Jebel Chakir, Thèse de doctorat (2012), université Paris-Est et Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie.
- [44] 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, Thèse de doctorat (2010) université Toulouse III - Paul Sabatier, France.
- [45] W. H. Glaze, J. W. Kang, E. M. Aieta, Ozone–Hydrogen peroxide systems for control of organics in municipal water supplies, in: *Proc. 2nd Int. Conf. on the Role of Ozone in Water and Wastewater Treatment*. Tek Tran Intern., Ltd., Edmonton, Alberta. 28–29 (1987) 233.

- [46] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today*. 53 (1999) 51-59.
- [47] J. L. Lopez, E. F. S. Garcia, M. C. González, A. L. Capparelli, O Esther, M T. Hashem., A. M. Braun, Hydroxyl radical initiated photodegradation of 4-chloro-3,5-dinitrobenzoic acid in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A*. 137 (2000) 177-184.
- [48] T. Oppenländer, *Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts*. Ed. Wiley-VCH. 2003.
- [49] C. Shao-An, F. Wai-Kit, C. Kwong-Yu, P. K. Shen, Optimizing electron spin resonance detection of hydroxyl radical in water, *Chemosphere*, 52 (2003) 1797-1805.
- [50] D. W. Bahnemann, D. Bockelmann, R. Goslich, M. Hilgendorff, Photocatalytic detoxification of polluted aquifers: novel catalysts and solar applications. In: Helz, G.R., Zepp, R.G., Crosby, D.G. (Eds.), *Aquatic and Surface Photochemistry*. Lewis Publishers, Boca Raton. (1994) 349–367.
- [51] J. R. Bolton, S.R. Cater, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, in *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton, USA. (1994) 467-490.
- [52] S. Bilal-Butt, M. Nasir Masood., N. H. Hengra, C. M. Mansha, Gamma Radiolytic Degradation of 4-Chlorophenol Determination of Degraded Products with HPLC and GC-MS, *J. Anal. Environ. Chem.* 8 (2007) 75-81.
- [53] T. Tasaki., T. Wada., K. Fujimoto., S. Kai, K. Ohe, T. Oshima, Y. Baba, M. Kukizaki, Degradation of methyl orange using short-wavelength UV irradiation with oxygen microbubbles, *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 1103-1110.
- [54] A. C. Silva, J. S. Pic, Jr. G. L Sant'Anna, M. Dezotti, Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media, *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 965-971.
- [55] G. Li-Puma, A. Bono, D. Krishnaiah, J. G Collin, Preparation of titanium dioxide photocatalyst loaded on to activated carbon support using chemical vapor deposition: A review paper, *J. Hazard. Mater.* 157 (2008) 209-219.
- [56] F. Strickland, S. Perkins, Decolorization of Continuous Dyeing Wastewater by Ozone, *Text. Chem. Color.* 5 (1995) 11-16.

[57] Y. M. Slokar, A. Le-Marechal, Majcen, *Methods of Decoloration of Textile Wastewaters, Dyes Pigments.* 37 (1998) 335-356.

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

[59] I. Gultekin, N. H Ince, Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: effect of alpha-substituents, *Ultrason, Sonochem.* 13 (2006) 208-214.

[60] V. Augugliaro, C. Baiocchi, A. B. Prevot, E. Garcia-Lopez, V. Loddo, S. Malato, M. Giuseppe, L. Palmisano, M. Pazzi, E. ramauro, Azo-dyes photocatalytic degradation in aqueous suspension of TiO₂ under solar irradiation, *Chemosphere.* 49 (2002) 1223-1230.

[61] M. Styliidi, D. I. Kondarides, X. E. Verykios, Pathways of solar light induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions, *Appl Catal. B.* 40 (2003) 271-286.

[62] I. Oller, S. Malato, J. A. Sanchez-Perez, W. Gernjak, M. I. Maldonado, L. A Perez-Estrada., C. Pulgarin, A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale, *Catal. Today.* 122 (2007) 150-159.

[63] R. Mosteo, J. Sarasa, P. Ormad Maria., J. L Ovelleiro, Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters, *J. Agric. Food Chem.* 56 (2008), 7333-7338.

[64] K. Vinodgopal., D. E. Wynkoop, P. V. Kamat, Environmental photochemistry on semiconductor surfaces: photosensitized degradation of a textile azo dye, acid orange 7, on TiO₂ particles using visible light, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 1660-1666.

[65] C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A.* 140 (2001) 87-92.

[66] Y. Chen, K. Wang, L. Lou, Photodegradation of dye pollutants on silica gel supported TiO₂ particles under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A.* 163 (2004) 281-287.

[67] R. Bauer, H. Fallmann, The photo-Fenton oxidation -a cheap and efficient wastewater treatment method. *Res. Chem. Intermed.* 23 (1997) 341-354.

- [68] H. Fallmann, T. Krutzler, R. Bauer, S. Malato, J. Blanco, Applicability of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides, *Catal. Today*. 54 (1999) 309-319.
- [69] W. Spacek, R. Bauer, G. Heisler, Heterogeneous and homogeneous wastewater treatment-comparison between photodegradation with TiO₂ and the photo-Fenton reaction, *Chemosphere*. 30 (1995) 447-484.
- [70] M. S. Lucas, J. A Peres, Degradation of Reactive Black 5 by Fenton/UV-C and ferrioxalate/H₂O₂/solar light processes, *Dyes Pigments*, 74 (2007) 622-629.
- [71] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, M. Rodríguez, Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation, *Water Res.* 36 (2002) 1034-1042.
- [72] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, X. Choi, W. D. Bahnemann, Environmental application of semiconductor photocatalysis, *Chem. Rev.* 95 (1995) 69-75.
- [73] A. G. Vlyssides, M. Loizidou, P. K. Karlis, Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using Pt/Ti electrode, *J. Hazard. Mater.* 70 (1999) 41-52.
- [74] Q. W. Wang, A. T. Lemley, Oxidation of diazinon by anodic Fenton treatment, *Water Res.* 36 (2002) 3237-3244.
- [75] E. Z. Guivarch, S. Trevin, C. Lahitte, M. A Oturan, Degradation of azo dyes in water by Electro-Fenton process, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 38-44.
- [76] Y Songhu., M. Tian, Y. Cui, L. Lin, X. Lu, Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods, *J. Hazard. Mater. B.* 137 (2006) 573-580.
- [77] C. J. Matias, L. M. Teresa, S. Manuel, E. R. Bandala, Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes Pigments*, 69 (2006) 144-150.
- [78] D. Chebli, Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse co-tutelle de doctorat en sciences (2012) universités Ferhat Abbas de Sétif et Rennes 1.
- [79] E. Brillas, I. Sires, M. A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem Rev.* 109 (2009) 6570-6631.

[80] S. Hmami, Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels, Thèse co-tutelle de doctorat (2008) université Paris-Est et Tunis El Manar.

[81] J. Hoigne, Inter-calibration of OH radical sources and water quality parameters, *Water Sci Technol.* 35 (1997) 1-8.

[82] S. H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E. P. Dahlen, Jr. L. P. Payawan, M. Strawb., M. Worner, A. M. Braun, New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions, *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.

[83] O. Legrini, E. Oliveros E, A. M Braun, Photochemical Processes for Water-Treatment, *Chem. Rev.* 93 (1993) 671-698.

[84] K. Djebbar, S. Aliouche, H. Chenini, T. Sehili, Decolourization process of an azoque dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, *Desalination.* 247 (2009) 412-422.

[85] K. P. C Vollhardt, N. E. Schore., « *Traité de chimie organique* », 2 Ed.: De Boeck Université de Bruxelles, 1995.

[86] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun, Photochemical Processes for Water-Treatment. *Chem Rev*, 93 (1993) 671-698.

[87] J. R. Bolton, S. R. Cater, Homogeneous photodegradation of pollutants in contaminated water: an introduction, in *Aquatic and Surface Photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton, USA, (1994) 467-490.

[88] F. J Beltran, J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, Industrial wastewater advanced oxidation. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation, *Water Res.* 31 (1997) 2415-2448.

[89] J. Beltran-Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A. Peres, Comparison of the degradation of p-hydroxybenzoic acid in aqueous solution by several oxidation process, *Chemosphere.* 42 (2001) 351-359.

[90] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Heterogeneous Photocatalysis in the environment: Application to Water purification, in *Photocatalysis: Fundamentals and applications*, N. Serpone and E. Pelizzetti, Editors, Wiley: New York. (1989) 603-637.

- [91] P. Pichat, Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phase, *Catal. Today*. 19 (1994) 313-334.
- [92] M. A. Fox., M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.
- [93] A. G. S Prado, L. Leonardo Costa, Photocatalytic decoloration of malachite green dye by application of TiO₂ nanotubes. *J. Hazard. Mater.* 169 (2009) 297-301.
- [94] P. Kajitvichyanukul, N. Suntronvipart, Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method, *J. Hazard. Mater.* 138 (2006) 384-391.
- [95] M. M. M. Ballesteros, P. J. A. Sanchez, F. F. G. Acien, L. J. L. Casas, A. M Garcia-Ripoll, A. Arques, I. Oller, R. S. Malato, Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation: Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics, *Chemosphere*. 70 (2008) 1476-1483.
- [96] E. Z. Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [97] Y. Songhu, M. Tian, Y. Cui, L. Lin, X. Lu, Treatment of nitrophenols by cathode reduction and electro-Fenton methods, *J. hazard. Mater. B.* 137 (2006) 573-580.
- [98] M. V. M. Sarria, Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment. Thèse de doctorat (2003), École Polytechnique Fédérale de Lausannen, Suisse.
- [99] L. Lhomme, Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles. Thèse de doctorat (2006) Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1, France.
- [100] H. Raphaël, activité photo-catalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« medias ») application à la conception d'un photoréacteur pilote, thèse de doctorat, université Claude Bernard - Lyon 1, 2006.
- [101] H. J. H. Fenton, Oxidation of tartaric acid in the presence of ferrous ion, *J. Chem. Soc.* 65 (1894) 899-910.

[102] J. T. Spadaro, L. Isabelle, V. Renganathan, Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1994) 1389-1383.

[103] J. Bandara, C. Morrison, J. Kiwi, Degradation/decoloration of concentrated solutions of orange II. Kinetics and quantum yield for sunlight induced reactions via Fenton type reagents, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 99 (1996) 57-66.

[104] F. J. Benitez, J. L. Acero, F. J. Real. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions, *Water Res.* 35 (2001) 1338-1343.

[105] J. B. De Heredia, J. Torregrosa, J. R. Dominguez, J. A Peres. Kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent, *Chemosphere*, 45 (2001) 85-90.

[106] F. Haber, J. Weiss, The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts, *Proc. Roy. Soc. A.* 134 (1934) 332-351.

[107] T. G Le, J. De Laat, B. Legube, Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂, *Water Res.* 38 (2004) 2384-2394.

[108] C. Walling, T. Weil, Fenton's reagent revisited, *J. Chem. Kinet.* 6 (1974) 507-516.

[109] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide, *Nature*, 163 (1949) 692-694.

[110] W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. George, K. R. Hargrave, Reaction of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide part II - the ferric ion reaction, *Trans. Faraday. Soc.* 47 (1951) 591-616.

[111] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 2726-2732.

[112] K. A. Aida, Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée, Thèse de doctorat (2008), universités Paris-Est et Tunis El Manar.

[113] F. Gozzo, Radical and non-radical chemistry of the Fenton like systems in the presence of organic substrates, *J. Mol. Catalysis A: Chem.* 171 (2001) 1-22.

- [114] H. Gallard, J. De Laat, B. Legube, Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mechanisms and simulation. *New J. Chem.* 22 (1998) 263- 268.
- [115] J. Sanz, J. I. Lombrana, A. M. De Louis, M. Ortueta, F. Varona, Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater, *Environ. Chem. Lett.* 1 (2003) 45-50.
- [116] E. Neyens, J. Baeyens, A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique, *J. Hazard. Mater.* 98 (2003) 33-50.
- [117] G. Sagawe, A. Lehnard, M. Lübber, D. Bahnemann, The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations, *Helv. Chem. Act.* 84 (2001) 3742-3759.
- [118] F. J. Rivas, F. J. Beltran, O. Gimeno, J. Frades, Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J. Agric. Food Chem.* 49 (2001) 1873-1880.
- [119] Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *J. Photochem. Photobiol. A.* 151 (2002) 129-135.
- [120] R. Z. Chen, J. J. Pignatello, Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2399-2406.
- [121] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Mechanism and kinetics of the OH radical intervention during Fenton-oxidation in the presence of significant amount of radical scavenger (Cl⁻), *Environ. Sci. Technol.* 34 (11) (2000), 2162-2168.
- [122] F. Salih, Enhancement of solar inactivation of *Escherichia coli* by titanium dioxide photocatalytic oxidation, *J. Appl. Microbiol.* 92 (2002) 920-926.
- [123] F. Amano, K. Nogami, R. Abe, B. Ohtani, Preparation and Characterization of Bismuth Tungstate Polycrystalline Flake-Ball Particles for Photocatalytic Reactions, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 9320-9326.
- [124] J. C. Ireland, P. Klostermann, E. W. Rice, R. M. Clark, Inactivation of *Escherichia coli* by Titanium Dioxide Photocatalytic Oxidation, *Appl. Environ. Microbiol.* 59 (1993) 1668-1670.
- [125] M. Bekbölet, C. V. Araz, Inactivation of *Escherichia coli* by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 32 (1996) 959-965.

[126] Z. Huang, P.C. Maness, D. M. Blake, E. J. Wolfrum, S. L. Smolinski, W. A. Jacoby, Bactericidal mode of titanium dioxide photocatalysis, *J. Photochem. photobiol. A.* 130 (2000) 163-170.

[127] S. Hammami, N. Oturan, N. Bellakhal, M. Dachraoui, M. A. Oturan, Oxidative degradation of direct orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: Application of the experimental design methodology, *J. Electroanal. Chem.* 610 (2007) 75-84.

[128] C. Comninellis, C. Pulgarin, Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment, *J. Appl. Electrochem.* 21 (1991) 703-708.

[129] C. Comninellis, C. Pulgarin, Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment. Using SnO₂ anodes, *J. Appl. Electrochem.* 23 (1993) 108-112.

[130] N. B. Tahar, A. Savall, Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations, *J. Appl. Chem.* 29 (1992) 77-283.

[131] D. Zollinger, U. Griesbach, H. Putter, C. Comninellis, Electrochemical cleavage of 1,2-diphenylethenes at boron-doped diamond electrodes. *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 605-608.

[132] E. Brillas, I. Sirès, C. Arias, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, J. A. Garrido, Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58 (2005) 399-406.

[133] Z. Qiang, J. Chang, C. Huang, Electrochemical regeneration of Fe in Fenton oxidation processes, *Water. Res.*, 37 (2003) 1308–1319.

[134] A. Mallakin, D. G. Dixon, B. M. Greenberg, Pathway of anthracene modification under simulated solar radiation, *Chemosphere*, 40 (2000) 1435-1441.

[135] E. Reisz, W. Schmidt, Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1941-1948.

[136] A. Safarzadeh-Amiri, O₃/H₂O₂ treatment methyl-tert-butyl ether in contaminated waters: effect of background COD on the O₃-dose, *Ozone Sci. Eng.* 24 (2002) 55-62.

[137] F. J. Beltran, J. M. Encinar, J. F. Gonzalez, Industrial wastewater advanced oxidation. Ozone combined with hydrogen peroxide or UV radiation. *Water Res.* 31 (1997) 2415-2448.

[138] S. Contreras, M. Rodriguez, E. Chamarro, S. Esplugas, UV and UV/Fe(III) enhanced ozonation of nitrobenzene in aqueous solution, *J. Photochem. Photobiol. A.* 142 (2001) 79-83.

[139] I. Gultekin, N. H. Ince, Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: effect of alpha-substituents, *Ultrason. Sonochem.* 13 (2006) 208-214.

[140] D. R. Merouani, Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA), Thèse co-tutelle de doctorat (2011) université des sciences et technologies de Lille (France) et université de Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem (Algérie).

[141] D. R. Lide, Solubility of selected gases in water, *Handbook of chemistry and physics*, 79e Ed., Cleveland (OH): Chemical Rubber Co., (1999) 8-86.

[142] P. Pichat, Photocatalytic degradation of aromatic and alicyclic pollutants in water: by-products, pathways and mechanisms, *Water Sci. Technol.* 35 (1997) 73-78.

[143] E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller, A. M. Braun, Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction, *Chem. Eng. Proc.* 36 (1997) 397-405.

[144] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, S. Hager, M. Klare, T. Krutzler, S. Malato, P. Maletzky, The photo-Fenton reaction and the TiO₂/UV process for waste water treatment - novel developments, *Catal. Today*, 53 (1999) 131-144.

[145] A. E. da Hora Machado, T. P. Xavier, D. R. de Souza, J. A. de Miranda, E. T. Fleury Mendonça Duarte, R. Ruggiero, L. de Oliveira, C. Sattler, Solar photo-Fenton treatment of chip board production waste water, *Sol. Energy*, 77 (2004) 583-589.

[146] T. Peternel Igor, N. Koprivanac, M. Loncaric Bozic Ana, M. Kusic Hrvoje, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 477-484.

[147] J. M. Chacon, L. Ma. Teresa, M. Sanchez, E. R. Bandala, Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes Pigments*, 69 (2006) 144-150.

- [148] P. Kajitvichyanukul, N. Suntronvipart, Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital waste water using photo-Fenton process as the pretreatment method, *J. Hazard. Mater. B*.138 (2006) 384-391.
- [149] R. J. Kinght, R. N. Sylva, Spectrophotometric investigation of iron(III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37 (1975) 779-783.
- [150] B. C. Faust, J. Hoigne, Photolysis of Fe(III)-hydrocomplexes as source of OH radicals in clouds, fog and rain, *Atmos. Environ.* 24 (1990) 79-89.
- [151] J. M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catal. Today.* 53 (1999) 115-129.
- [152] B. Ohtani, Preparing articles on photocatalysis - Beyond the illusions, misconceptions, and speculation. *Chem. Lett.* 37 (2008) 217-229.
- [153] L. Bruner, J. Kozak, Information on the photocatalysis I the light reaction in uranium salt plus oxalic acid mixtures. *J. Electrochem. Appl. Phys. Chem.* 17 (1911) 354-360.
- [154] M. Landau, The phenomenon of photocatalyst. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Seances de l'Academie des Sciences*, 156 (1913) 1894-1896.
- [155] W. Doerffler, K. Hauffe, Heterogeneous photocatalysis II. The mechanism of the carbon monoxide oxidation at dark and illuminated zinc oxide surfaces, *J. Catalysis* 3 (1964) 171-178.
- [156] M. Formenti, F. Juillet, P. Meriaudeau, S. J. Teichner, Heterogeneous photocatalysis for partial oxidation of paraffins, *Chem. Technol.*1 (1971) 680-686.
- [157] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. *Nature* 238 (1972) 37-38.
- [158] J. M. Herrmann, Environmental photocatalysis: Perspectives for China, *Sci. China Chem.* 53 (2010) 1831-1843.
- [159] A. Mills, S. K. Lee, A web based overview of semiconductor photochemistry based current commercial applications, *J. Photochem. Photobiol. A.* 152 (2002) 233-247.
- [160] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *J. Photochem. Photobiol C: Photochemistry Reviews*, 13 (2012) 169-189.

- [161] K. Nakata, T. Ochiai, T. Murakami, A. Fujishima, Photoenergy conversion with TiO₂ photocatalysis: New materials and recent applications, *Electrochimica. Acta.* 84 (2012) 103–111.
- [162] A. Fujishima, X. Zhang, D. A. Tryk, TiO₂ photocatalysis and related surface phenomena, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515–582.
- [163] S. B. Kim, S. C. Hong, Kinetic study for photocatalytic degradation of volatile organic compounds in air using thin film TiO₂ photocatalyst, *Appl. Catal. B: Environ.* 35 (2002) 305–315.
- [164] T. H. Lim, S. M. Jeong, S. D. Kim, J. Gyenis, Photocatalytic decomposition of NO by TiO₂ particles, *J. Photochem Photobiol A: Chemistry* 134 (2000) 209–217.
- [165] Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Appl. Catal. B: Environ.* 99 (2010) 448–460.
- [166] S. Malato, P. Fernández Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catal. Today*, 147 (2009) 1–59.
- [167] C. H. Kwon, H. Shin, J. H. Kim, W. S. Choi, K. H. Yoon, Degradation of methylene blue via photocatalysis of titanium dioxide, *Mater. Chem. Phys.* 86 (2004) 78–82.
- [168] Bube Richard H., *Electrons in solids: An Introductory Survey*, academic press Third Edition, 1992.
- [169] S. P. Parra Cardona, coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: Catalytic and Technological aspects, Thèse de doctorat (2001) Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse
- [170] J. M. Herrmann, Active agents in heterogeneous photocatalysis: atomic oxygen species vs. OH radicals: related quantum yields, *Helv. Chim. Acta* 84 (2001) 2731-2750.
- [171] Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber, Synthesis of photocatalytic TiO₂ nanoparticles: optimization of the preparation conditions. *J. Photochem. Photobiol. A: chemistry*, 157 (2003) 47-53.
- [172] M. Trillas, J. Peral, X. Donèch, Photocatalyzed degradation of phenol, 2,4-Dichlorophenol, phenoxyacetic acid and 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid over supported TiO₂ in a follow system, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 67 (1996) 237-242.

- [173] 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.
- [174] I. T. Peternel, N. Koprivanac, A. M. Loncaric Bozic, H. M Kusic, Comparative study of UV/TiO₂, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 148 (2007) 477-484.
- [175] R. M. Prairie, R. L. Evans, M. B. Stange, S. L. Martinez, An investigation of titanium dioxide photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.* 27 (1993) 1776-1782.
- [176] K. I. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂ assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review, *Appl. Catal. B: Environ.* 49 (2004) 1-14.
- [177] R. B. Draper, M. A. Fox, Titanium dioxide photosensitized reactions studied by diffuse reflectance flash photolysis in: Aqueous suspensions of TiO₂ powder, *Langmuir*, 6 (1990) 1396-1402.
- [178] 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.
- [179] C. Sarantopoulos, photocatalyseurs a base de TiO₂ préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux, Thèse de doctorat (2007) Institut National Polytechnique de Toulouse, France.
- [180] A. L. Linsebigler, L. Guangquan, J.T. Yates, Photocatalysis on TiO₂ surfaces. Principles, Mechanisms, and selected results, *Chem. Rev.* 95 (1995) 735-758.
- [181] R. W. Matthews, Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide, *J. Catal.* 111 (1988) 264-272.
- [182] Y. Nosaka, M. A. Fox, Kinetics for electron transfer from laser-pulse irradiated colloidal semiconductors to adsorbed methylviologen: dependence of the quantum yield on incident pulse width, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 1893-1897.

[183] M. Archer, N. Nozick, Nanostructured and photoelectrochemical systems for solar photon conversion. Series on Photoconversion of Solar Energy Vol. 3 (2008). Imperial College Press.

[184] T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, Nonmetallized CDS-catalyzed photoreduction of aromatic ketones to alcohols and or pinacols, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 13 (1989) 831-832.

[185] H. Gerischer D.F Ollis, H. AL-Ekabi, Photocatalytic treatment of water and air, Eds. Elsevier. Amsterdam, (1993), 117 p

[186] H. Gerischer, A. Heller, Photocatalytic oxidation of organic molecules at TiO₂ particles by sunlight in aerated water, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 113-118.

[187] S. Adjimi, Contribution à l'élaboration d'un papier photocatalytique. Application à la réduction des Composés Organiques Volatils, Thèse de doctorat (2012) université de Grenoble, France.

[188] S. Andersson, A. D. Wadsley, Crystallographic shear and diffusion Paths in Certain Higher Oxides of Niobiummmmm, Tungsten, Molybdenum and Titanium, Nature, 211 (1966) 581-583.

[189] D. T. Cromer, K. Herrington, The structures of Anatase and Rutile, J Am. Chem. Soci. 77 (1955) 4708-4709.

[190] E. P. Meagher, G. A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO₂ polymorphs, Can. Mineral. 17 (1979) 77-85.

[191] Y. Ku, R. M. Leu, K. C. Lee, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide, Wat. Res. 30 (1996) 2569-2578.

[192] M. Maeda, T. Watanabe, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, Surf. Coat. Tech. 201 (2007) 9309-9312

[193] S. S. Watson, D. Beydoun, J. A. Scott, R. Amal, The effect of preparation method on the photoactivity of crystalline titanium dioxide particles, Chem. Eng. J. 95 (2003) 213-220.

[194] N. S. Lewis, M. L. Rosenbluth, In *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*; (Serpone, N., Pelizzetti, E., Eds.); Wiley Inter. science: New York, (1989) 45-121.

[195] F. Y. Wang, Y. P. Wang, L. M. Lin, Direct observation of crystal surface structure of powdery TiO₂ photocatalyst by SAD in TEM. *Photocat. Purif. Treat. D.F. Ollis and H Al-Ekabi (Editors)*, Elsevier Science Publishers B.V. 1993.

[196] D. An. C. Nguyen, Conception et réalisation d'un pilote pour le traitement photo-catalytique d'effluents gazeux pollués en composés organiques volatils, application à l'élimination du méthanol, Thèse de doctorat (2001) Institut National Polytechnique de Grenoble, France.

[197] M. A. Henderson, The interaction of water with solid surfaces: fundamental aspects revisited, *Surf. Sci. Rep.* 46 (2002) 1-308.

[198] C. S. Turchi, D. F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack, *J. Catal.* 122 (1990) 178-192.

[199] J. A. S. G. Cunningham, S. Srijaranai, Adsorption of model pollutants on to TiO₂ particles in relation to photoremediation of contaminated water, in *Aquatic and surface photochemistry*, G.R. Helz, R.G. Zepp, and D.G. Crosby, Editors. Lewis Publishers: Boca Raton. (1994) 317-348.

[200] S. E. Park, H. Joo, J. W. Kang, Effect of impurities in TiO₂ thin films on trichloroethylene conversion, *Sol. Energ. Mater. Sol. C.* 83 (2004) 39-53.

[201] S. HELALI, Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV A/UV B), Thèse de doctorat (2012) université Claude Bernard Lyon, France.

[202] C. N. Satterfield, *Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis*, MIT Press, Cambridge, MA (1970) 177-179.

[203] D. F. Ollis, Contaminant degradation in water, *Environ. Sci. Technol.* 19 (1985) 480-484.

[204] A. Fernández, G. Lassaletta, V. M. Jiménez, A. Justo, A. R. González-Elipe, J. M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel).

Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl. Catal. B: Environ.* 7 (1995) 49-63.

[205] I. Arslan, I. A. Balcioglu, D. W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dye house effluents using novel TiO₂-photocatalysts, *Appl. Catal. B: Environ.* 26 (2000) 193-206.

[206] N. Jaffrezic-Renault, P. Pichat, A. Foissy, R. Mercier, Study of the effect of deposited platinum particles on the surface charge of titania aqueous suspensions by potentiometry, electrophoresis, and labeled-ion adsorption, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 2733-2738.

[207] C. Hu, J. C. Yu, Z. Hao, P. K. Wong, Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes, *Appl. Catal. B: Environ.* 46 (2003) 35-47.

[208] X. Weimin, S. U. Geissen, Separation of titanium dioxide from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration, *Water Res.* 35 (2001) 1256-1262.

[209] J. M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment, *Catal. Today*, 17 (1993) 7-20.

[210] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.-M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO₂ comparison of the efficiency of powder and supported TiO₂, *J. Photochem. Photobiol. A.* 158 (2003) 27-36.

[211] N. Norzita, S. K. Jamaludin, Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO₂ and zeolite 13x as catalyst, *J. Technol.* 43 (2005) 27-38.

[212] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH₃)_n(NH₄)_{4-n}⁺ (0 ≤ n ≤ 4) in TiO₂ Suspension: The Role of OH Radicals, *Environ. Sci. Technol.* 36 (2002) 2019-2025.

[213] A. Bravo, J. Garcia, X. Domenech, J. Peral, Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide, *J. Chem. Res.* 9 (1993) 376-377.

[214] X. Zhu, S. R. Castleberry, M. A. Nanny, E. C. Butler, Effects of pH and Catalyst Concentration on Photo-catalytic Oxidation of Aqueous Ammonia and Nitrite in Titanium Dioxide Suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 3784-3791.

[215] L. Elsellami, F. Vocanson, F. Dappozze, E. Puzenat, O. Pâisse, A. Houas, C. Guillard, Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity, *Appl. Catal. A: General* 380 (2010) 142-148.

[216] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H₂O₂ on E. coli K12 photocatalytic inactivation by TiO₂: Implications in solar water disinfection, *Appl. Catal. B: Environ.* 51 (2004) 283-302.

[217] K. M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8222-8226.

[218] A. Sclafani, J. M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13655-13661.

[219] A. G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of E. coli: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO₂ concentration, *Appl. Catal. B: Environ.* 44 (2003) 263-284.

[220] T. E. Agustina, H. M. Ang, V. K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochemistry Reviews* 6 (2005) 264-273.

[221] G. Rothenberger, J. Moser, M. Graetzel, N. Serpone, D. K. Sharma, Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *J. Am. Chem. Soci.* 107 (1985) 8054-8059.

[222] S. Ismat Shah, C. P. Huang, J. G. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis., NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).

[223] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO₂ dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion, *Water Sci. Technol.* 34 (1996) 73-80.

[224] D. Chen, A. K. Ray, Photodegradation kinetics of 4-Nitrophenol in TiO₂ suspension, *Water Res.* 32 (1998) 3223-3234.

[225] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.

[226] Z. Tianyong, O. Toshiyuki, A. Akio, H. Hisao, Z. Jincai, S. Nick, photooxidative N-demethylation of methylene blue in aqueous TiO₂ dispersions under UV irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A.* 140 (2001) 163-172.

[227] O. Carp, C. L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide, *Prog. Solid. State. Ch.* 32 (2004) 33-177.

[228] D. F. Ollis, E. Pelizzetti, Serpone, photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 1522-1529.

[229] C. Kormann D. Bahnemann, M. Hoffmann, Photolysis of Chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environ. Sci. Technol.* 25 (1991) 494-500.

[230] J. M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Aguera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernandez-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. Today* 54 (1999) 353-367.

[231] Y. Zang, R. Farnood, Photocatalytic decomposition of methyl tert-butyl ether in aqueous slurry of titanium dioxide, *Appl. Catal. B Environ.* 57 (2005) 275-282.

[232] L. Bamoulid, Mis au point d'un nouveau photocatalyseur supporté sur un acier inoxydable pour la dépollution de l'eau, Thèse de doctorat (2007) université paul sabatier de Toulouse, France.

[233] D. Li, H. Haneda, S. Hishita, N. Ohashi, Visible-Light-Driven N-F-Codoped TiO₂ Photocatalysts. 2. Optical Characterization, Photocatalysis, and Potential Application to Air Purification, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2596- 2602.

[234] R. J. Gonzalez, R. Zallen, H. Berger, Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO₂s, *Phys. Rev. B.* 55 (1997) 7014-7017.

[235] H. Kominami, S. Y. Murakami, J. I. Kato, Y. Kera B. Ohtani, Correlation between some physical properties of titanium dioxide particles and their photocatalytic activity for some probe reactions in aqueous systems, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 10501-10507.

[236] B. Ohtani, S. W. Zang, S. Nishimoto, T. Kaguja, Photocatalytic activity of titanium (IV) oxide prepared from titanium (IV) tetra-2-propoxide: reaction silver salt solutions, *J. Photochem. Photobiol. A* 64 (1992) 223-230.

[237] N. J Serpone, Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *J. Phys. Chem. B.* 110 (2006) 24287-24293.

[238] R. Azouani, Elaboration de nouveaux nanomatériaux photocatalytiques actifs sous rayonnement visible, Thèse de doctorat (2009), université paris 13, France.

[239] H. Taoda, Development and application of photocatalytic technology – industrialization and sustainable eco-technology- *Translation from synthesesiology (in Japanese)*. 1 (2008) 287-295.

[240] A. Mills, S. L. Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 108 (1997) 1-35.

[241] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem. B*, 98 (1994) 13669-13679.

[242] D. Li, H. Haneda, Morphologies of zinc oxide particles and their effects on photocatalysis, *Chemosphere*, 51 (2003) 129-137.

[243] D. Li, H. Haneda, Synthesis of nitrogen-containing ZnO powders by spray pyrolysis and their visible-light photocatalysis in gas-phase acetaldehyde decomposition, *J. Photochem. Photobiol. A.* 155 (2003) 171-178.

[244] R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki, Y. Toga, Visible-light photocatalysis in nitrogen-doped titanium oxides, *Science*, 293 (2001) 269-271.

[245] S. Kim, S. J. Hwang, W. Choi, Visible light active platinum-ion-doped TiO₂ photocatalyst, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 24260-24267.

[246] J. Zhou, M. Takeuchi, X. S. Zhao, A. K. Ray, M. Anpo, Photocatalytic decomposition of formic acid under visible light irradiation over V-ionimplanted TiO₂ thin film photocatalysts prepared on quartz substrate by ionized cluster beam (ICB) deposition method, *Catal. Lett.* 106 (2006) 67-70.

[247] H. Wang, J. P. Lewis, Second generation photocatalytic materials aniondoped TiO₂, *J. Phys. Condense Matter*, 18 (2006) 421-434.

[248] S. Yin, K. Ihara, Y. Aita, M. Komatsu, T. Sato, Visible-light induced photocatalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-xAy}$ (A =N, S) prepared by precipitation route, *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 179 (2006) 105-114.

[249] T. Ohno, T. Tsubota, M. Toyofuku, R. Inaba, Photocatalytic activity of a TiO_2 photocatalyst doped with C^{4+} and S^{4+} ions having a rutile phase under visible light, *Catal. Lett.* 98 (2004) 255-258.

[250] W. Ren, Z. Ai, F. Jia, L. Zhang, X. Fan, Z. Zou, Low temperature preparation and visible light photocatalytic activity of mesoporous carbon-doped crystalline TiO_2 , *Appl. Catal. Environ. B* 69 (2007) 138-144.

[251] L. Lin, W. Lin, J. L. Xie, Y. X. Zhu, B. Y. Zhao, Y. C. Xie, Photocatalytic properties of phosphor-doped titania nanoparticles, *Appl. Catal. Environ. B* 75 (2007) 52-58.

[252] X. Hong, Z. Wang, W. Cai, F. Lu, J. Zhang, Y. Yang, N. Ma, Y. Liu, Visible-light-activated nanoparticle photocatalyst of iodine-doped titanium dioxide, *Chem. Mater.* 17 (2005) 1548-1552.

[253] D. Li, H. Haneda, N. K. Labhsetwar, S.Hishita, N. Ohashi, Visible-lightdriven photocatalysis on fluorine-doped TiO_2 powders by the creation of surface oxygen vacancies, *Chem. Phys. Lett.* 401 (2005) 579-584.

[254] H. Park, W. Choi, Effects of TiO_2 Surface Fluorination on Photocatalytic Reactions and Photoelectrochemical Behaviors, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 4086-4093.

[255] A. Hagfeldt, M. Graetzel, Light-induced redox reactions in nanocrystalline systems, *Chem. Rev.* 95 (1995) 49-68.

[256] J. M. Herrmann, Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis, in "Catalyst characterisation: Physical Techniques for Solid Materials", B. Imelik and J. C. Vedrine editors, Plenum Press, NewYork, (1994) 559-584.

[257] C. Kittel, *Physique de l'état solide (Introduction to solid state physics)*, 5 édition, Bordas, Paris (1983).

[258] R. Huchon, activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« medias ») application à la conception d'un photoréacteur pilote, Thèse de doctorat (2006), université Claude Bernard - Lyon 1, France.

- [259] G. Scacchi, A. Bouchy, J. F. Foucaut, O. Zahraa, cinétique et catalyse, Ed. Lavoisier, 1996, P. 431.
- [260] A. Mills, S. Le Hunte, An overview of semiconductor photocatalysis, *J photochem. Photobiol. A: chem.* 108 (1997) 1-35.
- [261] M. Gratzel, « colloïdal semi-conductors » dans “photocatalysis, Fundamentals and Applications », N. Serpone, E. Pelizzetti, éd., J. Wiley & sons, New York, (1989). 123.
- [262] J. M. Hermann, M. N. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *J. Photochem.* 22 (1983) 333-343.
- [263] M. A. Fox, M. T. Dulay, Heterogeneous photocatalysis, *Chem. Rev.* 93 (1993) 341-357.
- [264] J. M. Warman, M. P. de Haas, P. Pichat, N. Serpone, Effect of isopropyl alcohol on the surface localization and recombination of conduction-band Electrons in Degussa P25 TiO₂. A pulse-a- radiolysis time resolved Microwave Conductivity Study, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 8858-8861.
- [265] B. C. Faust, M. R. Hoffmann, D. W. Bahnemann, Photocatalytic Oxidation of Sulfur Dioxide in Aqueous Suspensions of α -Fe₂O₃, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6371-6381.
- [266] N. Kakuta, J. M. White, A. J. Bard, A. Campion, M. A. Fox, S. E. Webber, M. Finlayson, Surface analysis of semiconductor-incorporated polymer systems. 1. Nafion and cadmium sulfide-Nafion, *J. Phys. Chem.* 89 (1986) 48-52.
- [267] P. V. Kamat, Photoinduced transformations in semiconductor-metal nanocomposite assemblies, *Appl. Chem.* 74 (2002) 1693-1706.
- [268] C. H. Li, Y. H. Hsieh, W. T. Chiu, C. C. Liu, C. L. Kao, Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO₂ and Pt/TiO₂ photocatalysts *Sep. Purif. Technol.* 58 (2007) 148-151.
- [269] A. O. Ibadon, G. M. Greenway, Y. Yue, Photocatalytic activity of surface modified TiO₂/RuO₂/SiO₂ nanoparticles for azo-dye degradation, *Catal. Commun.* 9 (2008) 153-157.
- [270] X. Zhang, M. Zhou, L. Lei, Preparation of an Ag-TiO₂ photocatalyst coated on activated carbon by MOCVD, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 73-79.

- [271] Q. Hu, C. Zhang, Z. Wang, Y. Chen, K. Mao, X. Zhang, Y. Xiong, M. Zhu, Photodegradation of methyl tert-butyl ether (MTBE) by UV/H₂O₂ and UV/TiO₂, *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 795-803.
- [272] Y. Ishibai, J. Sato, T. Nishikawa, S. Miyagishi, Synthesis of visible-light active TiO₂ photocatalyst with Pt-modification: Role of TiO₂ substrate for high photocatalytic activity, *Appl. Catal. B: Environ.* 79 (2008) 117-121.
- [273] F. B. Li, X. Z. Li, The enhancement of photodegradation efficiency using Pt-TiO₂ catalyst, *Chemosphere*, 48 (2002) 1103-1111.
- [274] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, Effects of the incorporation of silver and gold nanoparticles on the photoanodic properties of rose bengal sensitized TiO₂ film electrodes prepared by sol-gel method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 46 (1997) 219-231.
- [275] S.-H. Baeck, T.F. Jaramillo, A. Kleiman-Shwarsstein, and E.W. McFarland, Automated Electrochemical Synthesis and Characterization of TiO₂ Supported Au Nanoparticle Electrocatalysts, *Meas. Sci. Tech.* 16 (2005) 54-59.
- [276] T. Lana-Villarreal, R. Gomez, Tuning the photoelectrochemistry of nanoporous anatase electrodes by modification with gold nanoparticles: Development of cathodic photocurrents, *Chem. Phys. Lett.* 414 (2005) 489-494.
- [277] T. Lana-Villarreal, R. Gomez, Interfacial electron transfer at TiO₂ nanostructured electrodes modified with capped gold nanoparticles: The photoelectrochemistry of water oxidation, *Electrochem. Commun.* 7 (2005) 1218-1224.
- [278] W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The Role of Metal Ion Dopants in Quantum-Sized TiO₂: Correlation between Photoreactivity and Charge Carrier Recombination Dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669-13679.
- [279] M. Radecka M. Wierzbicka, S. Komornicki, M. Rekas, Influence of Cr on photoelectrochemical properties of TiO₂ thin films, *Physica. B* 348 (2004) 160-168.
- [280] W. Pingxiao, T. Jianwen, D. Zhi, Preparation and photocatalysis of TiO₂ nanoparticles doped with nitrogen and cadmium, *Mater. Chem. Phys.* 103 (2007) 264-269.
- [281] M. Uzunova, M. Kostadinov, J. Georgieva, C. Dushkin, D. Todorovsky, N. Philippidis I. Poullos, S. Sotiropoulos, Photoelectrochemical Characterization and Photocatalytic Activity of Composite La₂O₃-TiO₂ Coatings on Stainless Steel, *Appl. Catal., B: Environ.* 73 (2007) 23-33.

[282] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Semiconductor mediated photodegradation of pollutants under visible light irradiation, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206-4219.

[283] T. Wu, G. Liu, J. Zhao, H. Hidaka, N. Serpone, Photoassisted Degradation of Dye Pollutants. V. Self Photosensitized Oxidative Transformation of Rhodamine B under Visible Light Irradiation in Aqueous TiO₂ Dispersions, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 5845–5851.

[284] J. Hodak, C. Quinteros, M. I. Litter, E. S. Roman, Sensitization of TiO₂ with phthalocyanines. 1. Photo oxidations using hydroxoaluminium tricarboxy-mono-amide-phthalocyanine adsorbed on TiO₂, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92 (1996) 5081–5088.

[285] M. K. Seery, R. George, P. Floris, S.C. Pillai, Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* 189 (2007) 258-263.

[286] J. C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal doped titania systems, *Appl. Catal. A: General.* 306 (2006) 120–127.

[287] P. Fu, P. Zhang, J. Li, Simultaneous Elimination of Formaldehyde and Ozone Byproduct Using Noble Metal Modified TiO₂ Films in the Gaseous VUV Photocatalysis, *Int. J. Photoenergy* 2012 (2012).1-8.

[288] Y. Kohno, T. Yamamoto, T. Tanaka, T. Funabiki, Photoenhanced reduction of CO₂ by H₂ over Rh/TiO₂ Characterization of supported Rh species by means of infrared and X ray absorption spectroscopy, *J. Mol. Catal. A Chem.* 175 (2001) 173–178.

[289] C. Belver, M. J. Lopez Munoz, J.M. Coronado, J. Soria, Palladium enhanced resistance to deactivation of titanium dioxide during the photocatalytic oxidation of toluene vapors, *Appl. Catal. B Environ.* 46 (2003) 497–509.

[290] V. Subramanian, E. E. Wolf, P. V. Kamat, Catalysis with TiO₂/gold nanocomposites. Effect of metal particle size on the Fermi level equilibration, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4943-4950.

[291] M. Anpo, M. Takeuchi, The design and development of highly reactive titanium oxide photocatalysts operating under visible light irradiation, *J. Catal.* 216 (2003) 505–516.

- [292] G. Zhao, H. Kozuka, T. Yoko, Sol-gel preparation and photoelectrochemical properties of TiO₂ films containing Au and Ag metal particles, *Thin Solid Films*, 277 (1996) 147–154.
- [293] N. T. Nolan, M. K. Seery, S. J. Hinder, L. F. Healy, S. C. Pillai, A Systematic Study of the Effect of Silver on the Chelation of Formic Acid to a Titanium Precursor and the Resulting Effect on the Anatase to Rutile Transformation of TiO₂, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 13026-13034.
- [294] M. C. Daniel, D. Astruc, Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum Size Related Properties, and Applications toward Biology, *J. Catal. Nanotechnol. Chem. Rev.* 104 (2004) 293-346.
- [295] E. Kowalska, O. O. P. Mahaney, R. Abe, B. Ohtani, Visible light induced photocatalysis through surface plasmon excitation of gold on titania surfaces, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 2344-2355.
- [296] Y. Shiraishi, D. Tsukamoto, Y. Sugano, A. Shiro, S. Ichikawa, S. Tanaka, et al., Platinum Nanoparticles Supported on Anatase Titanium Dioxide as Highly Active Catalysts for Aerobic Oxidation under Visible Light Irradiation, *ACS. Catal.* 2 (2012) 1984–1992.
- [297] K. Uosaki, R. Yoneda, H. Kita, Effect of platinization on the electrochemical behavior of titanium dioxide electrode in aqueous solutions, *J. Phys. Chem.* 89 (1985) 4042–4046.
- [298]. N. Serpone, P. Maruthamuthu, P. Pichat, E. Pelizzetti, H. Hidaka, Exploiting the interparticle electron transfer process in the photocatalysed oxidation of phenol, 2-chlorophenol and pentachlorophenol: chemical evidence for electron and hole transfer between coupled semiconductors, *J. Photochem. Photobiol. A*. 85 (1995) 247-255.
- [299] X. Z. Li, F. B. Li, C. L. Yang, W. K. Ge, The photocatalytic activity of WO_x-TiO₂ under visible light irradiation, *J. Photochem. Photobiol. A*. 141 (2001) 209-217.
- [300] B. Pal, M. Sharon, G. Nogami, Removal of natural organic matter from water using a nano-structured photocatalyst coupled with filtration membrane, *Mater. Chem. Phys.* 59 (1999) 254.
- [301] C. Wang, J. C. Zhao, X.M.Wang, B. X. Mai, G. Y. Sheng, P. J. Peng J. M. Fu, Preparation, Characterization and Photocatalytic Activity of Nano-Sized ZnO/SnO₂ Coupled Photocatalysts, *appl. Catal. B: environ.* 39 (2002) 269-279.

- [302] A. K. Axelsson, L. J. Dunne, Mechanism of photocatalytic oxidation of 3,4-dichlorophenol on TiO₂ semiconductor surfaces, *J. Photochem. Photobiol. A*. 144 (2001) 205.
- [303] T. Bezrodna, G. Puchkovska, V. Vorobèv, Peculiarities of benzophenone structure in heterogeneous systems with Fe- and Cu-doped TiO₂ particles, *J. Mol. Struct.* 651-653 (2003) 459-465.
- [304] Y. Bessokhouad, D. Robert, J. V. Weber, Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions, *Catal. Today*, 101 (2005) 315-321.
- [305] X. H. Wang, J. G. Li, H. Kamiyama, Y. Moriyoshi, T. Ishigaki, Wavelength-sensitive photocatalytic degradation of methyl orange in aqueous suspension over iron(III)-doped TiO₂ nanopowders under UV and visible light irradiation, *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 6804.
- [306] J. F. Zhu, Z. G. Deng, F. Chen, J. L. Zhang, et al., Hydrothermal Doping Method for Preparation of Cr³⁺-TiO₂ Photocatalysts with Concentration Gradient Distribution of Cr³⁺, *Appl. Catal. B: Environ.* 62 (2006) 329-335.
- [307] Z. Ambrus, N. Balázs, T. Alapi, N. Wittman, et al., Synthesis, structure and photocatalytic properties of Fe(III)-doped TiO₂ prepared from TiCl₃, *Appl. Catal. B: Environ.* 81 (2008) 27-37.
- [308] C. Y. Wang, R. Pagel, J. K. Dohrmann, D. W. Bahnemann, Antenna Mechanism and Deaggregation Concept: Novel Mechanistic Principles for Photocatalysis, *C. R. Chimie* 9 (2006) 761-773.
- [309] Lukác, J., Klementová, M., Bezdicka, P., Bakardjieva, S., et al., Influence of Zr as TiO₂ doping ion on photocatalytic degradation of 4-chlorophenol, *Appl. Catal. B: Environ.* 74 (2007) 83-91.
- [310] C. Fan, P. Xue, Y. Sun, Preparation of Nano-TiO₂ Doped with Cerium and its Photocatalytic Activity. *J. Rare Earth*. 24. (2006) 309-313.
- [311] E. B. Gracien, J. Shen, X. R. Sun, D. Liu, et al., Photocatalytic activity of manganese, chromium and cobalt-doped anatase titanium dioxide nanoporous electrodes produced by re-anodization method, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 5287-5297.
- [312] C. Garzella, E. Bontempi, L. E. Depero, A. Vomiero, et al., Novel selective ethanol sensors: W/TiO₂ thin films by sol-gel spin-coating, *Sensor. Actuator. B*, 93 (2003) 495-502.

[313] H. E. Chao, Y. U. Yun, H. U. Xingfang, A. Larbot, Effect of silver doping on the phase transformation and grain growth of sol-gel titania powder, *J. Eur. Ceram. Soc.* 23 (2003) 1457-1464.

[314] H. Yamashita, M. Harada, J. Misaka, M. Takeuchi, et al., Application of Ion Beam Techniques for Preparation of Metal Ion-Implanted TiO₂ Thin Film Photocatalyst Available under Visible Light Irradiation: Metal Ion Implantation and Ionized Cluster Beam Method, *J. Synchrotron. Radiat.* 8 (2001) 569.

[315] C. Chen, W. Ma, J. Zhao, Semiconductor mediated photodegradation of pollutants under visible light irradiation, *Chem. Soc. Rev.* 39 (2010) 4206–4219.

[316] A. Di Paola, G. Marci, L. Palmisano, M. Schiavello, et al., Preparation of Polycrystalline TiO₂ Photocatalysts Impregnated with Various Transition Metal Ions: Characterization and Photocatalytic Activity for the Degradation of 4-Nitrophenol, *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002) 637-645.

[317] S. Sato, Photocatalytic activity of NO_x doped TiO₂ in the visible region, *J. Chem. Phys. Lett.* 123 (1986) 126-128.

[318] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, et al., N-doped TiO₂: theory and experiment. *Chem. Phys.* 339 (2007) 44-56.

[319] T. Morikawa, R. Asahi, T. Ohwaki, K. Aoki, et al., Band-gap narrowing of titanium dioxide by nitrogen doping, *Jpn. J. Appl. Phys.* 2. 40 (2001) 561-563.

[320] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendano, J. Jonsson, et al., Photoelectrochemical and Optical Properties of Nitrogen Doped Titanium Dioxide Films Prepared by Reactive DC Magnetron Sputtering. *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 5709-5716.

[321] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Nitrogen concentration dependence on photocatalytic activity of TiO_{2-x} powders, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 5483-5486.

[322] O. Diwald, T. L. Thompson, T. Zubkov, E. G. Goralski, et al., Photochemical activity of nitrogen-doped rutile TiO₂ (110) in visible light, *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 6004-6008.

[323] S. W. Yang, L. Gao, New Method to Prepare Nitrogen-Doped Titanium Dioxide and Its Photocatalytic Activities Irradiated by Visible Light, *J. Am. Ceram. Soc.* 87 (2004) 1803-1805.

- [324] C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, Origin of the different photoactivity of N-doped anatase and rutile TiO₂, *Phys. Rev. B*, 70 (2004) 08511.
- [325] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight photocatalysis by carbon modified titania, *Angew. Chem.* 115 (2003) 5057-5060.
- [326] S. U. M. Khan, M. Al-Shahry, W. B. Ingler, Efficient Photochemical Water Splitting by a Chemically Modified n-TiO₂, *Science*, 297 (2002) 2243-2245.
- [327] H. Irie, Y. Watanabe, K. Hashimoto, Carbon-doped anatase TiO₂ powders as a visible-light sensitive photo-catalyst, *Chem. Lett.*, 32 (2003) 772-773.
- [328] K. Noworyta, J. Augustynski, Spectral photoresponses of Carbon-doped TiO₂ film electrodes, *J. Electrochem. Solid.-State. Lett.* 7 (2004) 31-33.
- [329] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Tanaka, K. Asai, Visible light-induced degradation of Methylene Blue on S-doped TiO₂, *Chem. Lett.* 32 (2003) 330-331.
- [330] T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh, K. Asai, Band gap narrowing of titanium dioxide by sulfur doping, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454-456.
- [331] T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, et al., Sulfur doped rutile titanium-dioxide by ion implantation: photocurrent spectroscopy and first principle band calculation studies, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5156-5160.
- [332] H. Dong-Gen, S. J. Liao, L. Jun Min, D. Zhi, P. Leslie, Preparation of visible-light responsive N-F-codoped TiO₂ photocatalyst by a sol-gel-solvothermal method, *J. Photochem. Photobiol. A.* 184 (2006) 282-288.
- [333] H. Yun, J. Li, H. B. Chen, C. J. Lin, A study on the N-, S-and Cl-modified nano-TiO₂ coatings for corrosion protection of stainless steel, *J. Electrochimica. Acta.* 52 (2007) 6679-6685.
- [334] C. Di Valentin, E. Finazzi, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi, M. C. Paganini, E. Giamello, N-doped TiO₂: Theory and experiment, *Chem. Phys.* 339 (2007) 44-56.
- [335] R. Silveyra, L. De La Torre Sáenz, W. Antúnez Flores, V. Collins Martínez, A. Aguilar Elgue Zabal Doping of TiO₂ with nitrogen to modify the interval of photocatalytic activation towards visible radiation, *Catal. Today*, 107-108 (2005) 602-605.

- [336] S. Yin, H. Yamaki, M. Komatsu, Q. Zhang, J. Wang, Q. Tang, F. Saito, T. Sato, Preparation of Nitrogen-doped Titania with high visible light induced photocatalytic activity by mechanochemical reaction of titania and hexamethylenetetramine, *J. Mat. Chem.* 13 (2003) 2996-3001.
- [337] G. R. Torres, T. Lindgren, J. Lu, C. G. Granqvist, S. E. Lindquist, Photoelectrochemical Study of Nitrogen-Doped Titanium Dioxide for Water Oxidation, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 5995-6003.
- [338] R. Beranek, H. Kisch, Surface-modified anodic TiO₂ films for visible light photocurrent response, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 761-766.
- [339] W. Ho, J. C. Yu, S. Lee, Low-temperature hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ with visible light photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 1171-1176.
- [340] T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui, M. Matsumara, Preparation of S-doped TiO₂ photocatalysts and their photocatalytic activities under visible light, *Appl. Catal. A.* 265 (2004) 115-121.
- [341] K. Demeestere, J. Dewulf, T. Ohno, P. H. Salgado, H. Van Langenhove, Visible light mediated photocatalytic degradation of gaseous trichloroethylene and dimethyl sulfide on modified titanium dioxide, *Appl. Catal B: Environ.* 61 (2005) 140-149.
- [342] R. Bacsá, J. Kiwi, T. Ohno, P. Albers, V. Nadtochenko, Preparation, Testing and Characterization of Doped TiO₂ Active in the Peroxidation of Biomolecules under Visible Light, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 5994-6003.
- [343] J.C Yu, W. Ho, J. Yu, H. Yip, P. K Wong, J. Zhao, Efficient visible-light-induced photocatalytic disinfection on sulfur-doped nanocrystalline titania, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1175-1179.
- [344] S. Khan, M. Al-Shary, W. Ingler, Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO₂, *Science*, 297 (2002) 2243-2245.
- [345] H. Wang, J. P. Lewis, Effects of dopant states on photoactivity in carbon-doped TiO₂, *J. Phys. Condens. Matter.* 17 (2005) 209-213.
- [346] S. Sakthivel, H. Kisch, Daylight Photocatalysis by Carbon-Modified Titanium Dioxide, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4908-4911.

- [347] H. Tian, J. Ma, K. Li, J. Li, Hydrothermal synthesis of S-doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of methyl orange, *Ceram. Int.* 35 (2009) 1289-1292.
- [348] H. Geng, S. Yin, X. Yang, Z. Shuai, B. Liu, Geometric and electronic structure of the boron doped photocatalyst TiO₂, *J. Phys.: Condens. Matter.* 18 (2006) 87–96.
- [349] J. Xu, Y. Ao, M. Chen, D. Fu, Low-temperature preparation of Boron-doped titania by hydrothermal method and its photocatalytic activity, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 73-79.
- [350] W. Zhao, W. Ma, C. Chen, J. Zhao, Z. Shuai, Efficient degradation of toxic organic pollutants with N₂O₃/TiO_{2-x} B_x under visible irradiation, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 4782-4783.
- [350] Z. Liu, Y. Zhou, Z. Li, Y. Wang, C. Ge, Enhanced photocatalytic activity of (La, N) co-doped TiO₂ by TiCl₄ sol-gel autoigniting synthesis, *J. Uni. Sci. Technol. B.* 14 (2007) 552–557.
- [351] H. Liu, L. Gao, Codoped Rutile TiO₂ as a New Photocatalyst for Visible Light Irradiation, *Chem. Lett.* 33 (2004) 730–731.
- [352] Q. Chen, D. Jiang, W. Shi, D. Wu, Y. Xu, Visible-light-activated Ce–Si co-doped TiO₂ photocatalyst, *Appl. Surf. Sci.* 255 (2009) 7918–7924.
- [353] T. Yu, X. Tan, L. Zhao, Y. Yin, P. Chen, J. Wei: Characterization, activity and kinetics of a visible light driven photocatalyst: cerium and nitrogen co-doped TiO₂ nanoparticles, *Chem. Eng. J.* 157 (2010) 86-92.
- [354] J. W. Shi, J.T. Zheng, Y. Hu, Y.C. Zhao, Influence of Fe³⁺ and Ho³⁺ co-doping on the photocatalytic activity of TiO₂, *Mater. Chem. Phys.* 106 (2007) 247-249.
- [355] Z. H. Yuan, J. H. Jia, L.D. Zhang, Influence of co-doping of Zn(II) + Fe(III) on the photocatalytic activity of TiO₂ for phenol degradation, *Mater. Chem. Phys.* 73 (2002) 323-326.
- [356] S. Bagwasi, B. Tian, J. Zhang , M. Nasir, Synthesis, characterization and application of bismuth and boron Co-doped TiO₂: A visible light active photocatalyst, *Chem. Eng. J.* 217 (2013) 108-118.

- [357] M. Hadnadjev-Kostic, T. Vulic, R Marinkovic-Neducin. Solar light induced rhodamine B degradation assisted by TiO₂-Zn-Al LDH based photocatalysts. *J. Adv. Powder Technol.* 25 (2014) 1624-1633.
- [358] W. T. Reichle, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides hydrotalcite), *Solid State Ionics*, 22 (1986) 135-141.
- [359] A. Vaccari, Clays and catalysis: a promising future, *Appl. Clay Sci.* 14 (1999) 161-198.
- [360] J. Wang, Y. Wei, J. Yu, Influences of polyhydric alcohol co-solvents on the hydration and thermal stability of MgAl-LDH obtained via hydrothermal synthesis, *Appl. Clay Sci.* 72 (2013) 37-43.
- [361] Z. Zhang, G. Chen, K. Xu, One-pot green hydrothermal synthesis of stearate-intercalated MgAl layered double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 72 (2013) 206-210.
- [362] T. Iwasaki, K. Shimizu, H. Nakamura, S. Watano, Novel mechanochemical process for facile and rapid synthesis of a Co-Fe layered double hydroxide, *Mater. Lett.* 68 (2012) 406-408.
- [363] T. Iwasaki, H. Yoshii, H. Nakamura, S. Watano Simple and rapid synthesis of Ni-Fe layered double hydroxide by a new mechanochemical method, *Appl. Clay Sci.* 58 (2012) 120-124.
- [364] X. Zhang, S. Li, Mechanochemical approach for synthesis of layered double hydroxides, *Appl. Surf. Sci.* 274 (2013) 158-163.
- [365] S. Miyata. The synthesis of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties, *Clays Clay Miner.* 23 (1975) 369-375.
- [366] T. Selvam, A. Inayat and W. Schwieger, Reactivity and applications of layered silicates and layered double hydroxides, *Dalton Trans.* 43 (2014) 10365-10387.
- [367] F. Cavani, F. Trifirb, A. Vaccari. hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications, *Catal. Today* 11 (1991) 173-301.
- [368] J. A. Dalmon, A. Giroir-Fendler, C. Microdatos, and Mozzanega H. Catalysis in membrane reactors. *Catal. Today*, 1995, 24, 199-450.
- [369] X. Bi, H. Zhang and L. Dou, Layered Double Hydroxide-Based Nanocarriers for Drug Delivery, A review, *Pharmaceutics* 6 (2014) 298-332.

[370] V. Rives, M. del Arco, C. Martín, Layered double hydroxides as drug carriers and for controlled release of non-steroidal antiinflammatory drugs (NSAIDs): A review, *J. Control. Release* 169 (2013) 28–39.

[371] J. H. Choy, S. J. Choi, J. M. Oh, T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 122–132.

[372] C. Del Hoyo, Layered double hydroxides and human health: An overview, *Appl. Clay Sci.* 36 (2007) 103-121.

[373] R. Extremera, I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga, Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides, from water and recovery of the adsorbed dye, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 392-400.

[374] M. Bouraada, M. Lafjah, M.S. Ouali, L.-C. de Menorval, Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate intercalated hydrotalcite, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 911-918.

[375] N. Benselka Hadj Abdelkader, A. Bentouami, Z. Derriche, N. Bettahar, L.C. de Menorval, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 169 (2011) 231-238.

[376] G. Chen, S. Qian, X. Tu, X. Wei, J. Zou, L. Leng, S. Luo, Enhancement photocatalytic degradation of rhodamine B on nanoPt intercalated Zn–Ti layered double hydroxides, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 345-351.

[377] L. Mohapatra and K. M. Parida, Dramatic activities of vanadate intercalated bismuth doped LDH for solar light photocatalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014), 16985-16996.

[378] K. M. Parida, L. Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 131-139.

[379] H. F. W. Taylor, Crystal structures of some double hydroxide minerals, *Mineral. Mag.* 39(1973) 377-89.

[380] G. Brown, M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, Mixed magnesium-aluminum hydroxides. II. Structure and structural chemistry of synthetic hydroxyl-carbonates and related minerals and compounds, *Clay Miner.* 7 (1967) 193-201.

[381] M. C. Van Oosterwyck-Gastuche, G. Brown, M. M. Mortland, Mixed magnesium-aluminum hydroxides. I. Preparation and characterization of compounds formed in dialyzed systems, *Clay Miner.* 7 (1967) 92-177.

[382] R. Allmann, Double layer structures with brucite-like ions $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]$, *Chimia*, 24 (1970) 99-108.

[383] R. Allmann, Nachtrag zu den strukturen des pyroaurits und sjögrenits, *N. Jb. Miner. Mh.* 12 (1969) 552-558.

[384] L. Mohapatra, K. M. Parida, Zn–Cr layered double hydroxide: Visible light responsive photocatalyst for photocatalytic degradation of organic pollutants, *Sep. Puri. Technol.* 91 (2012) 73-80.

[385] J. Ma, Jiafan Ding, Liangyin Li, Jing Zou, Yong Kong, Sridhar Komarneni, In situ reduction for synthesis of nano-sized Cu_2O particles on MgCuAl-LDH layers for degradation of orange II under visible light, *Ceram. Int.* 41 (2015) 3191–3196.

[386] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X-ray Powder Diffractometry*, John Wiley and Sons, New York, 1996.

[387] L. Mohapatra, K. M. Parida, Dramatic activities of vanadate intercalated bismuth doped LDH for solar light photocatalysis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 16985–16996.

[388] K. M. Parida, Mohapatra, Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes, *Chem. Eng. J.* 179 (2012) 131-139.

[389] M. W. Zheng, D. G. Evans, X. Duan, D. O'Hare, Synthesis and antimicrobial activity of Zn-Ti-layered double hydroxide nanosheets, *J. Mater. Chem. B* 1 (2013) 5988-5994.

[390] S.-J. Xia, F.-X. Liu, Z.-M. Ni, W. Shi, J.-L. Xue, P.-P. Qian, Ti-based layered doublehydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light, *Appl. Catal. B.* 144 (2014) 570-579.

[391] P. R. Chowdhury, K. G. Bhattacharyya, Synthesis of titanium doped hierarchical zinc layered double hydroxides for efficient visible light photocatalysis, *Chem. Sci. Trans.* 2 (2013) 865-870.

[392] S.-J. Xia, F.-X. Liu, Z.-M. Ni, W. Shi, J.-L. Xue, P.-P. Qian, Layered doublehydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of Rhodamine B, *J. Colloid Interface Sci.* 405 (2013) 195-200.

[393] M. Shao, J. Han, M. Wei, D.G. Evans, X. Duan, The synthesis of hierarchical Zn-Ti layered double hydroxide for efficient visible-light photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 519–524.

[394] O. Saber, H. Tagaya, New layered double hydroxide, Zn-Ti LDH: Preparation. and intercalation reactions, *J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem.* 45 (2003) 109-116.

[395] C. Gomes Silva, Y. Bouizi, V. Fornes, H. Garcia, Layered double hydroxides as highly efficient photocatalysts for visible light oxygen generation from water, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 13833-13839.

[396] T. Hibino, H. Ohya, Synthesis of crystalline layered double hydroxides: Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions, *Appl. Clay Sci.* 45 (2009) 123-132.

[397] R. Huo, Y. Kuang, Z. Zhao, F. Zhang, S. Xu, Enhanced photocatalytic performances of hierarchical ZnO/ZnAl₂O₄ microsphere derived from layered double hydroxide precursor spray dried microsphere, *J. Colloid Interface Sci.* 407 (2013) 17-21.

[398] G. Mendoza-Damian, F. Tzompantzi, A. Mantilla, A. Barrera, L. Lartundo-Rojas, Photocatalytic degradation of 2,4-dichlorophenol with MgAlTi mixed oxides catalysts obtained from layered double hydroxides, *J. Hazard. Mater.* 263 (2013) 67-72.

[399] P. Benito, F. M. Labajos, J. Rocha, V. Rives, Influence of microwave radiation on the textural properties of layered double hydroxides, *Micropor. Mesopor. Mater.* 94 (2006) 148-158.

[400] X. Cheng, X. Huang, X. Wang, D. Sun, Influence of calcination on the adsorptive removal of phosphate by Zn–Al layered double hydroxides from excess sludge liquor, *J. Hazard. Mater.* 177 (2010) 516-523.

[401] R. Extremera, I. Pavlovic, M.R. Pérez, C. Barriga, Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye, *Chem. Eng. J.* 213 (2012) 392-400.

[402] J.Wang, L. Jing, L. Xue, Y. Qu, H. Fu, Enhanced activity of bismuth-compounded TiO₂ nanoparticles for photocatalytically degrading rhodamine B solution, *J. Hazard. Mater.* 160 (2008) 208-212.

[403] J. Liqiang, S. Xiaojun, X. Baifu, W. Baiqi, C. Weimin, Fu Honggang, The preparation and characterization of La doped TiO₂ nanoparticles and their photocatalytic activity, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3375–3382.

[404] C. Wang, C. Shao, Y. Liu, L. Zhang, Photocatalytic properties BiOCl and Bi₂O₃ nanofibers prepared by electrospinning, *Scripta Mater.* 59 (2008) 332-335.

[405] J. H. Xin, S. M. Zhang, G. D. Qi, X.C. Zheng, W. P. Huang, S. H. Wu, Preparation and characterization of the Bi-doped TiO₂ photocatalysts, *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 291-298.

[406] H. Li, D. Wang, P. Wang, H. Fan, T. Xie, Synthesis and Studies of the Visible-Light Photocatalytic Properties of Near-Monodisperse Bi-Doped TiO₂ Nanospheres, *Chem. Eur. J.* 15 (2009) 12521-12527.

[407] S. Shamaila, S. A. K. Leghari, F. Chen, J. Zhang, Bismuth-Doped Ordered Mesoporous TiO₂: Visible-Light Catalyst for Simultaneous Degradation of phenol and Chromium, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13795-13804.

[408] W. Y. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO₂: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669-13679.

[409] J. A. Navio, G. Colon, M. I. Litter, G. N. Bianco, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped titania semiconductors prepared from TiO₂ and iron(III) acetylacetonate, *J. Mol. Catal. A-Chem.* 106 (1996) 267-276.

[410] H. Li, G.L. Zhao, G.R. Han, B. Song, Hydrophilicity and photocatalysis of Ti_{1-x}V_xO₂ films prepared by sol-gel method, *Surf. Coat. Technol.* 201 (2007) 7615-7618.

[411] R. Chatti, S. S. Rayalu, N. Dubey, N. Labhsetwar, S. Devotta, Solar-based photoreduction of methyl orange using zeolite supported photocatalytic materials, *Sol. Energ. Mat. Sol. C.* 91 (2007) 180-190.

[412] T. Kako, Z. G. Zou, M. Katagiri, J. H. Ye, Decomposition of organic compounds over NaBiO₃ under visible light irradiation, *Chem. Mater.* 19 (2007) 198-202.

- [413] X. P. Lin, T. Huang, F. Q. Huang, W. D. Wang, J. L. Shi, Photocatalytic activity of a Bi-based oxychloride $\text{Bi}_3\text{O}_4\text{Cl}$, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24629-24634.
- [414] W. F. Yao, H. Wang, X. H. Xu, S. X. Shang, Y. Hou, Y. Zhang, M. Wang, Synthesis and photocatalytic property of bismuth titanate $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$, *Mater. Lett.* 57 (2003) 1899-1902.
- [415] J. G. Yu, J. F. Xiong, B. Cheng, Y. Yu, J. B. Wang, Hydrothermal preparation and visible-light photocatalytic activity of Bi_2WO_6 powders, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 1968-1972.
- [416] K. Lv, H. Zuo, J. Sun, K. Deng, S. Liu, X. Li, Duoyuan Wang (Bi, C and N) codoped TiO_2 nanoparticles, *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 396–401.
- [417] J.-C. Saurin, Place des colorations dans la prise en charge des néoplasies colorectales, *Gastroen. Clin. Biol.* 33 (2009) 1-6.
- [418] I. Othman, R. M. Mohamed, I. A. Ibrahim, M. M. Mohamed, Synthesis and modification of ZSM-5 with manganese and lanthanum and their effects on decolorization of indigo carmine dye, *Appl. Catal. A.* 299 (2006) 95-102.
- [419] K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, Intra-arterial dye method with vasomotors (PIAD method) applied for the endoscopic diagnosis of gastric cancer and the side effects of indigo carmine, *Endoscopy*, 14 (1982) 119-123.
- [420] W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, Cardiovascular and respiratory effects of indigo carmine, *J. Urology* 100 (1968) 775–778.
- [421] Z. Akzo, Biosorption of reactive dyes by dried activated sludge: equilibrium and kinetic modeling, *Biochem. Eng. J.* 7 (2001) 79-84.
- [422] F. C. Wu, R. L. Tseng, R. S. Juang, Enhanced abilities of highly swollen chitosan beads for color removal and tyrosinase immobilization, *J. Hazard. Mater.* 81 (2001) 167-177.
- [423] W. Stumm, J. J. Morgan, *Aquatic chemistry* (1981) Wiley inter-science, second edition, 1022 Pages
- [424] P. C. Hiemenz, in: *principales of colloid and surface chemistry*, Ed., Marcel Dekker, New York, (1986) 353-419.

[425] R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Adsorption des pesticides par les sols, *Ann. Argon* 31 (1980) 239-257.

[426] R. Mathew, S.U. Khan, J. Agric, Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents, *J. Agric. Food. Chem.* 44 (1996) 3996-4000.

[427] A. E. Kinkennon, D. B. Green, B. Hutchinson, A. E. Kinkennon, D. B. Green, and B. Hutchinson, "The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO₂-mediated photodecomposition of Basagran, Diquat, and Diuron, *Chemosphere*, 31 (1995) 3663-3671.

[428] A. C. Gerecke, S. Canonica S. R. Muller, M. Scharer, R. P. Schwarzenbach, Quantification of dissolved natural organic matter (DOM) mediated phototransformation of phenylurea herbicides in lakes. *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3915-3923.

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

[430] J. P. Percherancier, R. Chapelon, B. Pouyet, Semiconductor-sensitized photodegradation of pesticides in water: the case of carbetamide, *J. Photochem. Photobiol. A.* 141 (1995) 47-56

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

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

[433] E. Vulliet, C. Emmelin, J.-M. Chovelon, C. Guillard, J.-M. Herrmann, Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂, *Appl. Catal. B: Environ.* 38 (2002) 127-137.

[434] H. F. Lin, R. Ravikrishna, K. T. Valsaraj, Reusable adsorbents for dilute solution separation. 6. Batch and continuous reactors for the adsorption and degradation of 1,2-dichlorobenzene from dilute wastewater streams using titania as a photocatalyst, *Sep. Purif. Technol.* 28 (2002) 87-102.

[435] J. Cunningham, G. Al-Sayyed, Factors influencing efficiencies of TiO₂-sensitised photodegradation. Part 1.—Substituted benzoic acids: discrepancies with dark-adsorption parameters, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 86 (1990) 3935-3941.

[436] J. Cunningham, P. Sedlak, In: photocatalytic purification and treatment of water and air. D. F. Ollis and H. Al Ekabi (Editors), Elsevier Science Publishers B. V. (1993).

[437] Y. Meng, X. Huang, X. Wang, Y. Qian, Kinetic study and modeling on photocatalytic degradation of para-chlorobenzoate at different light intensities, *Environ. Pollution* 117 (2002) 307-313.

[438] Y. Xu, C. H. Langford, Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO₂-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity, *J. Photochem. Photobiol. A.* 133 (2000) 67-71.

[439] F.-T. Li, X.-J. Wang, Y. Zhao, J.-X. Liu, Y.-J. Hao, R.-H. Liu, D.-S. Zhao, Ionic-liquid-assisted synthesis of high-visible-light-activated, N–B–F-tri-doped mesoporous TiO₂ via a microwave route, *Appl. Catal. B.* 144 (2014) 442-453.

[440] L. M. Pastrana-Martinez, S. Morales-Torres, A.G. Kontos, N.G. Moustakas, J.L. Faria, J.M. Dona-Rodriguez, P. Falaras, A.M.T. Silva, TiO₂, surface modified TiO₂ and graphene oxide-TiO₂ photocatalysts for degradation of water pollutants under near-UV/Vis and visible light, *Chem. Eng. J.* 224 (2013) 17-23.

[441] J. K. Yang, S. M. Lee, Removal of Cr(VI) and humic acid by using TiO₂ photocatalysis, *Chemosphere*, 63 (2006) 1677-1684.

[442] G. S. Khorramabadi, R. D. C. Soltani, A. Rezaee, A. R. Khataee, A. J. Jafari, Utilisation of immobilised activated sludge for the biosorption of chromium (VI), *Can. J. Chem. Eng.* 90 (2012) 1539-1546.

[443] V. K. Gupta, B. Gupta, A. Rastogi, S. Agarwal, A. Nayak, A comparative investigation on adsorption performances of mesoporous activated carbon prepared from waste rubber tire and activated carbon for a hazardous azo dye—Acid Blue 113, *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 891-901.

[444] S. A. Katz, H. Salem, The Toxicology of Chromium with Respect to its Chemical Speciation: a Review, *J. Appl. Toxicol.* 13 (1993) 217-224.

[445] M. Shirzad-Siboni, S. Azizian, S. M. Lee, The Removal of Hexavalent Chromium from Aqueous Solutions Using Modified Holly Sawdust: Equilibrium and Kinetics Studies, *Environ. Eng. Res.* 16 (2011) 55-60.

[446] A. K. Jain, V. K. Gupta, S. Jain, Suhas, Removal of Chlorophenols Using Industrial Wastes, *Environ. Sci. Technol.* 38 (2004) 1195-1200.

[447] S. Karthikeyan, V. K. Gupta, R. Boopathy, A. Titus, G. Sekaran, A new approach for the degradation of aniline by mesoporous activated carbon as a heterogeneous catalyst: kinetic and spectroscopic studies, *J. Molecul. Liq.* 173 (2012) 153-163.

[448] J. R. Memon, S. Q. Memon, M. I. Bhangar, M. Y. Khuhawar, Banana Peel: A Green and Economical Sorbent for Cr(III) Removal, *Anal. Environ. Chem.* 9 (2008) 20-25.

[449] A. Mittal, D. Kaur, A. Malviya, J. Mittal, V.K. Gupta, Adsorption studies on the removal of coloring agent phenol red from wastewater using waste materials as adsorbents, *J. Colloid Interface Sci.* 337 (2009) 345-354.

[450] A. Mittal, J. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, V. K. Gupta, Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials, *J. Colloid Interface Sci.* 344 (2010) 497-507.

[451] S. X. Liu, Bull, Removal of Copper (VI) from Aqueous Solution by Ag/TiO₂ Photocatalysis, *Environ. Contam. Toxicol.* 74 (2005) 706-714.

[452] M. Shirzad Siboni, M. T. Samadi, J. K. Yang, S. M. Lee, Photocatalytic reduction of Cr(VI) and Ni(II) in aqueous solution by synthesized nanoparticle ZnO under ultraviolet light irradiation: a kinetic study, *Environ. Technol.* 32 (2011) 1573-1579.

[453] S. Chakrabarti, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, A. K. Ray, B. K. Dutta, Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst, *Chem. Eng. J.* 153 (2009) 86-93.

[454] S. Chiron, A. Fernandez-Alba, A. Rodriguez, E. Garcia- Calvo, «Pesticide chemical oxidation: state of- the-art», *Water. Res.* 34 (2000) 366-377.

[455] A. B. C. Alvares, C. Diaper, S. A. Parsona, Partial oxidation by ozone to remove recalcitrance from wastewaters a review, *Environ. Technol.* 22 (2001) 409-427.

[456] T. Aarthi, G. Madras, Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO₂, *Catal. Commun.* 9 (2008) 630-634.