



MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem
Faculté des Sciences et de la Technologie
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES



N^o d'ordre : M2/GC/2022

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés.

Option : GENIE CHIMIQUE

Thème

**Etude de l'élimination des contaminants récalcitrants
solubles dans l'eau**

Présenté par :

- SAIDOUN MANSOURIA WIAM
- MOSTEFA DALEL

Soutenue le : 06 /07/ 2022

Devant le jury composé de :

Président : Dr. Z MEKIBES.

Université de Mostaganem

Examineur : Mr. M.A KHEDIM.

Université de Mostaganem

Rapporteur : Dr. H BESSAHA.

Ecole Supérieure d'Agronomie de Mostaganem

Année Universitaire : 2021/2022.

Remerciements

Tout d'abord nous remercions dieu le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté pour achever ce mémoire.

Ce travail a été réalisé au laboratoire de valorisation des matériaux de l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, dirigé par Monsieur le Professeur A BENTOUAMI. Nous le remercions vivement de nous avoir accueillies au sein du laboratoire.

Au terme de ce travail, nous tenons à exprimer notre gratitude et nos vifs remerciements à notre encadreur Mme H BESSAHA, pour avoir assuré la direction de ce mémoire, pour nous avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement, sa grande disponibilité, ses conseils et son aide précieuse durant l'élaboration de ce travail.

Nous adressons nos remerciements à Madame Z MEKIBES. de l'université de Mostaganem qui nous a fait l'honneur de présider le jury en dépit de ses nombreuses occupations. Elle trouve ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous sommes également honorées par la présence de monsieur M.A KHEDIM. de l'université de Mostaganem d'avoir accepté d'examiner ce travail. Nous adressons aussi l'expression de notre sincère gratitude.

Nous sommes très reconnaissantes à Mme K ELAKEB, doctorante à l'université de Mostaganem, de nous avoir initiées de toutes les techniques du travail au laboratoire et pour sa contribution importante durant la réalisation de ce travail. Nous la remercions également pour l'aide et le soutien qu'elle nous a apporté.

Nos remerciements vont également à toute personne qui a contribué de près ou de loin à l'élaboration de ce modeste mémoire.

Dédicace

Je dédie ce travail,

A mes très chers parents source de vie, d'amour, d'encouragements et de prière,
que Dieu leur procure une longue vie riche en santé et bonheur.

A ma grande sœur, ma fierté Imene qui n'a pas cessée de me conseiller,
encourager et soutenir tout au long de mes études. Que dieu la protège et l'offre
le bonheur.

A mes plus belles nièces Amani et Aya qui savent toujours comment procurer la
joie et le bonheur pour toute la famille.

A mes chères amies : Zahira, Nour El Chene et Assil qui ont toujours été là pour
moi et elles m'ont supporté et remonté le moral dans les moments désespérés.

A mon binôme Dalel pour son soutien moral, sa patience et sa compréhension
tout au long de ce projet.

A toute ma famille sans exception.

A toute la promotion master 2021-2022 génie chimique.

Et en fin, un grand merci à tous ceux et celles qui d'une manière ou d'une autre
m'ont aidée, écouté et soutenue.

Wiam

Dédicace

Je dédie ce lapidaire travail à :

A mes très chers parents qui m'ont guidé durant les moments les plus pénibles de ce long chemin. Pour leurs encouragements et soutien, merci mes parents.

A mes très chers frères Abdelillah et Abdelmoudjib.

A ma très chère sœur Nesrine.

A toute ma famille sans exception.

A mon binôme Wiam.

A mes amies Ahlem, Aziza et Chaimaa.

Et a toute la promo de génie des procédés de l'année universitaire 2021-2022.

Dallel

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'efficacité d'un photocatalyseur qui dérive d'un matériau hydroxyde double lamellaire sous les rayons UV et solaires. Il a été synthétisé par la méthode de co-précipitation à partir du zinc, aluminium et l'étain puis calciné à 500 °C et nommé S₁H_C. Ce dernier est testé dans dégradation de deux colorants industriels qui sont le cristal violet « CV » et le bleu de méthylène « BM ». La décoloration par la photolyse directe a montré leur caractère récalcitrant où après 180 min de traitement le taux d'élimination est de 23 et 38% pour CV et BM respectivement sous les rayons UV et solaires. L'utilisation du matériau S₁H_C a accélérée la réaction de la dégradation des colorants avec un taux d'élimination de 100 % en 180 min. L'effet de certains paramètres comme : la masse du catalyseur, la concentration initiale en substrat, la forme du réacteur et le volume de la solution a été étudié. De plus l'effet scavengers déterminant le radical responsable de la dégradation ainsi que la stabilité du photo-catalyseur durant quatre utilisations ont été également investis.

Mots clés : Photo-catalyseur, Hydroxydes doubles lamellaires, colorants cationiques, photocatalyse hétérogène.

Abstract

The aim of the present work is to study the efficiency of a photocatalyst derived from layered double hydroxide materials using UV and solarlight as rays sources. It was synthesized by the co-precipitation method from zinc, aluminum and tin followed by heat treatment at 500°C and named S₁H_C. The latter was tested for the degradation of two industrial dyes which are crystal violet “CV” and methylene blue “BM”. The discoloration by direct photolysis showed their recalcitrant nature where after 180 min of treatment the elimination rate was 23 and 38% for CV and BM respectively under UV and solar rays. By using S₁H_C material, the oxidation of dyes was accelerated and reached 100% in only 180 min. The effect of various parameters such as : the mass of the catalyst, the initial concentration of substrate, the reactor form and the volume of the solution has been studied. In addition, the scavengers effect in order to determine the radical responsible for the degradation as well as the stability of the photo-catalyst during four uses were also investigated.

Key words : Photo-catalyst, layered double hydroxides, cationic dyes, heterogeneous photocatalysis.

ملخص

يهدف هذا العمل إلى دراسة كفاءة محفز ينحدر من مادة هيدروكسيد صفائحية مزدوجة تحت الأشعة فوق البنفسجية والأشعة الشمسية. تم تصنيعه بطريقة الترسيب المشترك من الزنك والألمنيوم والقصدير ثم حرقه عند 500 درجة مئوية وتسميته S_1H_C . تم اختبار كفاءة هذا المركب في تحلل اثنين من الأصباغ الصناعية وهما الكريستال البنفسجي "CV" والأزرق الميثيلين "BM". أظهرت نتائج تغير اللون عن طريق التحلل الضوئي المباشر أن هذه الملونات تتسم بطبيعة مقاومة حيث بعد 180 دقيقة من العلاج، كان معدل التخلص 23 و38% من CV وBM على التوالي تحت الأشعة فوق البنفسجية والأشعة الشمسية. عند إضافة المادة المصنعة S_1H_C ارتفع معدل تحلل الصبغة ليبلغ 100% بعد 180 دقيقة من تعرضه لأشعة الشمس. كما تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات مثل: كتلة المحفز، والتركيز الأولي للملون، وشكل المفاعل وحجم المحلول. بالإضافة إلى ذلك، تمت دراسة تحديد الجذر المسؤول عن تفكك الملون وكذلك مدى ثبات المحفز الضوئي خلال أربعة استخدامات متتالية.

الكلمات المفتاحية: محفز ضوئي، هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات، أصباغ كاتيونية، تحفيز ضوئي غير متجانس.

Liste des figures

Chapitre I : Les matières colorantes.

Les figures	Titre	Page
Figure I.1	Synthèse de la mauvéine	5
Figure I.2	Structure de Benzène (Incolore) et Nitrobenzène (Jaune)	5
Figure I.3	Structure d'un colorant azoïque	7
Figure I.4	Formule topologique de la molécule anthraquinone	7
Figure I.5	Structure d'un colorant triphénylméthane	8
Figure I.6	Structure de l'indigo	8
Figure I.7	Structure d'un colorant xanthène	9
Figure I.8	Structure de phtalocyanine basé de cuivre	9
Figure I.9	Structure d'un colorant nitré et nitrosé	9
Figure I.10	Formule d'un colorant acide	10
Figure I.11	Formule topologique d'un colorant basique	11
Figure I.12	Fixation du colorant à mordant sur une fibre textile	11
Figure I.13	Application de l'indigo comme colorant de cuve	12

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène.

Les figures	Titre	Page
Figure II.1	Principe de la photocatalyse hétérogène	16
Figure II.2	Configuration des bandes électriques dans les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants	19
Figure II.3	Représentation schématique d'une phase de type HDL	21

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Les figures	Titre	Page
Figure III.1	Squelette de cristal violet	31
Figure III.2	Structure chimique du bleu de méthylène	32
Figure III.3	Organigramme de synthèse du photocatalyseur S_1H_C	33
Figure III.4	Spectre UV-Visible du cristal violet et du bleu de méthylène	34
Figure III.5	Courbes d'étalonnages du cristal violet et bleu de méthylène	35
Figure III.6	Evolution de la décoloration du cristal violet et bleu de méthylène par la photolyse directe	36
Figure III.7	Cinétique d'adsorption à l'obscurité du cristal violet par le matériau S_1H_C	37
Figure III.8	Taux de décoloration du cristal violet en fonction de la dose du matériau S_1H_C	38
Figure III.9	Variation de la concentration résiduelle du cristal violet et du bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux rayons solaires en utilisant le matériau S_1H_C	39
Figure III.10	Influence de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du CV sous les rayons solaires	40

Figure III.11	Cinétique du premier ordre de la décoloration du CV à des concentrations différentes	42
Figure III.12	Application du modèle L-H sur la cinétique de dégradation photocatalytique du CV sous les rayons solaires	43
Figure III.13	Effet du diamètre du photoréacteur sur la dégradation de CV sous les rayons solaires et en présence S_1H_c	44
Figure III.14	Effet du volume la photodégradation du CV par le système S_1H_c /Soleil	45
Figure III.15	Spectres de balayage du (a) cristal violet et du (b) bleu de méthylène à 10 mg/l en présence de S_1H_c	47
Figure III.16	Effet de l'ajout des espèces chimiques piègeurs des radicaux sur le taux de la photodécoloration du cristal violet	49
Figure III.17	Etude de la stabilité de S_1H_c dans la décoloration photocatalytique de Cristal violet pour quatre utilisations	50

Liste des tableaux

Chapitre I : Les matières colorantes.

Les tableaux	Titre	Page
Tableau I.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante	6

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène.

Les tableaux	Titre	Page
Tableau II.1	Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse	20

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photodégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Les tableaux	Titre	Page
Tableau III.1	Propriétés physico-chimiques du cristal violet	30
Tableau III.2	Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène	31
Tableau III.3	Paramètres de la cinétique d'ordre un appliquée à la photodécoloration du CV	43

Sommaire

Résumé	i
Abstract	ii
ملخص	iii
Liste des figures	I
Liste des tableaux	IV
Introduction Générale	1
Chapitre I : Les matières colorantes	4
I.1. Introduction :	4
I.2. Historique des colorants :.....	4
I.3. Définition :.....	5
I.4. Nature du colorant :.....	5
I.5. Classification des colorants :	6
I.5.1. Classification chimique :.....	6
I.5.1.1. Les colorants azoïques :.....	6
I.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques :.....	7
I.5.1.3. Les colorants triphénylméthane :.....	7
I.5.1.4. Les colorants indigoïdes :.....	8
I.5.1.5. Les colorants xanthènes :.....	8
I.5.1.6. Les phtalocyanines :.....	9
I.5.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés :.....	9
I.5.2. Classification tinctoriale :	10
I.5.2.1. Les colorants acides ou anioniques :.....	10
I.5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques :	10
I.5.2.3. Les colorants à mordants :.....	11
I.5.2.4. Les colorants de cuve :	11
I.6. Utilisation des colorants :.....	12

I.7. Toxicité des colorants :	12
Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène	15
II.1. Introduction :	15
II.2. Définition :	15
II.3.Principeset mécanismes :	16
II.3.1. Phénomène d'adsorption :	16
II.3.2. Activation du semi-conducteur :	17
II.3.3. Réactions d'oxydo-réduction :	17
II.4. Semi-conducteur de la photocatalyse hétérogène :	18
II.4.1. Généralité sur les matériaux :	18
II.4.2. Semi-conducteurs comme des photocatalyseurs :	19
II.4.3. Semi-conducteur type hydroxydes doubles lamellaires :	20
II.4.3.1. Structure des HDL :	20
II.4.3.2. Méthodes de synthèse des HDL :	21
II.4.3.3. Les HDL en catalyse et photocatalyse hétérogène :	22
II.4.4. Amélioration et modification des photocatalyseurs :	22
II.4.4.1. Dopage :	23
II.4.4.2. Additions des métaux detransitions :	23
II.4.4.3. Additions des métaux précieux :	24
II.4.4.4. Dopage mixte :	24
II.4.4.5. Couplage de deux semi-conducteurs :	24
II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène :	24
II.5.1. Influence de la masse du photocatalyseur :	25
II.5.2. Influence de la concentration du polluant :	25
II.5.3. Influence du flux lumineux :	25
II.5.4. Influence de la longueur d'onde :	26
II.5.5. Influence de la température :	26
II.6. Modèle cinétique de LangmuirHinshelwood (LH) :	26

II.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène :	27
II.8. Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène :	27
Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.	29
III.1. Introduction :	29
III.2. Polluants étudiés :	29
III.2.1. Cristal violet « CV »:	30
III.2.2. Bleu de méthylène « BM » :	31
III.2.3. Toxicité du cristal violet et bleu de méthylène :	32
III.3. Synthèse du photocatalyseur :	32
III.4. Spectre d'absorption UV-Visible des deux colorants :	33
III.5. Droites d'étalonnage du CV et BM :	34
III.6. Photolyse directe du CV et BM :	35
III.7. Adsorption à l'obscurité :	36
III.8. Effet de la dose en photocatalyseur :	37
III.9. Photocatalyse du CV et BM sous les rayons solaires :	39
III.10. Effet de la concentration initiale du substrat :	40
III.11. Modélisation des résultats de la cinétique de décoloration :	41
III.12. Effet du diamètre du photo-réacteur :	44
III.13. Effet du volume :	45
III.14. Étude de la dégradation de CV et BM :	46
III.15. Effet scavengers :	48
III.16. Régénération et réutilisation du matériau S_1H_C :	50
Conclusion générale :	52
Références bibliographiques :	54

Introduction

Générale

Introduction Générale

Le monde et les chercheurs scientifiques s'orientent envers la production des nouveaux produits tout en protégeant notre environnement. Ce réflexe est né à cause de la détérioration de la nature par les effets nuisibles des polluants libérés dans l'air, l'eau et le sol. De plus, la qualité de vie de l'être humain est dégradée par l'apparition des diverses maladies engendrant par une fois une souffrance continuelle et durable.

Prenant l'exemple du secteur industriel (de caractère minérale ou organique) qui contribue d'une manière principale dans la pollution et plus particulièrement par leurs effluents chargés en contaminants divers et complexes déversés en continue dans le milieu aquatique affectant l'équilibre écologique. Parmi les principaux polluants présents dans les eaux saines figurent les colorants, les solvants organiques, les pesticides, les antiinflammatoires, les hydrocarbures, les diphényles polychlorés (PCB), les chlorophénols, l'arsenic et les métaux lourds [1]. L'apparition de cette charge des contaminants a perturbée la biodégradation par voie naturelle d'où la nécessité d'agir par les bons actes en les éliminant par des méthodes convenables.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à une catégorie importante de pollution qui est celle des eaux par les matières colorantes. Les colorants sont largement utilisés dans l'industrie alimentaire, cosmétique, de textiles, du cuir et du papier ainsi que comme additifs dans des comprimés et des capsules pharmaceutiques. Néanmoins, ils sont connus pour être toxiques, mutagènes, cancérigènes, tératogènes ainsi que leur stabilité chimique lui offrent une grande persistance dans le milieu aquatique. De plus, les colorants entraînent souvent des dommages esthétiques, des mauvaises odeurs, une inhibition de la photosynthèse et dans de nombreux cas l'infertilité et la féminisation des organismes aquatiques (dans le cas des perturbateurs endocriniens. De même, si ces colorants finissent dans l'eau potable ou dans la chaîne alimentaire à la suite d'une bioaccumulation, il peut y avoir des effets néfastes sur la santé humaine [2].

Plusieurs techniques de traitement ont été établies ces dernières années dans le but d'éliminer ou de freiner les nuisances des colorants. Cependant, ces micropolluants sont généralement réfractaires à la plupart des techniques de traitement conventionnelles. Par exemple, les procédés biologiques sont souvent inhibés par la toxicité des micropolluants et les

INTRODUCTION GENERALE

procédés physico-chimiques tels que la filtration, l'adsorption et la coagulation ne permettent pas leur élimination complète. Ces procédés consistent souvent à transférer la pollution (de la phase liquide à la phase solide) plutôt qu'à effectuer une véritable dépollution.

La mise au point des procédés d'oxydation avancés (POA) se présente comme une alternative attrayante pour le traitement de l'eau contenant ces composés organiques persistants. Les POA sont des technologies de traitement efficaces capables de minéraliser partiellement ou complètement les polluants en CO_2 , H_2O et ions inorganiques ou les convertir en sous-produits biodégradables qui peuvent être éliminés par la suite par un procédé biologique. Ce sont des procédés physicochimiques basés sur la génération *in situ* du radical hydroxyle $\text{OH}\cdot$ qui est l'oxydant le plus fort produit en milieu aqueux avec un potentiel redox E° de 2,8 V/ENH. Parmi les POA les plus utilisés, la photocatalyse hétérogène a le grand avantage de minéraliser complètement les polluants. En outre, elle fonctionne à température et pression ambiante, utilise un catalyseur non toxique, nécessite une faible consommation d'énergie et offre un haut rendement de décoloration des effluents colorés [3].

Dans la présente étude, nous allons appliquer la photocatalyse hétérogène pour la dégradation de deux colorants industriels qui sont le cristal violet (CV) et bleu de méthylène (BM) en utilisant un catalyseur préparé au sein du laboratoire de valorisation des matériaux « LVM » de l'université de Mostaganem et sous les rayons solaires. Le photocatalyseur dérive des matériaux de la famille hydroxydes doubles lamellaires qui sont non toxique et facilement synthétisable.

Le manuscrit comporte trois chapitres :

Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les différents types de colorant et leurs toxicités dans l'environnement.

Le deuxième chapitre est consacré à la photocatalyse hétérogène, la nature des photocatalyseurs et les facteurs influençant ce procédé.

Le troisième chapitre est réservé à la présentation et l'interprétation des résultats de l'application de la dégradation du CV et BM catalysée par un semi-conducteur, appelé S_1Hc , sous les rayons solaires. Certains paramètres influant sur l'efficacité photocatalytique ont été étudiés dans le but d'avoir un meilleur taux de dégradation des colorants.

Enfin, une conclusion générale résume l'essentiel de nos résultats.

Chapitre I

Chapitre I : Les matières colorantes

I.1. Introduction

Au cours des dernières années et avec le développement économique, plusieurs industries ont été installés dans le monde afin de produire des nouvelles substances répondant à la demande du marché. Les colorants est l'un de ces produits chimiques qui sont actuellement présent massivement dans notre vie quotidienne (nos objets, aliments, médicaments, vêtements, immeubles, ...etc.). Ils sont de nature organique et de structure complexe composée d'un ou plusieurs cycles aromatiques contenant parfois des métaux lourds. Cependant, ces substances chimiques ont des effets nocifs sur la vie aquatique même à très faible concentration. Certain colorants peuvent être réduits dans la nature en sous- produits cancérigènes, susceptibles de provoquer des effets néfastes sur la santé humaine [1].

Dans ce chapitre, nous allons présenter des généralités sur les colorants, leurs critères de classement et leurs toxicités envers les espèces vivantes.

I.2. Historique des colorants

De tout temps, l'homme a utilisé les colorants pour la peinture, la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19^{ème} siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'ancre étaient utilisés. D'autre part, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui viennent essentiellement des plantes, comme l'alizarine et l'indigo. C'est avec le chimiste anglais William Henry Perkin en 1856 qui a découvert pour la première une fois matière colorante qui est la mauvéine (aniline, colorant basique) lors de la synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria (figure I.1) [4]. Dans nos jours il existe plus de 10000 colorants synthétisés à partir des précurseurs chimiques différents et répertoriés dans le Color Index CI (mis au point par la « society of dyers and colorists (UK)» et par « American Association of textile chemists and colorists »). Il décrit les caractéristiques de chaque colorant telles que : leur formule chimique, leur couleur et leur nuance, leur résistance codifiée à la lumière, aux solvants, à la chaleur, aux différents agents chimiques, ainsi qu'une description des principaux domaines d'utilisation [5].

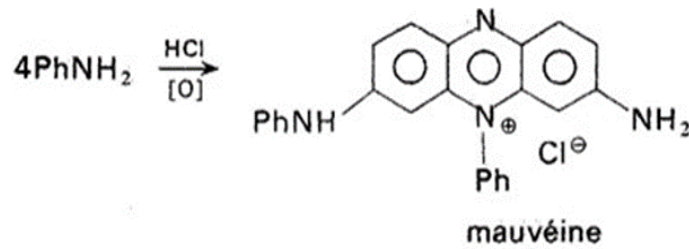


Figure I.1 : Synthèse de la mauvéine.

I.3. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée organiques insaturés et aromatiques, naturelle ou synthétique, capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur ; appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [6].

I.4. Nature du colorant

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) [7]. La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par fixation sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par les chromophores [8]. La molécule colorante est un chromogènes plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Par exemple la présence du groupement $-\text{NO}_2$ lié au noyau benzénique, lui donne une coloration jaune (Figure I.2).

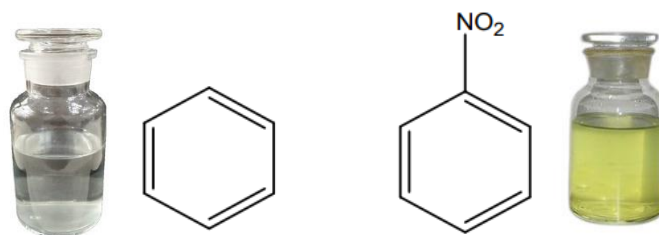


Figure I.2 : Structure de Benzène (Incolore) et Nitrobenzène (Jaune).

L'absorption des photons se traduit par une transition électronique qui s'effectue entre deux états énergétiques, le premier est dit fondamental, le second excité.

Chapitre I : Les matières colorantes

Il existe plusieurs types de transitions électroniques dans une molécule : $\sigma \rightarrow \sigma^*$; $n \rightarrow \sigma^*$; $\pi \rightarrow \pi^*$ et $n \rightarrow \pi^*$. D'autres groupements appelés auxochromes sont aussi responsables d'une manière indirecte de la coloration des substances dont le rôle est de déplacer la longueur d'onde d'absorption vers les plus faibles énergies et de rendre ainsi la coloration plus visible. Comme exemple : $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NRH}$, $-\text{SH}$.

Les chromophores et les auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensité croissante [8].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
$\text{N} = \text{N}$: groupe azoïque	NH_2 : Amino
$\text{N} = \text{O}$: groupe nitroso	NHCH_3 : Méthylamino
$\text{C} = \text{O}$: groupe cétonique ou carbonyle	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$: Diméthylamino
$\text{C} = \text{C}$: groupe vinyle	OH : Hydroxyle
$\text{C} = \text{S}$: groupe thiocarbonyle	OR : Alkoxy

I.5. Classification des colorants

La classification des colorants synthétiques repose sur leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) [9].

I.5.1. Classification chimique

Le classement des colorants se base sur la structure chimique plus particulièrement sur la nature du groupement chromophore. Les plus utilisés sont comme suit :

I.5.1.1. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques se caractérisent par la présence dans la molécule d'un groupement azoïque ($-\text{N}=\text{N}-$) reliant deux noyaux benzéniques (figure I.3). Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répandue et représentent plus de 50% de la production mondiale des colorants. Or ils sont des composés cancérigènes, non biodégradables et récalcitrants aux procédés de traitement classique [10]. Les colorants azoïques appartiennent à

différentes catégories : les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, les azoïques dispersés et à mordant non ioniques insolubles dans l'eau [11].

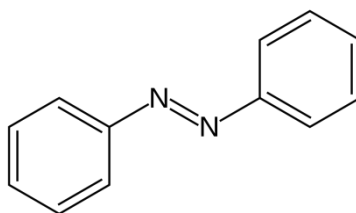


Figure I.3 : Structure d'un colorant azoïque.

I.5.1.2. Les colorants anthraquinoniques

Les anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Ils représentent 20 à 25 % du marché des colorants textiles. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amines. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et triacétate de cellulose. Le squelette des colorants anthraquinoniques est présenté dans la figure I.4 [12].

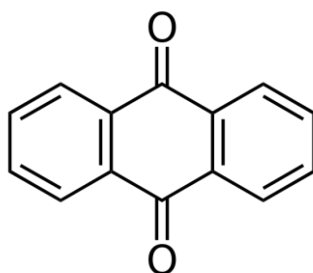


Figure I.4 : Formule topologique de la molécule anthraquinone

I.5.1.3. Les colorants triphénylméthanes

Les colorants triphénylméthanes sont dérivés du méthane pour lesquels les atomes d'hydrogène sont remplacés par des groupes phényle liés à un carbone central (Figure I.5). On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés [13]. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils sont beaucoup utilisés dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à

l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et les volailles [14].

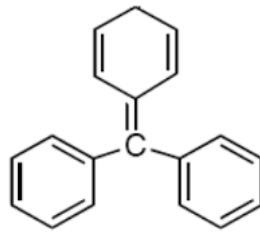


Figure I.5 : Structure d'un colorant triphénylméthane.

I.5.1.4. Les colorants indigoïdes

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent (Figure I.6). Ainsi, les homologues séléniés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorant en textile, comme additifs en produits pharmaceutiques, la confiserie, ainsi que dans des diagnostics médicales [12].

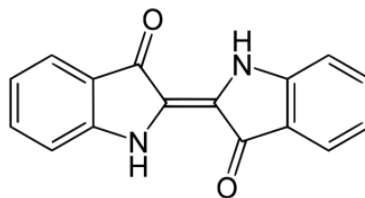


Figure I.6 : Structure de l'indigo.

I.5.1.5. Les colorants xanthènes

Les xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Leur propriété en tant que marqueurs dans les accidents maritimes ou en tant que traceurs de flux pour les cours d'eau souterrains est néanmoins bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [15]. La structure du xanthène est illustrée dans la figure I.7.

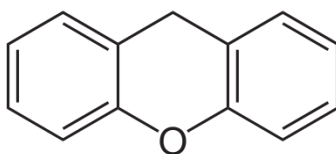


Figure I.7 : Structure d'un colorant xanthène.

I.5.1.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont une structure complexe possédant un atome métallique central (figure I.8). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [12].

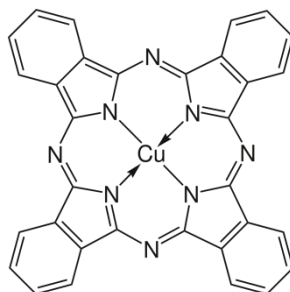


Figure I.8 : Structure de phtalocyanine basé de cuivre.

I.5.1.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et plutôt ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix abordable lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés). La formule de ce type des colorants est représentée dans figure I.9 [16].

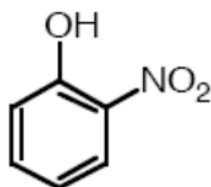


Figure I.9 : Structure d'un colorant nitré et nitrosé.

I.5.2. Classification tinctoriale

La deuxième classification (tinctoriale) s'intéresse plus par le classement de domaines d'application. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [17].

I.5.2.1. Les colorants acides ou anioniques

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. Les colorants acides possèdent des groupes chargés négativement tel que les groupes carboxyle (-COOH) et hydroxyle des phénols (-OH) (Figure I.10) [18-19-20].

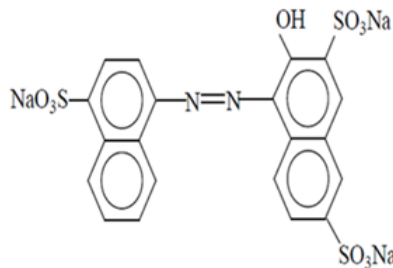


Figure I.10 : Formule d'un colorant acide.

I.5.2.2. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur attribue une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent d'avoir des nuances très vives et résistantes [21]. Un exemple d'un colorant basique contenant une charge positive est présentée dans la figure I.11.

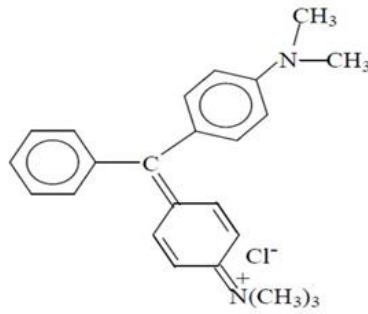


Figure I.11 : Formule topologique d'un colorant basique.

I.5.2.3. Les colorants à mordants

Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile (Figure I.12). Ils se fixent sur ce sel au cours de la teinture ultérieure et forme ainsi un complexe très solide. Suivant le sel fixé, un colorant donné produira une nuance différente. Ce procédé est appelé mordantage [22].

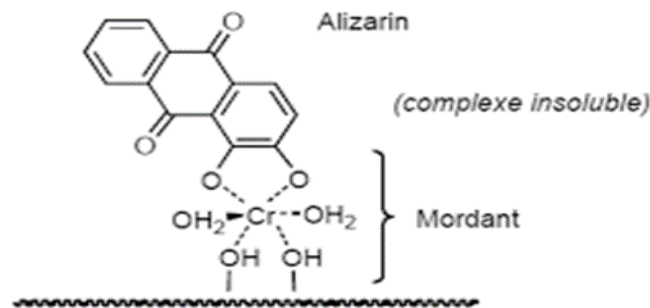


Figure I.12 : Fixation du colorant à mordant sur une fibre textile.

I.5.2.4. Les colorants de cuve

Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en colorants solubles à l'aide d'agents réducteurs en milieu fortement alcalin, c'est ce qu'on appelle cuver ou réduire. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Les colorants de cuve sont utilisés pour teindre la cellulose et les fibres animales ; dans de rares cas, elles peuvent aussi être appliquées sur des fils synthétiques. La figure I.13 donne l'exemple de l'indigo appliqué pour la teinture des articles jean ou denim [22-23].

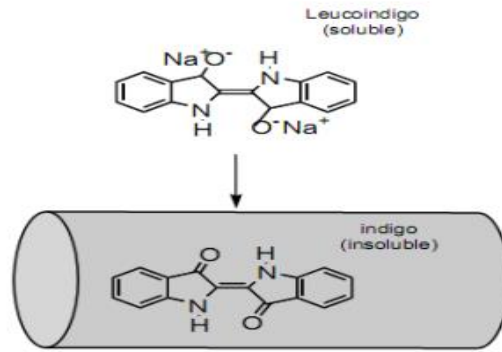


Figure I.13 : Application de l'indigo comme colorant de cuve.

I.6. Utilisation des colorants

Actuellement, les colorants trouvent des applications diverses dans des domaines très variés dont les principales sont [24] :

- L'industrie de matières plastiques (pigments)
- L'industrie du bâtiment : peintures, matériaux de construction, céramique,...
- L'industrie agroalimentaire (colorants et additifs alimentaires).
- L'industrie pétrolière.
- L'industrie textile de la fourrure, du cuir (textile à usage vestimentaire, de décoration, de bâtiment, textile à usage médicale ...).
- L'industrie pharmaceutique (colorants et conservateurs).
- L'industrie des cosmétiques (colorants capillaires).
- L'industrie automobile (carburants et huiles).
- L'imprimerie (encre, papier).

I.7. Toxicité des colorants

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 (dose létale à 50%) avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [25]. Par ailleurs, la toxicité aiguë des colorants vient de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre et de la présence des noyaux benzéniques.

Chapitre I : Les matières colorantes

Les colorants azoïques sont considérés comme les polluants les plus toxiques. Leurs effets cancérigènes n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [26]. La toxicité de ces colorants est amenée par la formation des dérivés amines par rupture enzymatique des liaisons azoïque [27-28].

Les composés de la famille des triméthylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxique pour les cellules bactériennes et mammifères [29-30]. Leur nature cancérigène se manifeste principalement par voie bactérienne [31] ou levure [32]. En outre, ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [33]. Le traitement biologique de tels composés risque donc de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de la peau et de l'œil, de graves hypertensions, des effets cardiovasculaires et respiratoires. Ils peuvent aussi être fatals car ils sont cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [34]. Il a également été établi que ces colorants mènent à des tumeurs à l'emplacement de leur application [35].

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [36]. Cependant, plus récemment, ils sont utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [37]. Le mécanisme de base par lequel ces colorants ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [38].

Chapitre II

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

II.1 Introduction

L'augmentation de la production des molécules chimiques de structure stable a causé une difficulté dans leur élimination. De plus, leur présence dans l'environnement entraîne une pollution supplémentaire et continue dont la nature n'est plus en mesure de les convertir en produits sains (autoépuration) ce qui a poussé les scientifiques à rechercher des techniques convenables capables de réduire les nuisances engendrés par ces composés.

En 1987, Glaze *et al* définis les procédés d'oxydation avancés « POA » comme des techniques de dépollution des eaux fonctionnant à température et pression proche des conditions ambiantes. Elles sont des méthodes destructives basé sur l'oxydation voir la minéralisation des polluants persistants comme les colorants par le biais des radicaux très réactifs et non sélectif comme les radicaux hydroxyles $\text{OH}\cdot$. Un exemple typique des POA est la photocatalyse hétérogène dont son application est simple et largement utilisée dans la dégradation des contaminants organiques réfractaires [34].

Ce chapitre est consacré à la méthode de la photocatalyse hétérogène dont nous allons présenter son principe, les types des photocatalyseurs, les facteurs influençant et les avantages et les inconvénients de cette technique.

II.2. Définition

La photocatalyse hétérogène est un processus dans lequel un catalyseur est utilisé pour accélérer la réaction d'oxydation en présence d'oxygène, de l'eau et du photon lumineux. Ce catalyseurs est un solide de type semi-conducteur où leur excitation par un rayonnement conduisant à la création des agents oxydants. Ces derniers entrent en réaction avec les produits organiques présentent dans un état physique différent à celle du catalyseur pour et peuvent être dégradé ou minéralisé [39].

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

II.3.Principes et mécanismes

Le mécanisme de la photocatalyse hétérogène peut être subdivisé en cinq étapes réactionnelles qui sont [40] :

1. Transfert des réactifs de la phase liquide à la surface du photocatalyseur
2. Adsorption d'au moins un réactif à la surface du photocatalyseur
3. Réaction photocatalytique en phase adsorbée
4. Désorption du ou des sous-produit(s)
5. Transfert des produits réactionnels vers la phase liquide.

La spécificité de la photocatalyse hétérogène par rapport à la catalyse hétérogène réside dans l'étape trois qui nécessite une activation du photocatalyseur par absorption des photons. La Figure II.1, illustre le principe de la photocatalyse hétérogène sur une particule d'un semi-conducteur [41].

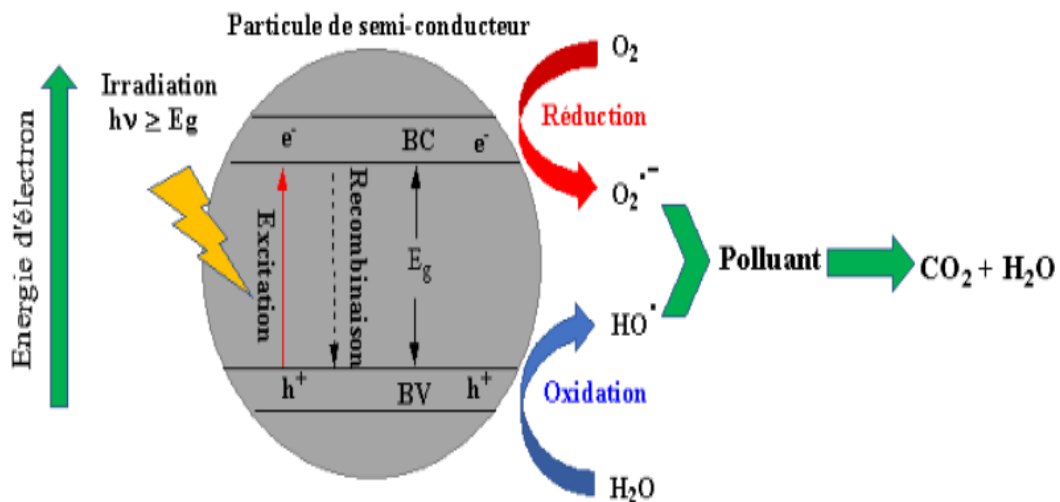


Figure II.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

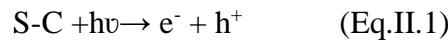
II.3.1. Phénomène d'adsorption

L'adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur présente l'un des étapes les plus importantes en photocatalyse hétérogène puisque l'efficacité du procédé dépend d'un aspect qualitatif et aussi quantitatif au cours de la photodégradation des polluants. Cette étape est appelée également adsorption à l'obscurité.

II.3.2. Activation du semi-conducteur

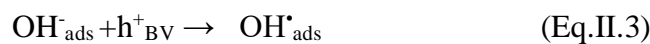
Comme mentionné ci-dessus, la photocatalyse hétérogène est basée sur l'activation d'un semi-conducteur par absorption des irradiations naturelles ou bien artificielles dont l'énergie est supérieure ou égale à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur.

Lorsque le semi-conducteur est photo-excité par les photons, un électron est photo-libéré en effectuant une transition énergétique de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Cette transition génère une paire électron-trou (e^-/h^+) dans le matériau (équation II.1) [42].



II.3.3. Réactions d'oxydo-réduction

Après activation du photocatalyseur, les charges photogénérées migrent vers la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Il s'agit de réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les trous h^+ réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et R^\bullet en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- et les produits organique R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équation II.2-II.4) [41].



D'autre part, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes (Eq.II.5) [43] :



La protonation de ce dernier donne lieu au radical hydroperoxyde le HO^\bullet_2 (Eq.II.6)



Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

La réaction de réduction de dioxygène limite les phénomènes de recombinaison des charges. En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à la recombinaison trou/électron, réaction très rapide de l'ordre de la picoseconde. Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène pour la photocatalyse. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode parce que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [41].

Enfin, les radicaux générés (OH^\bullet , O_2^\bullet , R^\bullet) sont très oxydants et peuvent décomposer les polluants adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone [41].

II.4. Semi-conducteur de la photocatalyse hétérogène

II.4.1 Généralité sur les matériaux

D'une manière générale, il existe trois catégories des matériaux qui sont : les isolants, les conducteurs et les semi-conducteurs. Le critère du classement est basé sur leur résistivité électrique [44].

Les isolants ne conduisent pas les courants électriques sous des conditions normales. Ils sont très résistifs au courant électrique, leur conductivité est inférieure à 10^{-6} S/m.

Les conducteurs ont une faible résistance au courant, leur conductivité est supérieure à 10^5 S/m.

Les semi-conducteurs sont des matériaux solides qui ont une conductivité intermédiaire entre les isolants et les conducteurs : 10^{-6} S/m $< \sigma < 10^5$ S/m. Au zéro absolu de température (-273 °C), ils se comportent comme des isolants [45].

La particule du semi-conducteur contient trois bandes : de valence, de conduction et interdite. La largeur de cette dernière est relative à un paramètre appelée « l'énergie gap » qui est définie par le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron et l'énergie nécessaire pour le déplacer de la bande de valence à la bande de conduction. La valeur de la bande interdite (le gap énergétique) des isolants est si grande que les électrons ne peuvent pas passer. Tandis que celle des semi-conducteurs est suffisamment petite pour qu'une excitation adéquate (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), permette aux électrons

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

de la bande de valence de rejoindre la bande de conduction, ainsi le semi-conducteur peut transporter de l'électricité et donc devenir conducteur. Pour les conducteurs (métaux), on rencontre un chevauchement des bandes, les électrons peuvent passer directement de la bande de valence à la bande de conduction et circulent dans tout le solide. La figure II.2 montre l'énergie (ou largeur) de la bande interdite des trois matériaux : conducteur, semi-conducteur ou isolant. [46].

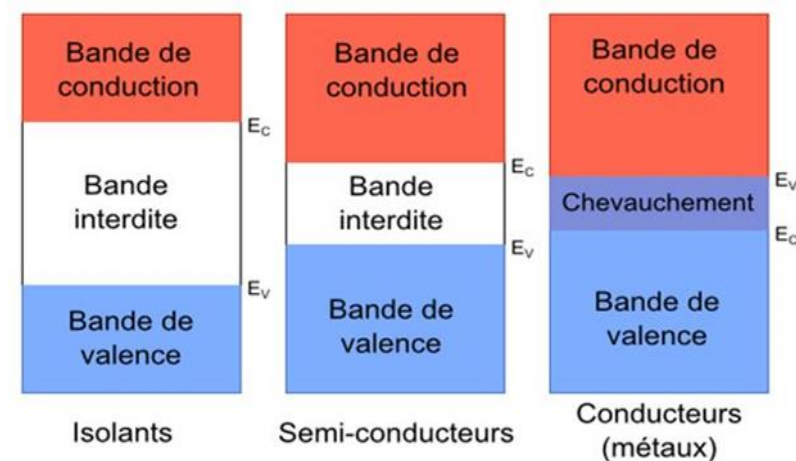


Figure II.2 : Configuration des bandes électriques dans les matériaux conducteurs, semi-conducteurs et isolants.

II.4.2. Semi-conducteurs comme des photocatalyseurs

En photocatalyse hétérogène, le bon choix de photocatalyseur dépend de leur résistance à la photo corrosion, aussi leur stabilité, non toxicité et l'énergie de sa bande gap (plus elle est importante, plus la longueur d'onde absorbée sera de faible valeur). Le tableau II.1 donne quelques exemples d'énergie de gap pour les semi-conducteurs fréquemment rencontrés.

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

Tableau II.1 : Les énergies bandes gap des semi-conducteurs les plus utilisés en photocatalyse.

Semi-conducteurs	E _g (eV)
Fe ₃ O ₄	2,3
TiO ₂ (rutile)	3,0
TiO ₂ (anatase)	3,2
WO ₃	2,8
ZnO ₂	3,2

Plusieurs semi-conducteurs ont été inventés et utilisés dans cette techniques où ils sont divisés en deux groupes : les photocatalyseurs oxydes comme TiO₂, ZnO, WO₃, Fe₂O₃...etc. Et les photocatalyseurs sulfures tel que : CdS, PbS, ZnS,...etc. Le dioxyde du titane et l'oxyde du zinc sont largement employés dans la dégradation des polluants organiques en raison de leur faible coût, leur stabilité et leur grande efficacité. Toutefois, ces semi-conducteurs absorbent des photons dans le domaine UV et leur séparation de la phase liquide est difficile. Le sulfure du cadmium a l'avantage d'absorber par rapport au TiO₂ une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement, il est instable durant l'oxydation photocatalytique.

Bien que les semi-conducteurs classiques aient prouvé leur capacité à dégrader une large gamme de composés organiques, d'autres matériaux peuvent représenter une alternative intéressante. Parmi ces deniers, les hydroxydes doubles lamellaires « HDL » ont suscité l'intérêt d'un certain nombre de chercheurs récemment [47]. Dans ce travail, nous somme intéressé à l'utilisation d'un matériau type HDL comme photocatalyseur.

II.4.3. Semi-conducteur type hydroxydes doubles lamellaires

II.4.3.1 Structure des HDL

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) connus aussi sous le nom hydrotalcite, sont une classe d'argiles anioniques synthétiques [48]. Ils sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [49]. La structure des HDL est basée sur celle de la brucite Mg(OH)₂, dans lesquelles une partie des cations métalliques divalents ont été remplacés par des ions trivalents donnant ainsi des feuillets chargés positivement. Cette charge est équilibrée par l'intercalation d'anions dans la région interlamellaire hydratée (figure II.3).

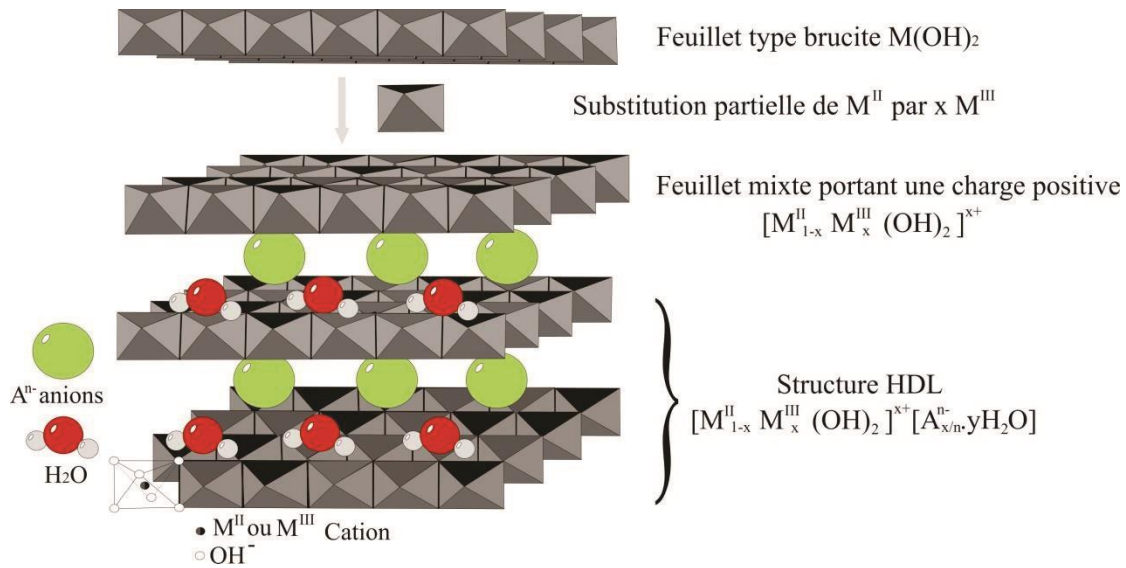


Figure II.3 : Représentation schématique d'une phase de type HDL.

La formule générale des HDL est : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}.yH_2O]$ où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents, A^{n-} l'espèce anionique interfoliaire assurant la neutralité de l'édifice, n la charge d'anion et x la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33) proportionnelle au rapport molaire $M^{II}/(M^{II} + M^{III})$ [50].

II.4.3.2 Méthodes de synthèse des HDL

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires est relativement facile, ils sont particulièrement préparés par des réactions de chimie douce. De plus, différentes méthodes ont été principalement utilisées dans la synthèse des HDL dont les plus utilisées sont :

- **Co-précipitation à pH constant :** C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates [51-52-53].
- **Méthode de Sel+Oxyde :** Ce mode est basé sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique [55].
- **La méthode urée :** Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée, de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à $70^\circ C$, l'urée se décompose et libère des ions OH^- . Ces ions vont réagir avec les sels métalliques et

conférer un pH basique au milieu réactionnel ce qui provoque la précipitation de l'HDL [55].

- **L'échange anionique :** Le mécanisme de l'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé. Il est réalisé par une simple suspension de la phase HDL primaire dans une solution aqueuse contenant l'anion à remplacer en excès maintenue pendant 24 heures d'agitation à la température ambiante [56].
- **La calcination-reconstruction :** C'est une technique consiste à faire subir au matériau HDL un traitement thermique à une température suffisante de l'ordre de 450° C. Cette étape conduit à la formation d'une phase d'oxydes métalliques mixtes. Ces derniers peuvent être classés avec les semi-conducteurs à base d'oxyde et ils sont caractérisés par une surface spécifique élevée et une absorption des photons lumineuses dans le domaine visible et solaire. [57].

II.4.3.3 Les HDL en catalyse et photocatalyse hétérogène

Parmi les différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires et surtout les oxydes mixtes homogènes formés à base d'hydrotalcite, la catalyse hétérogène [58-59]. A titre d'exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation et la condensation aldolique [60-61].

D'autre part, de nombreux travaux ont porté aussi sur l'efficacité photocatalytique des oxydes métalliques mixtes dérivés des HDL dans la dégradation d'une large gamme de polluants organiques comme les colorants [62-63-65].

II.4.4. Amélioration et modification des photocatalyseurs

Lors de l'utilisation des semi-conducteurs, plusieurs inconvénients ont été rencontrés tels que la toxicité, la mauvaise décantation, la non stabilité et la nature d'irradiation (UV) qui présente des effets nocifs sur la santé humaine. En conséquence, des méthodes de modification ont été appliquées pour but d'améliorer leurs performances des photocatalytiques dont les principales sont cités ci-après.

II.4.4.1. Dopage

Il consiste à introduire, dans sa matrice, des atomes d'un autre matériau. Un dopant est une impureté couplée à une substance pure dans le but de modifier ses propriétés de conductivité [66]. Il existe deux types du dopage :

- **Dopage de type N** : il consiste à produire un excès d'électrons qui sont négativement chargés. C'est le cas de l'atome dopant qui appartient à la colonne suivante possédant un électron supplémentaire. Les liaisons covalentes initiales sont restaurées, mais un des électrons n'est pas utilisé dans ces liaisons. De ce fait, c'est un état libre du système. L'atome inséré est dit donneur (d'électron), car il peut donner un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence.
- **Dopage de type P** : il consiste à produire un déficit d'électrons, c'est à dire un excès de trous qui sont chargés positivement. Dans ce cas, l'atome dopant appartient à la colonne précédente. Par la suite, il manque qu'un électron périphérique pour rétablir l'ensemble des liaisons covalentes initiales suivi par une apparition d'un trou. L'atome inséré est dit accepteur (d'électron), car il est capable de recevoir un électron supplémentaire, provenant de la bande de valence [66].

II.4.4.2. Additions des métaux de transitions

C'est la méthode la plus utilisée pour la modification des photocatalyseurs. La technique de dopage aux ions métalliques réside de doper les ions de métaux de transition dans le catalyseur par cuisson à haute température ou dépôt auxiliaire. L'effet de cette méthode sur le photocatalyseur comprend principalement la limitation de la recombinaison des paires électrons-trous porteurs de charges, ainsi que l'expansion du spectre de réponse du photocatalyseur. Expérimentalement, les ions métalliques dopés comprennent les ions de métaux de transition (Co^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ...etc) et les ions de métaux des terres rares [66].

II.4.4.3. Addition de métaux précieux

Le dépôt de métaux précieux sur les surfaces des semi-conducteurs est considéré comme une méthode efficace pour capturer les électrons excités. Les ions métalliques agissent comme des piègeurs d'électron passif limitant la recombinaison. Parmi les dépôts de métaux

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

précieux, il existe le Pt, Ag et Au. Toutefois, la plupart des métaux précieux ont une valeur économique élevée [67].

II.4.4.4. Dopage mixte

Le dopage simultané d'ions métalliques et d'ions non métalliques permet d'obtenir simultanément les avantages des ions métalliques et des ions non métalliques. En outre, le dopage mixte peut augmenter efficacement l'absorption de la lumière du composite dans le domaine du visible, ce qui est la cause principale de l'amélioration de l'activité photocatalytique sous les rayons solaires [68].

II.4.4.5. Couplage de deux semi-conducteurs :

Le principe de cette technique est d'accoler deux semi-conducteurs de gaps différents, l'un ayant une couche de valence et de conduction à potentiel plus cathodique que l'autre ou le contraire. Donc, on peut trouver deux cas selon la lumière imposée [69] :

- L'illumination peut exciter les deux photocatalyseurs,
- L'illumination n'excite qu'un seul photocatalyseur.

II.5. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

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

1. La masse de photocatalyseur mise en jeu,
2. La concentration initiale en polluant,
3. L'intensité du flux lumineux,
4. La longueur d'onde
5. La température de la solution

En pratique, d'autres facteurs liés aux conditions expérimentales ont aussi un effet sur les cinétiques de dégradation photocatalytique comme : le pH de la solution, la présence d'espèces dissoutes (ions, métaux,...), et l'ajout d'espèces oxydantes ou réductrices.

II.5.1. Influence de la masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du photocatalyseur. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du catalyseur. Cette valeur limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photo-réacteur. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules survient entre elles, masquant une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie afin d'éviter l'excès de catalyseur et de garantir une absorption totale des photons [70].

II.5.2. Influence de la concentration du polluant

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation décroît généralement avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une concentration initiale élevée du polluant signifie une plus grande concentration du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface [70].

II.5.3. Influence du flux lumineux

La vitesse de la dégradation photocatalytique est proportionnelle aux faible flux lumineux, puis elle varie en fonction de la racine carrée du flux lumineux pour une valeur élevée entraînant une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de la réaction est constante [70].

II.5.4. Influence de la longueur d'onde

L'excitation du semi-conducteur nécessite la bonne longueur d'onde qui dépend principalement de l'énergie de sa bande interdite [70].

II.5.5. Influence de la température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, car il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont insensibles aux petites variations de température. A des températures élevées l'adsorption exothermique des polluants

Chapitre II : Le procédé de la photocatalyse hétérogène

est défavorisée et l'évaporation de la solution devienne plus importante d'où l'installation des équipements de refroidissement est obligatoire [70].

II.6. Modèle cinétique de Langmuir Hinshelwood (LH)

La cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [41]. Ce modèle rend possible l'évaluation de la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Il a été initialement conçu pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes [71] :

- 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 [71].

L'expression linéaire de la vitesse de la réaction du modèle L-H s'écrit :

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H}K_{ads}} \times \frac{1}{C_{0.Ads}} + \frac{1}{k_{L-H}} \quad (\text{Eq.II.7})$$

Avec :

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

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

V_0 : Vitesse de la photo-dégradation initiale du polluant ($\text{mg.l}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

$C_{0.Ads}$: Concentration à l'équilibre d'adsorption du polluant (mg.l^{-1}).

II.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène a de nombreux avantages, parmi lesquels on peut mentionner [72] :

- C'est une technologie destructive et non sélective,
- Minéralisation totale possible : formation de H₂O et CO₂ et autres espèces,
- Se déroule à température et pression ambiantes,
- Le catalyseur utilisé est non toxique, actif sous différentes formes physiques et moins coûteux,
- Efficace pour de faibles concentrations en polluants,
- Nécessite une faible consommation d'énergie

Cependant, cette technique possède également des inconvénients, dont on peut citer [73] :

- Limitation par le transfert de masse,
- Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction,
- Colmatage des filtres,
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée,
- Les eaux usées troubles diminuent l'effet catalytique.

II.8. Domaines d'application de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse est utilisée dans de nombreux domaines à savoir [74] :

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

Chapitre III

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

III.1. Introduction

La transformation photochimique d'un composé ou un polluant est une voie non négligeable de son élimination du milieu. Dans les eaux naturelles, cette transformation n'a lieu qu'en surface dans la zone photique (zone où les photons d'origine solaire sont absorbés) et pour certains contaminants non stable et sensible aux rayonnements [75]. Cependant, les polluants de synthèse et qui dérivent des hydrocarbures, comme les colorants, sont très résistant et faiblement dégradable dans la nature ce qui provoque un déséquilibre écologique. C'est la raison pour laquelle se base travail en présentant une étude sur la dégradation catalytique solaire de deux colorants industriels.

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats obtenus de la photodégradation des colorants cationique qui sont : le cristal violet « CV » et le bleu de méthylène « BM » sous les rayons solaire et ultraviolet et en présence d'un catalyseur issus de la calcination d'un hydroxyde double lamellaire. La discussion et l'analyse de l'effet de certains paramètres importants tels que : la dose en photocatalyseur, la concentration initiale, le diamètre du photo-réacteur, le volume de la solution et les radicaux intervenant dans la réaction de dégradation ont été présentés. La réutilisation du semi-conducteur a également été réalisée pour quatre cycles.

III.2 Polluants étudiés

Dans notre étude, les colorants utilisés comme polluants modèles sont le cristal violet et le bleu de méthylène. Ils sont des colorants basiques, très utilisés dans l'industrie pharmaceutique et textile.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

III.2.1 Cristal violet « CV »

Il est parfois appelé violet de gentiane qui est un colorant cationique de la famille triphénylméthanes. Le CV est surtout utilisé en microbiologie dans la coloration de Gram pour la mise en évidence des bactéries à Gram positif et à Gram négatif. Il forme un complexe avec le liquide de Lugol qui colore les bactéries à Gram positif en violet. De plus le Cristal violet est utilisé dans les industries textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton [76]. Les caractéristiques physico-chimiques du CV ainsi que sa structure sont données dans le tableau suivant et sa formule topologique est illustrée dans la figure III.1.

Tableau III.1 : Propriétés physico-chimiques du cristal violet.

Propriétés	Cristal violet
Nom chimique	Chlorure de 4-[4,4' bis(diméthylamino) benzhydrylidène]cyclohexa- 2,5-dien-1-Ilidène]diméthylammonium
Formule brute	C ₂₅ H ₃₀ ClN ₃
Masse molaire (g/mol)	407,979
λ_{\max} (nm)	595
Caractérisation chimique	Colorant basic de triphényle méthane
Etat	Poudreux
Couleur	Violet
Odeur	Inodore

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

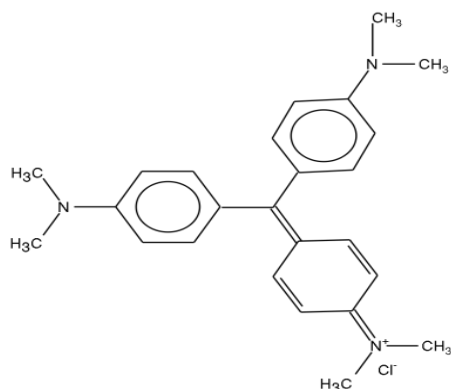


Figure III.1 : Squelette de cristal violet.

III.2.2. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant cationique de la classe des xanthènes, il existe comme une poudre bleu foncé sous plusieurs formes hydratées : mono, di, tri et pentahydraté. Il est très utilisé en médecine comme antiseptique, aussi dans d'autres domaines tels que la biologie, la chimie, l'industrie textile...etc. En raison de sa structure moléculaire stable, le bleu de méthylène est souvent choisi comme modèle représentatif des polluants organiques [76]. Les propriétés physico-chimiques ainsi que la structure de BM sont présentés dans le tableau III.2 et la figure III.2.

Tableau III.2 : Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

Propriétés	Bleu de méthylène
Nom chimique	[7- (diméthylamino) phénothiazin-3-ylidène] - diméthylazane; chlorure.
Formule brute	C ₁₆ H ₁₈ N ₃ ClS
Masse molaire (g/mol)	319,85
λ_{\max} (nm)	664
Etat	Cristaux
Couleur	Bleu foncé

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

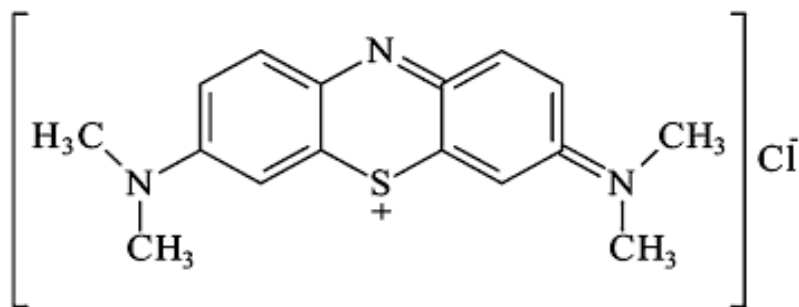


Figure III.2 : Structure chimique du bleu de méthylène.

III.2.3. Toxicité du cristal violet et bleu de méthylène

Ces deux polluants présentent de multiples risques pour la santé humaine. Ils sont toxiques et peuvent provoquer une irritation de la peau, des yeux, des voies respiratoires [77-78].

III.3. Synthèse du photocatalyseur

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

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

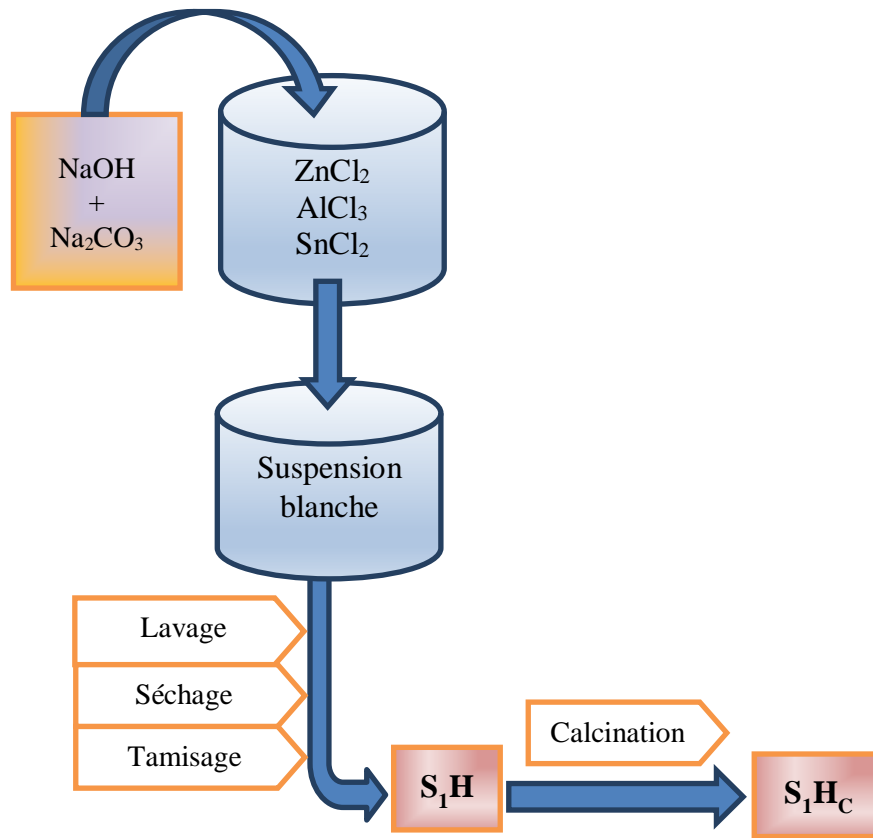


Figure III.3 : Organigramme de synthèse du photocatalyseur S_1H_c .

III.4. Spectre d'absorption UV-Visible des deux colorants

Avant d'effectuer les études de dégradation des colorants (CV et BM), la première approche consiste à déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption. Des solutions de concentration 10 et 6 mg/l pour le CV et le BM respectivement ont été préparées et analysées dans la gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible de type Jasco V-730 équipé d'une cuve en quartz avec un trajet optique de 1 cm. Les courbes obtenues sont représentées dans la figure III.4

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

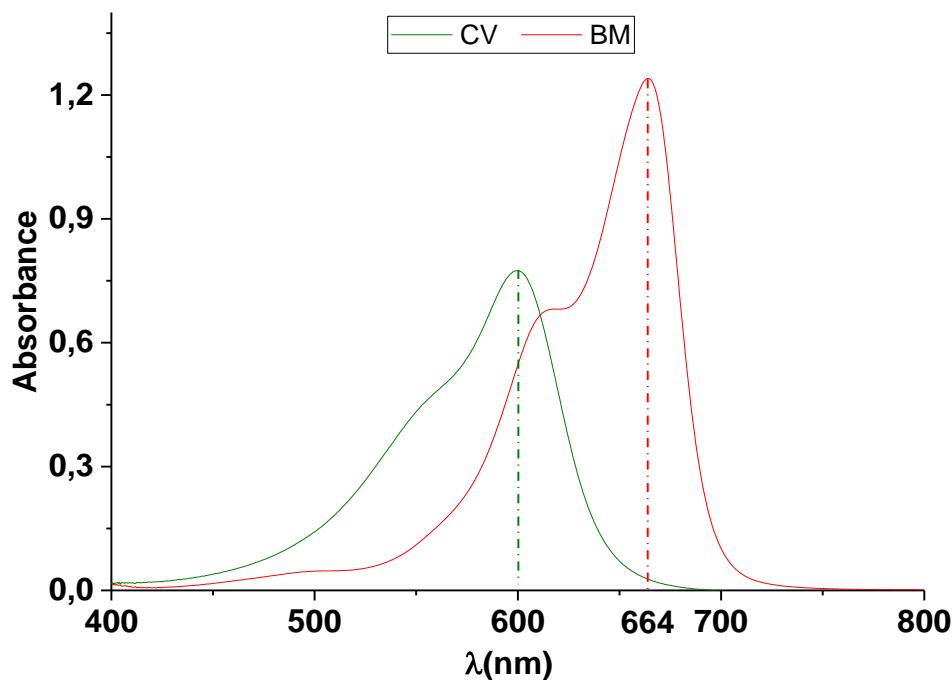


Figure III.4 : Spectre UV-Visible du cristal violet et du bleu de méthylène.

Les spectres UV-Visible des deux colorants montrent une bande intense à 600 nm pour le cristal violet et 664 nm pour le bleu de méthylène correspondant à la longueur d'onde maximale.

III.5. Droites d'étalonnage du CV et BM

Les droites d'étalonnage ont été obtenues en préparant plusieurs solutions étalons de concentration allant de 1 à 8 mg/l. L'absorbance de chacune des solutions est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde maximale spécifique pour chaque colorant. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure III.5.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

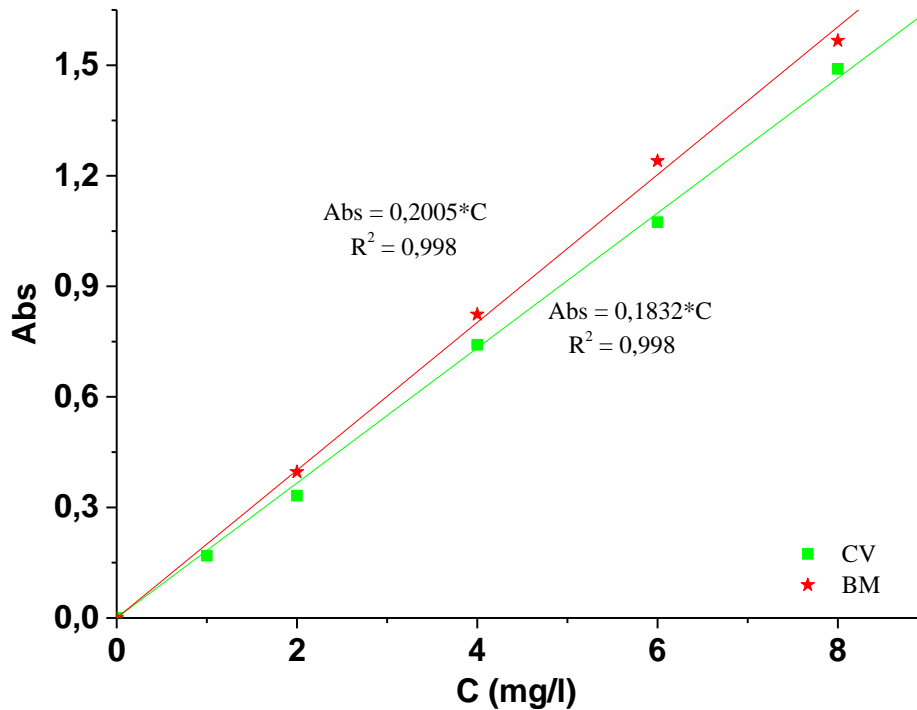


Figure III.5 : Courbes d'étalonnages du cristal violet et bleu de méthylène.

Résultats et discussion :

Les points expérimentaux constituent des droites représentatives passant par l'origine avec un bon coefficient de corrélation. Donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans le domaine de concentration étudié. Ces équations seront utilisées pour déterminer la concentration résiduelle en cristal violet et bleu de méthylène.

III.6. Photolyse directe du CV et BM

La persistance des solutions de cristal violet et bleu de méthylène sous l'effet des rayons UV et solaires ont été réalisées en préparant une série de réacteurs contenant 100 ml de solution à une concentration de 10 mg/l traitée pendant 180 min. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers puis analysés à 600 nm pour le CV et 664 nm pour le BM. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.6

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

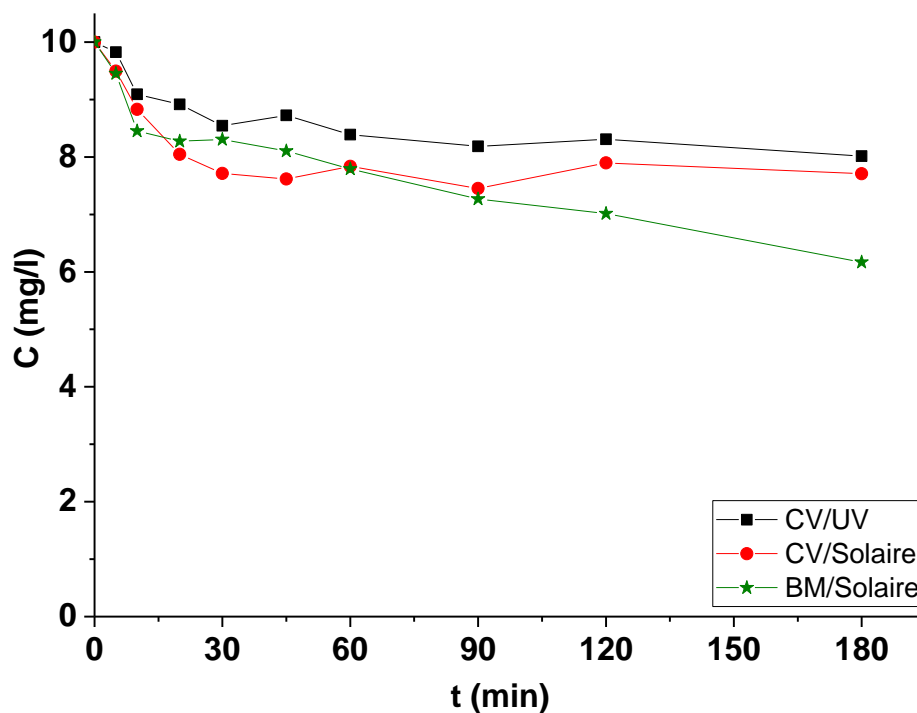


Figure III.6 : Evolution de la décoloration du cristal violet et bleu de méthylène par la photolyse directe.

Résultats et discussion :

L'allure des courbes obtenues montrent que la décoloration est lente et limitée pour les deux colorants. En effet à 180 min d'exposition, le taux de décoloration est de l'ordre de 19,8 et 22,9 % pour le CV sous les rayons UV et solaires respectivement, et il est de 38,3 % pour le BM sous le soleil. Ces résultats peuvent indiquer que la décomposition et/ou la dégradation des molécules des colorants est difficile dans la nature et elles présentent un caractère récalcitrant. Donc, l'oxydation de ce type de substrat nécessite l'introduction d'un photocatalyseur.

III.7. Adsorption à l'obscurité

Avant de procéder à l'étude photocatalytique de la dégradation du cristal violet par le système S_1H_C /solaire, l'établissement du temps d'équilibre d'adsorption/désorption et la détermination de la capacité d'adsorption du S_1H_C vis-à-vis du substrat sont primordiales. Les expériences sont réalisées à l'obscurité dont 200 mg du matériau est introduite dans un volume de 100 ml d'une solution du colorant à 10 mg/l. Les suspensions sont laissées sous agitation

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

pendant 90 min et les prélèvements effectués sont analysés par le spectrophotomètre UV/Visible à 600 nm. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.7.

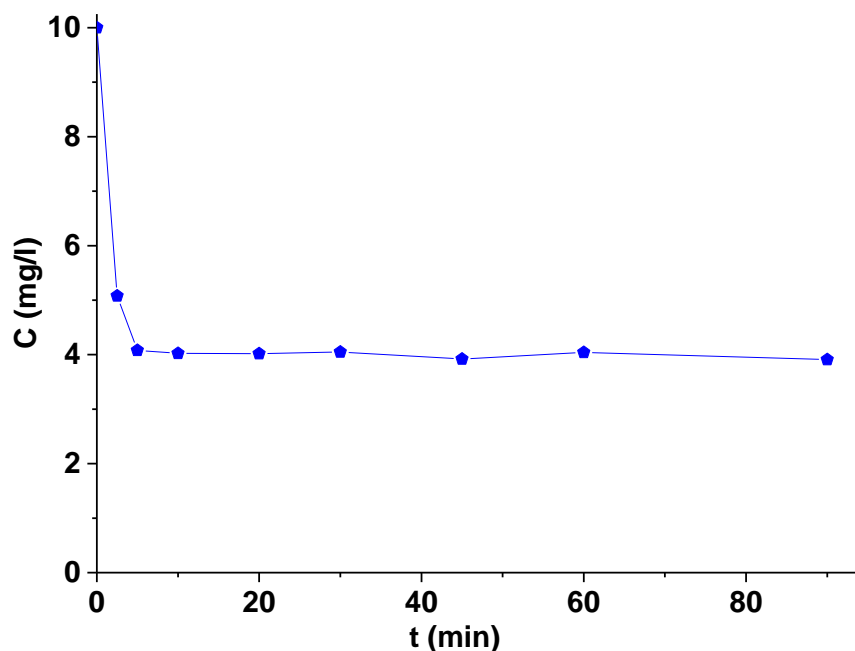


Figure III.7 : Cinétique d'adsorption à l'obscurité du cristal violet par le matériau S_1H_C .

Résultats et discussion :

L'analyse des résultats enregistrés révèle que l'affinité entre le CV et le photocatalyseur S_1H_C est faible et que l'équilibre d'adsorption/désorption est atteint après 5 min de contact. La quantité expérimentale fixée à la surface du semi-conducteur S_1H_C est de 3 mg/g. Dans la suite de cette étude, le temps d'équilibre est maintenu à 15 min d'agitation à l'obscurité avant de procéder à l'irradiation des solutions.

III.8. Effet de la dose en photocatalyseur

Parmi les facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse hétérogène est la dose du photocatalyseur. Des suspensions sont préparées par addition de différentes quantités de matériau S_1H_C (100,150 et 200 mg) à 100 ml de la solution de cristal violet à une concentration de 10 mg/l. Le mélange est agité dans l'obscurité pendant 15 min afin d'établir l'équilibre d'adsorption/désorption. Par la suite, les réacteurs sont exposés aux rayonnements solaires pendant 180 min. A des intervalles du temps réguliers, des prélèvements sont réalisés,

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

centrifugés et les surnageant ont été analysés par le spectrophotomètre UV/visible à 600 nm. La variation de la concentration résiduelle du CV en fonction du temps pour les différentes masses du S_1H_C est illustrée dans le graphe III.8.

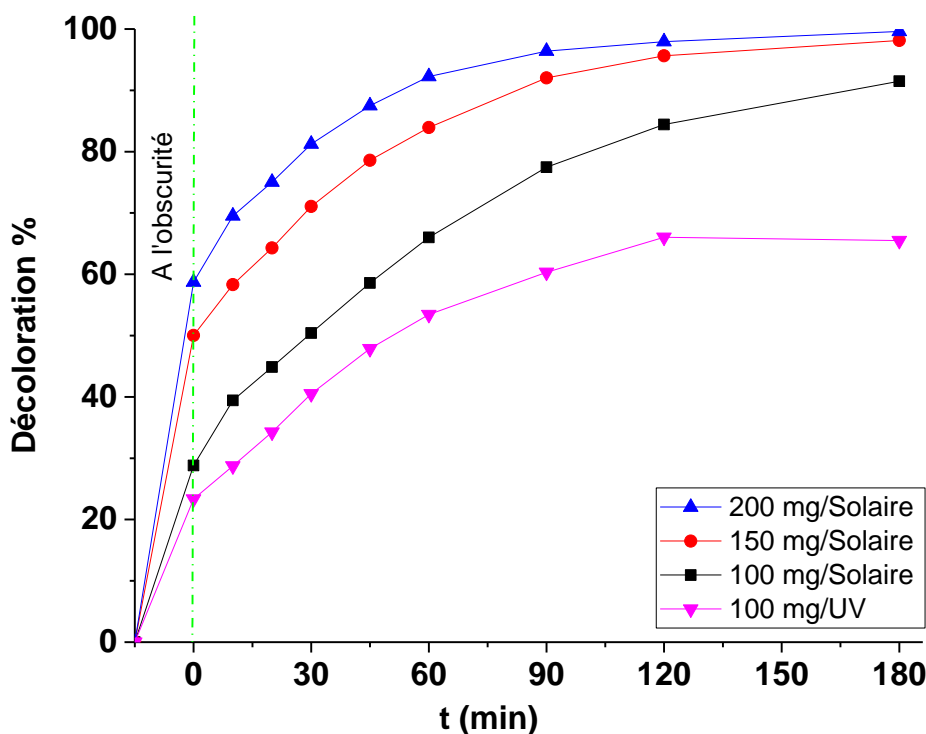


Figure III.8 : Taux de décoloration du cristal violet en fonction de la dose du matériau S_1H_C .

Résultats et discussion :

En présence du catalyseur S_1H_C , la réaction photocatalytique du cristal violet est accélérée sous les deux sources d'irradiations. En revanche, l'efficacité du matériau est plus importante sous les rayons solaires. Après 60 min du traitement, le taux de décoloration du colorant CV est de 53,4 % sous les UV et de 66,0 ; 83,9 et 92,3 % sous le soleil pour les masses 100, 150 et 200 mg du S_1H_C , respectivement. Ces résultats peuvent être expliqués par la disponibilité des sites actifs sur la surface de S_1H_C et la bonne pénétration de la lumière solaire dans la suspension engendrant une augmentation de la formation des espèces radicalaires participant à l'oxydation du substrat. En conséquence, il apparaît que la dose optimale du semi-conducteur est 200 mg qui sera maintenue dans la suite de cette étude.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

III.9. Photocatalyse du CV et BM sous les rayons solaires

La cinétique de dégradation du cristal violet et du bleu de méthylène est étudiée pour un volume de 100 ml de la solution des colorants à 10 mg/l contenant 200 mg du photocatalyseur. Les suspensions sont laissées sous agitations à l'obscurité pendant 15 min puis exposées aux rayons solaires pendant 180 min. Des aliquotes de 5 ml ont été prélevés à des temps désirées puis analysées selon les mêmes procédures décrites précédemment. Les résultats enregistrés sont illustrés dans la figure III.9.

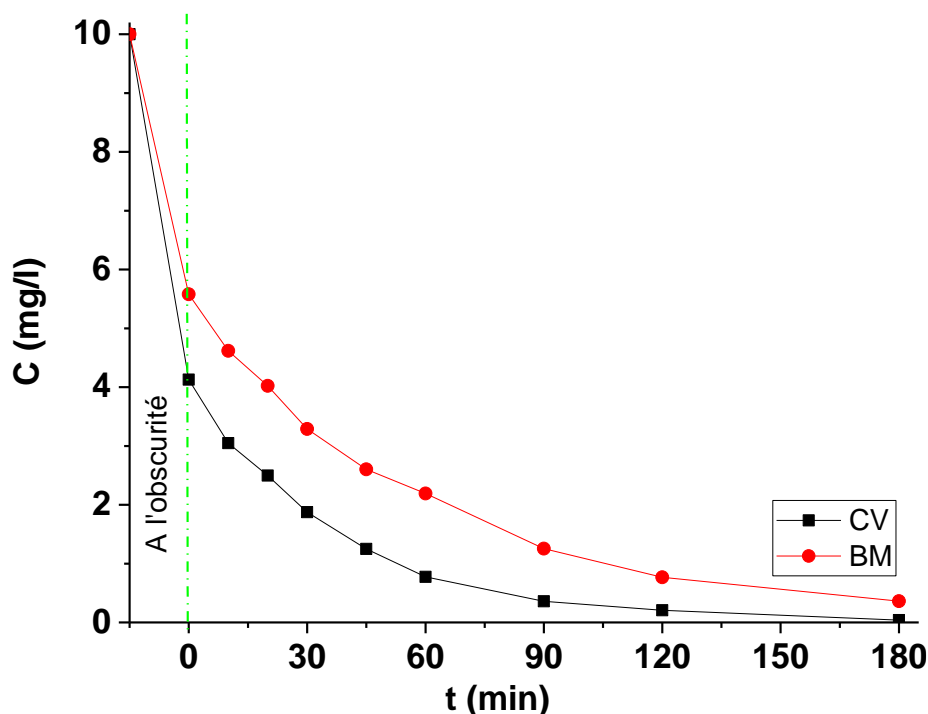


Figure III.9 : Variation de la concentration résiduelle du cristal violet et du bleu de méthylène en fonction du temps d'exposition aux rayons solaires en utilisant le matériau S_1H_c .

Résultats et discussion :

La figure III.9 montre la diminution progressive de la concentration du colorant au fil du temps de traitement. De plus, la décoloration du CV était plus rapide que celle du BM où après 180 min d'irradiation solaire le cristal violet est dégradé complètement alors que celle du

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

bleu de méthylène est de 96,4 %. Ce résultat peut indiquer que ce dernier colorant (BM) possède un caractère résistant supérieur à celui du CV.

III.10. Effet de la concentration initiale du substrat

Pour étudier l'influence de la concentration initiale sur la photocatalyse du CV, une série des solutions de 100 ml à différentes concentrations ont été préparées (4, 7, 10, 13 et 16 mg/l). Ensuite, une masse de 200 mg en $S_{1}H_{Ca}$ été ajoutée à chaque solution. Les suspensions ont été exposées aux irradiations solaires après avoir laissées sous agitation à l'obscurité pendant 30 min. Les échantillons prélevés ont été centrifugés et analysés par spectrophotomètres à 600 nm. La figure III.10 rassemble et présente les résultats obtenus.

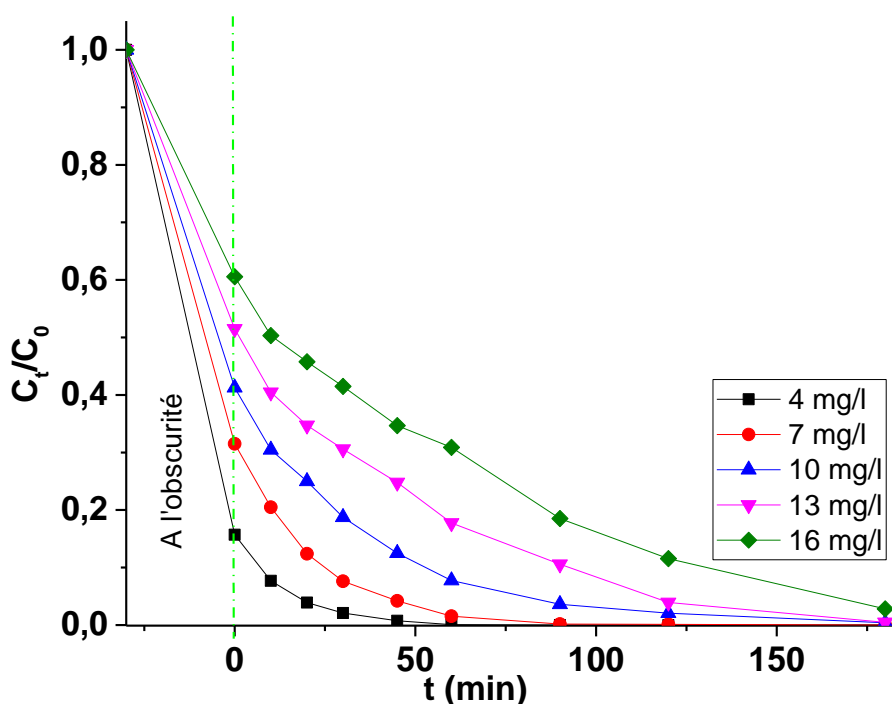


Figure III.10 : Influence de la concentration initiale sur la dégradation photocatalytique du CV sous les rayons solaires.

Résultats et discussion :

La figure montre que la dégradation du CV est influencée par la concentration initiale ou la quantité de la matière. Il apparaît que pour la concentration du 4 mg/l la dégradation est totale à 60 min alors elle est de trois fois (180 min) pour la concentration de 13 mg/l. Ces

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

résultats est peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale diminue la pénétration et l'absorption des photons ainsi que la formation des radicaux oxydants sera limitée. Ces résultats suggèrent également que le temps de traitement est proportionnel à la concentration initiale du colorant.

III.11. Modélisation des résultats de la cinétique de décoloration

D'une manière générale, la cinétique de dégradation des composés organiques par la photocatalyse hétérogène est décrite par deux modèles cinétiques, le modèle du premier ordre (Eq.III.1) et celui de Langmuir-Hinshelwood (voir chapitre II, Eq.II.1) [79].

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

$$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.\text{cor}}}{C_t}\right) = K_{\text{app}}t \quad (\text{Eq.III.1})$$

Avec :

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

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

t : Temps d'irradiation (min).

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

La modélisation de la cinétique de décoloration de CV à différentes concentrations initiales en présence du catalyseur S_1H_c est représentée dans la figure III.11.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

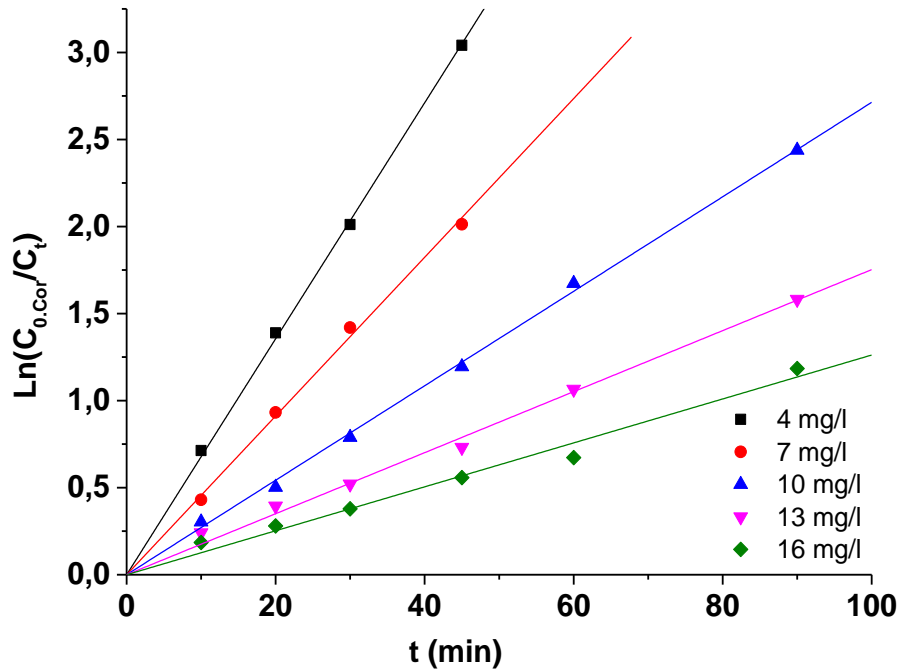


Figure III.11 : Cinétique du premier ordre de la décoloration du CV à des concentrations différentes.

Résultats et discussion :

Les tracés de $\ln\left(\frac{C_{0,cor}}{C_t}\right)$ en fonction du temps, donnent des droites linéaires dont le coefficient de corrélation R^2 est supérieur à 0,979 (tableau III.3), ce qui indique l'adéquation de ce modèle sur nos résultats expérimentaux. De plus, les valeurs de la constante de vitesse K_{app} sont inversement proportionnelles aux concentrations initiales.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Tableau III.3 : Paramètres de la cinétique d'ordre 1 appliquée à la photodécoloration du CV.

C_0 (mg/l)	Equation	K_{app} (min^{-1})	R^2
4	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.cor}}{C_t}\right) = 0,0678*t$	0,0678	0,999
7	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.cor}}{C_t}\right) = 0,0456 *t$	0,0456	0,996
10	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.cor}}{C_t}\right) = 0,0272*t$	0,0272	0,998
13	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.cor}}{C_t}\right) = 0,0175*t$	0,00175	0,992
16	$\text{Ln}\left(\frac{C_{0.cor}}{C_t}\right) = 0,0126*t$	0,0126	0,979

Le tracé de l'inverse de la vitesse initiale V_0 en fonction de l'inverse de la concentration du CV après adsorption est présenté dans la figure III.12 et les valeurs des constantes du modèle de Langmuir-Hinshelwood (K_{ads} et K_{L-H}) sont déterminés à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de l'équation obtenue.

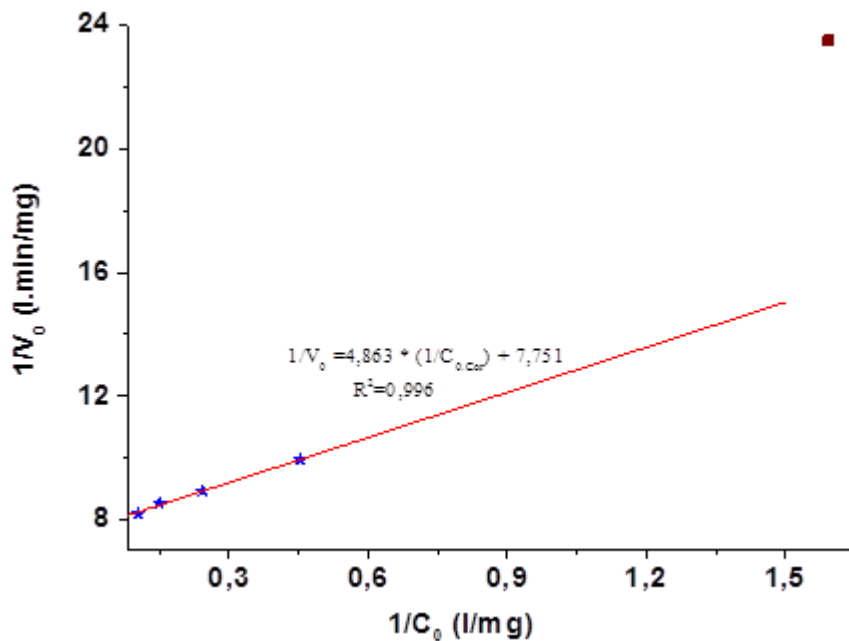


Figure III.12 : Application du modèle L-H sur la cinétique de dégradation photocatalytique du CV sous les rayons solaires.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Résultats et discussion :

A travers la figure III.12, il apparaît que les points expérimentaux forment une droite avec un bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,996$) à l'exception d'un seul point correspond à la plus faible concentration (4 mg/l). Sur la base de ces résultats, le modèle de Langmuir-Hinshelwood décrit la dégradation de cristal violet sous les rayons solaires dans la gamme des concentrations initiales de 7 à 16 mg/l. Les constantes K_{L-H} et K_{ads} ont été déterminées pour ce modèle, où leur valeur sont respectivement : 0,13 mg/l.min et 1,59 l/mg et qui peut indiquer que le phénomène d'adsorption est plus rapide à celui de dégradation.

III.12. Effet du diamètre du photo-réacteur

L'efficacité de la photocatalyse hétérogène est étroitement liée à la forme de photo-réacteur. Des suspensions composées de 100 ml de solution de cristal violet à 10mg/l et 200 mg du matériau S_1H_C sont introduites dans des réacteurs de diamètre différent (4,9 ; 6,3 et 8,3 cm). Les mélanges réactionnels sont traités en suivant les mêmes étapes décrites précédemment. Les résultats enregistrés sont illustrés dans la figure III.13.

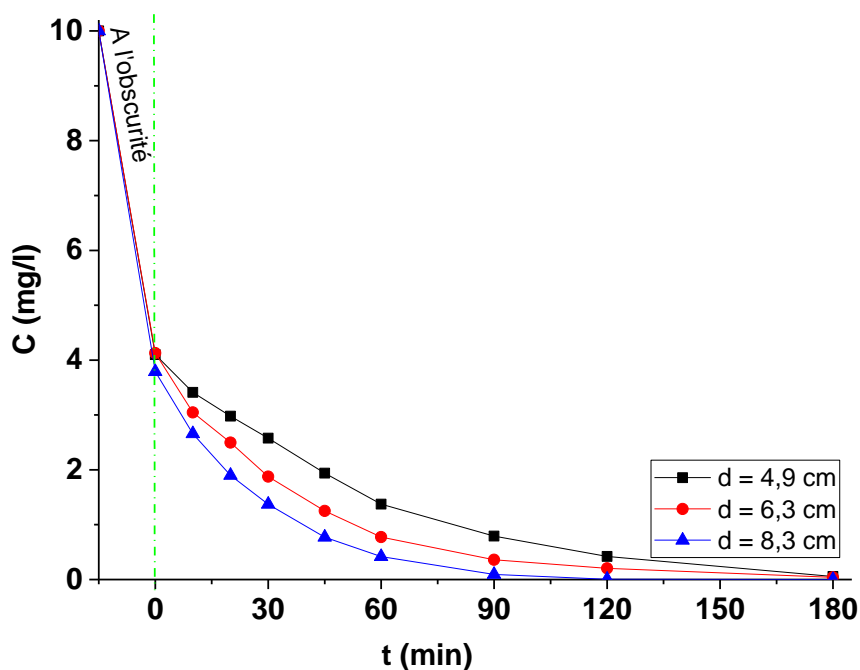


Figure III.13 : Effet du diamètre du photoréacteur sur la dégradation de CV sous les rayons solaires et en présence S_1H_C .

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Résultats et discussion :

A partir des courbes obtenues il s'avère que la dégradation est proportionnelle avec le diamètre du réacteur. En effet en augmentant le diamètre, la surface exposée aux rayons solaires augmente ainsi que la hauteur de la solution diminue ce qui crée une bonne pénétration des photons et un meilleur par le semi-conducteur conduisant à la formation davantage des radicaux responsables de l'oxydation des molécules de CV.

III.13. Effet du volume

Pour étudier l'effet du volume et/ou la charge polluante sur l'efficacité photocatalytique du catalyseur S_1H_C , des expériences ont été réalisées en prenant des volumes différents (70, 100, 130 et 160 ml correspond aux hauteurs de la solution respectivement : 2,3 ; 3,3 ; 4,2 et 5,2 cm) et avec une concentration initiale en colorant de 10 mg/l de CV. La même dose du photocatalyseur est utilisée. Les suspensions ont été irradiées après avoir mis sous agitation à l'obscurité pendant 15 min. Les résultats d'analyses des échantillons prélevés sont tracés et présentés dans la figure III.14.

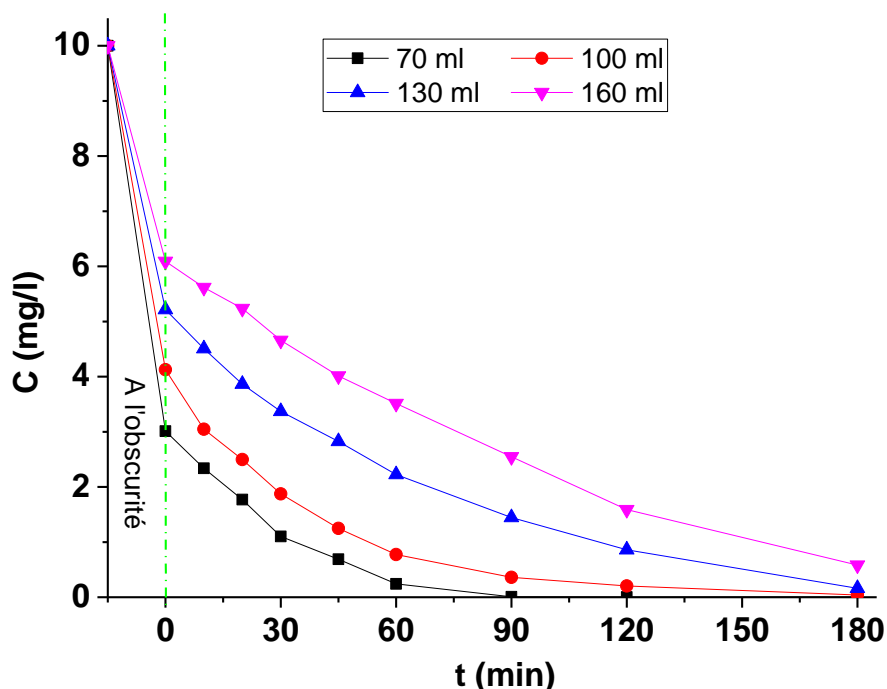


Figure III.14 : Effet du volume la photodégradation du CV par le système S_1H_C /Soleil.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Résultats et discussion :

L'analyse des courbes tracées dans la figure III.14 montrent que l'augmentation du volume de la solution diminue considérablement l'efficacité catalytique du matériau S_1H_c . Le taux de dégradation de ce colorant est à 100% après 90 min d'exposition pour 70 ml, alors qu'il a fallu de prolongé ce temps en double (180 min) pour le volume de 130 ml. Cependant, ce taux est de 94,2 % pour un volume de 160 ml la solution du CV. De plus, l'augmentation du volume à traité engendre l'augmentation de la hauteur de la solution ce qui influe également sur la pénétration des rayons solaires au sein de la suspension d'où l'efficacité du photocatalyseur sera réduite. En conséquence, pour des volumes importants, l'adaptation de la morphologie du photo-réacteur est primordiale.

III.14. Étude de la dégradation de CV et BM

Afin de mieux exploiter nos résultats, un suivi par spectrophotométrie de la cinétique de dégradation de CV et BM en présence du semi-conducteur S_1H_c et sous l'effet d'irradiation solaire est réalisé. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure III.15.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

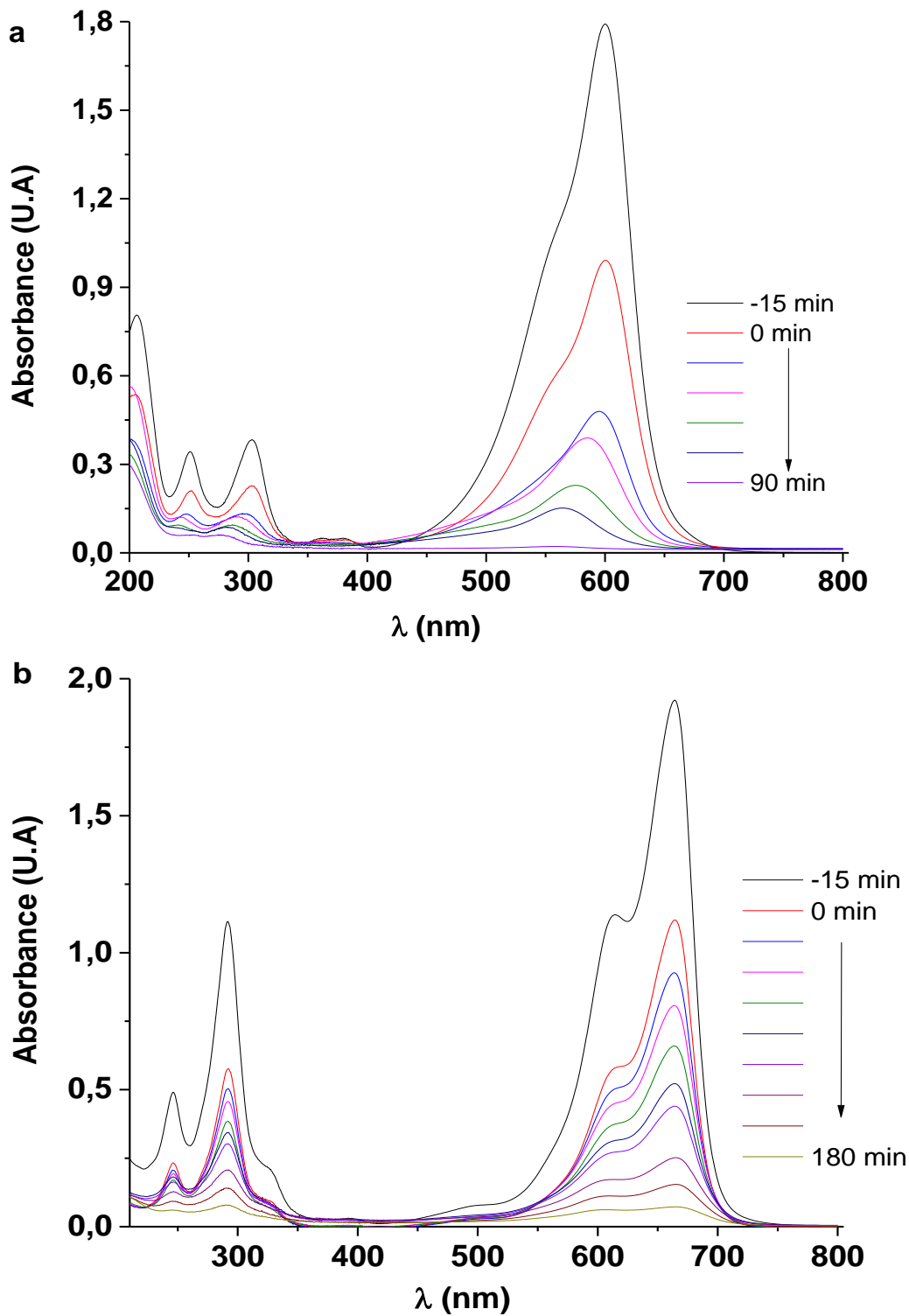


Figure III.15 : Spectres de balayage du (a) cristal violet et du (b) bleu de méthylène à 10 mg/l en présence de S_1H_c .

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

Résultats et discussion :

La figure III.15 montre une diminution progressive des bandes d'absorption dans les régions UV et visible pour les deux colorants jusqu'à leur disparition après 90 et 180 min d'exposition aux rayons solaires pour le CV et BM respectivement. Ces résultats peuvent indiquer que les molécules du polluant ont été dégradées en sous-produits acycliques et incolores. Pour confirmer la minéralisation des substrats une analyse du carbone organique totale (COT) est nécessaire.

III.15. Effet scavengers

Lors de l'absorption du semi-conducteur S_1H_C des photons, différentes espèces oxydantes sont générées au sein de la solution. L'objectif de cette étude est de déterminer le radical responsable de la dégradation du colorant CV. L'identification de ces espèces a été réalisée comme suit : 200mg de S_1H_C est mise en suspension dans 100 ml d'une solution de 10 mg/l du CV en ajoutant des produits chimiques spécifiques (ou scavengers) de concentration $10^{-2}M$. Ces produits sont : l'isopropanol piègeur du radical hydroxyle OH° , le dichromate qui piège le radical superoxyde O_2° , l'acide formique scavenger du trou d'oxydation h^+ et le peroxyde d'hydrogène pour piéger l'électron e^- . Le même protocole susmentionné est réalisé dont les résultats obtenus sont présentés dans la figure III.16.

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

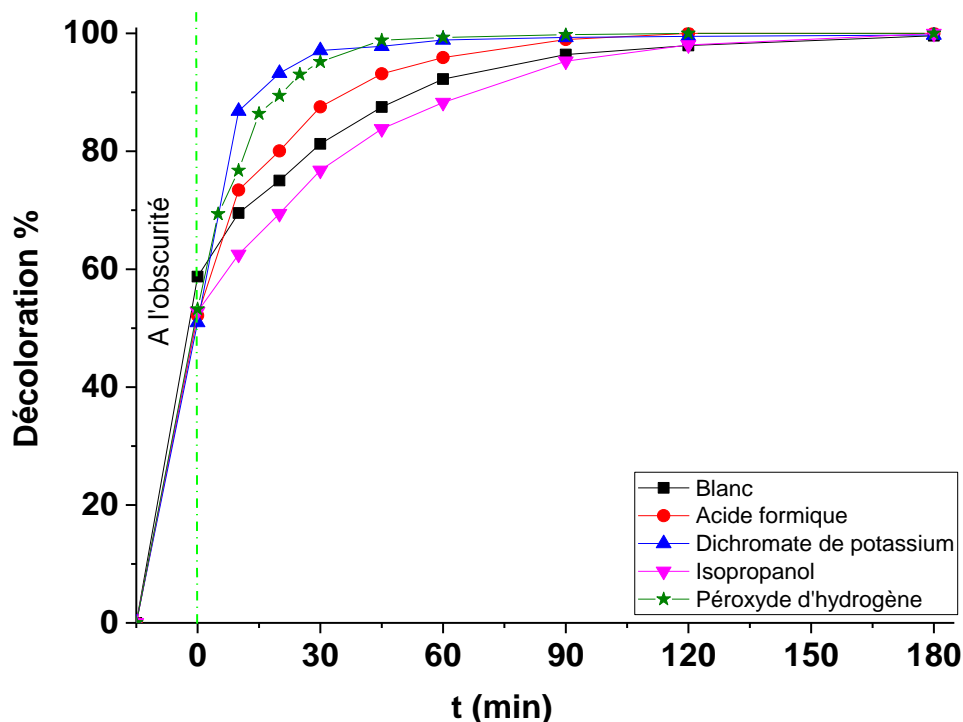


Figure III.16 : Effet de l'ajout des espèces chimiques piégeurs des radicaux sur le taux de la photodécoloration du cristal violet.

Résultats et discussion :

La présence du peroxyde d'hydrogène (piégeurs d'électron) et le bichromate de potassium (piégeurs du radical superoxyde) a amélioré le rendement de décoloration où il a été total après 45 min d'irradiation. Le produit a limité la réaction de recombinaison électron-trou tandis que le second montre que le radical $O_2^{\bullet-}$ n'est pas impliqué dans les réactions photocatalytiques. Le piégeage du trou d'oxydation par l'acide formique a accéléré légèrement la cinétique de la décoloration ce qui peut être expliqué par des interactions en cet acide et le colorant CV. La courbe obtenue avec addition de l'isopropanol à la solution du colorant a ralenti la vitesse de la dégradation ce qui peut indiquer que le radical OH^{\bullet} participe dans le mécanisme d'oxydation du colorant. Ces résultats suggèrent également la présence de d'autre type des radicaux responsables à la dégradation du cristal violet.

III. 16. Régénération et réutilisation du matériau S_1H_C

Afin d'examiner la stabilité de S_1H_C de point de vue expérimentale et son éventuelle réutilisation, nous avons réalisé des expériences successives pendant quatre utilisations en

Chapitre III : Synthèse et utilisation d'un oxyde métallique mixte dans la photo-dégradation du cristal violet et bleu de méthylène.

gardant la dose du photocatalyseur de 200 mg et la solution de concentration de 10 mg/l. Après chaque utilisation, le matériau est séparé par centrifugation, lavé trois fois à l'eau distillée puis séché à 80°C et remis en suspension pour une nouvelle réutilisation. La cinétique de la dégradation du colorant CV pour les quatre utilisations est représentée dans la figure III.17.

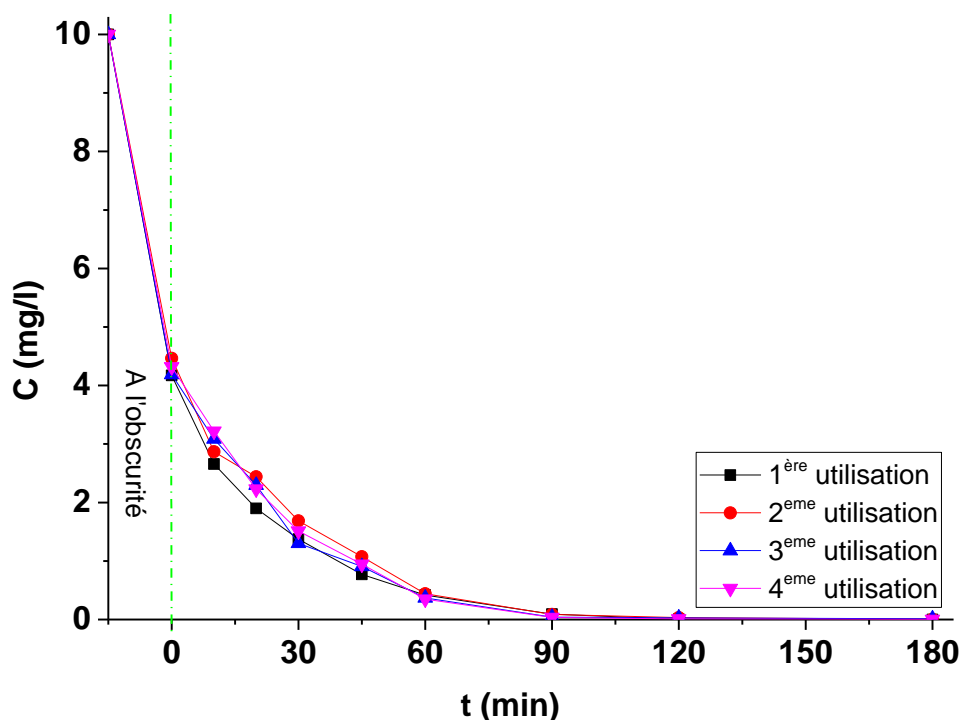


Figure III.17 : Etude de la stabilité de S_1H_c dans la décoloration photo-catalytique de Cristal violet pour quatre utilisations.

Résultats et discussion :

Les résultats présentés sur la figure III.17 montrent que le photo-catalyseur (S_1H_c) garde son efficacité photo-catalytique après quatre utilisations successives. En effet, les courbes de réutilisation sont superposées avec la première utilisation où le taux de la photo-décoloration reste constant. Ces résultats montrent que le photocatalyseur S_1H_c possède une très bonne stabilité en gardant son efficacité photocatalytique même s'il sera testé pour d'autres réutilisations.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Ce travail contribue à la protection de l'environnement dont son objectif est d'étudier les performances d'un semi-conducteur en tant que catalyseur dans la dégradation photocatalytique de deux colorants industriels issu d'une synthèse organique qui sont le cristal violet et le bleu de méthylène. Le catalyseur utilisé est un hydroxyde double lamellaire calciné et préparé à partir du zinc, aluminium et l'étain au sein du laboratoire LVM puis nommé S_1H_c et la technique appliquée est la photocatalyse hétérogène sous les rayons solaires. Le but de cette étude était de tester et de démontrer l'efficacité de ce matériau dans l'élimination de ces deux colorants et d'optimiser les paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation.

Les résultats enregistrés pendant ce travail révèlent que :

- La dégradation des deux colorants par la photolyse directe est limitée où après 180 min de traitement, le taux de décoloration est de 19,8 % pour le CV sous les rayons UV et 22,9 et 38,3% pour le CV et BM respectivement sous les rayons solaires, ce qui confirme leur caractère récalcitrant.
- L'étude d'adsorption effectuée à l'obscurité a montré que l'équilibre d'adsorption du cristal violet par le matériau S_1H_c est atteint au bout de 5 min avec une capacité d'adsorption de 3 mg/g.
- L'effet de la masse du photocatalyseur a indiqué que la masse optimale du matériau S_1H_c égale à 200 mg.
- La photocatalyse des deux colorants en présence du catalyseur a permis de réduire le temps du traitement dont le taux de décoloration est 100 et 96,4% après 180 minutes.
- L'effet de la concentration initiale en colorant a montré que le taux de dégradation diminue lorsque la concentration augmente.
- La modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique des deux colorants par S_1H_c a montré que la vitesse de la décoloration suit une cinétique d'ordre 1 et que le modèle de Langmuir Hinshelwood décrit nos résultats expérimentaux.
- La dégradation du CV est étroitement liée à la forme du réacteur où elle est totale après 120 min d'exposition aux irradiations solaires pour un diamètre de 8,3 cm.
- L'effet volume a révélé que l'augmentation du volume à traiter engendre l'augmentation de la hauteur de la solution ce qui nécessite de prolonger le temps d'irradiation.

Conclusion Générale

- Le suivi spectrophotométrique de la dégradation des deux colorants a montré que l'intensité des bandes d'absorption diminue progressivement dans les régions UV et visibles, ce qui nous laisse à supposer les molécules des substrats peuvent être dégradé.
- L'étude de l'identification des espèces actives dans la photodégradation du CV a démontré que le radical OH^\bullet participe aux réactions photochimique de la dégradation.
- Après quatre utilisations, le semi-conducteur $\text{S}_1\text{H}_\text{C}$ garde son activité catalytique sous l'irradiation solaire.

Enfin, cette étude a montré que le bon catalyseur capable d'accélééré la vitesse d'oxydation des polluants persistants tout en exploitant une énergie gratuite comme les rayons solaires. En perspective, le catalyseur $\text{S}_1\text{H}_\text{C}$ sera tester avec d'autres type de polluants tel que les pesticides, les hydrocarbures, les antibiotiques et les antiinflammatoires. De plus, il est possible de l'utiliser dans d'autres techniques d'épuration des eaux polluées comme le Fenton et photo-Fenton en phase hétérogène.

Références

Bibliographiques

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Gaya U I, Abdullah A H. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *Journal of photochemistry and photobiology C: photochemistry reviews*. (2008).
- [2] Zhang Y, Tingting Y, Han W, Sun X, Li J, Shen J, Wang L. Electrochemical treatment of anticancer drugs wastewater containing 5-Fluoro-2-Methoxypyrimidine using a tubular porous electrode electrocatalytic reactor. *Electrochim. Acta*, 220, 211-221. (2016)
- [3] De La Cruz N, Esquius L, Grandjean D, Magnet A, Tungler A, De Alencastro L.F, Pulgarin C. Degradation of emergent contaminants by UV, UV/H₂O₂ and neutral photo-Fenton at pilot scale in a domestic wastewater treatment plant. *Water Res*, 47, 5836-5845. (2013).
- [4] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée. (2008).
- [5] R. Perrin, S.J. Pierre, *Chimie industrielle*, 2eme édition, (1999).
- [6] R. Perrin, J. Pscharef, *Chimie industrielle*, 2ème Edition Dunod, Paris, pp : 661-679 (1999).
- [7] Ben mansour H, Boughzala O, Dridi D, Barillier D, Chekir-Ghedira L, Mosrati R. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitements. (2011).
- [8] Guivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de Doctorat. Université de Marne-la-Vallée. (2004).
- [9] Boutra B. Contribution de la photocatalyse hétérogène à l'élimination de polluants en milieu aqueux. Thèse de doctorat en sciences. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene. (2019).
- [10] Kariyajjanavar P, Jogtapa N, Nayaka Y.A. Studies on degradation of reactive textile dyes solution by electrochemical method, *Journal of Hazardous Materials*, vol. 190, n 1-3, p. 952-961. (2011).
- [11] DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes. (2000).
- [12] Stolte M, Vieth M, *Acta Endosc*, 31 (2), 125–130. (2001).
- [13] Hemsas S. Contribution à l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés. Etude dynamique. Mémoire de magister. Université M'Hamed BougaraBoumerdès. (2008).

Références Bibliographiques

- [14] Tahir H, Sultan M, Jahanzeb Q. Removal of basic dyemethyleneblue by usingbioabsorbentsUlva lactuca and Sargassum. African Journal of Biotechnology, 7 (15): 2649-2655. (2008).
- [15] Colin. A, Chimie organique, Tome 2 éditions, Paris, (1970).
- [16] Barka N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo catalytique sur TiO₂ supporté. Thèse Université Ibn zohr Agadir, N°65. (2008).
- [17] Fues H. EncyclopædiaUniversalis. Colorants. (2022).
- [18] Salleh M A M, Mahmoud D K, Karim W A, Idris A. Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: a comprehensive review, Desalination, Vol 280. (2011).
- [19] Hedayatullah M. les colorants synthétiques. Presses universitaires de France. Paris p. 166. (1979).
- [20] Boatmans E, Berns S, Walter M, Foster J S. Today microscopie. BioScience. Introduction à la microbiologie, partie I, Etude de la structure microbienne : microscopie et préparation de échantillons. CHAPITRE 2 (1987) 27.
- [21] Shorge J. Colorant and auxiliaries, organic chemistry and application properties. 1-Coloranrs. BTTG-Shirley, Society of dyers and colourists. Manchester, Angleterre. (1990).
- [22] Ben Messaoud N. Possibilité d'élimination d'un colorant diazoïque (Rouge Congo) par coagulation-floculation. Mémoire de master. Université Mohamed khider –Biskra. (2019).
- [23] Lemlikchi W. Elimination de la pollution des eaux industrielles par differentsprocedes d'oxydation et de co-precipitation. Thèse de doctorat. UMMTO. Tizi Ouzou. (2012).
- [24] Oubagha N. Decontamination des eaux contenant les colorants textiles et les adjuvants par des matériaux naturels et synthétique. Mémoire Magister en Chimie physique et analytique. Université de Mouloud Mammeri. Tiziouzou. (2011).
- [25] Welham A, Soc J. Dyers Colour. 116 (2000) 140-143.
- [26] Rehn L, KlinChir A. 50 (1895) 588-600.
- [27] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [28] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may (1998).
- [29] Combes R. D, Haveland-Smith R. B. Mutation Research/Revi6ews in genetic toxicology, 98(2) (1982) 101-243.
- [30] Cho B. P, Yang T, Blankenship L. R. Chem. Res. Toxicol. 16 (2003) 285-294.
- [31] Yatome C, Ogawa T, Koga D, Idaka E, Soc J. DyersColour 97 (1981) 166-168.
- [32] Kwasniewska K. Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34 (1985) 323-330.

Références Bibliographiques

- [33] Au W, Parhak S, Collie C.J, Hsu T.C. *Mutation Research* 58 (1978) 269-276.
- [34] Jenkins C.L. *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978) 7-12.
- [35] Yoshida O, Harada T, Miyagawa M, Kato T, *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421-422.
- [36] Broome J R, Callaham M F, Heitz J R. *Environ. Entomol.* 4 (1975) 883-886.
- [37] Jamison J M, Krabill K, Hatwalkar A, Jamison E, Tsai C. *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 (1990) 1075-1084.
- [38] Hawkins J A, Evans R R, Newby T, M. H. Johnson-Delivorias T. D. L. Tyler, *Vet. Parasitol.* 17 (1985) 229-238.
- [39] Fessi N. Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique. Thèse de doctorat. Université de Lyon, Université de Gabès Tunisie, Français. (2018).
- [40] Scacchi G, Bouchy M, Foucault J F, Zahraa O. Cinétique et catalyse, Génie des Procédés de l'Ecole de Nancy, Technique et Documentation, Lavoisier. (1996).
- [41] Fessi N. Intensification de la dégradation de polluants organiques par photocatalyse dans des émulsions de Pickering. Chimie organique. Université de Lyon, Université de Gabès (Tunisie). (2018).
- [42] Mills A, Le Hunte S. An overview of semiconductor photocatalysis, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 108, (1997) 1-35.
- [43] Joseph C, Puma G, Bono A, Krishnaiah D. Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review. *Ultrasonics Sono-chemistry*, (2009), 583-589.
- [44] Bali A. Etude comparative entre les cellules solaires de type p+- ALGaAs/p-GaAs/n-GaAs et une autre type n+-AlGaAs/n-GaAs/p-GaAs. Mémoire de magister. Université Mohamed Khider Biskra. (2013).
- [45] Salame B. Mesure de charge dans les matériaux semi-conducteurs et les métaux avec une méthode élastro-électrique. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie Curie de Paris. (2015).
- [46] Zidani L. Etude de la dégradation de quatre colorants azoïques par Photocatalyse – Comparaison avec d'autres procédés d'oxydation avancés. Mémoire de Magister. Université de Batna. (2011).
- [47] Malato S. Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. (1999).
- [48] Duan X, Evans D.G. *Layered Double Hydroxides Structure and Bonding*. Springer, Berlin, pp. 119. (2006).
- [49] Komarneni S, Kozai N, Roy R, Mater J. *Chem*, 8 (6) (1998) 1329-1331.

Références Bibliographiques

- [50] Hourri B, Legrouri A, Barroug A, Forano C, Besse J P. Removal of chromate ions from water by anionic clays, *J. Chim. phys.*, 96(1999) pp.455– 463.
- [51] Sato t, Fujita H, Endo T, Shimada M, Tsunashima A. *React. Solids*, 5 (1988) 219.
- [52] Taylor R M, Schwertmann U, Fechter H. *Clay Miner*, 20 (1985) 147.
- [53] Gastuche M C, Brown G, Mortland M M. *Clay Miner*, 7 (1967) 177.
- [54] Bigey L. Thèse d'Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand. (1998).
- [55] Costantino U, Nocchetti M. Layered doubles hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry, *Layered double hydroxides: present and future*, Ed. Rives V, NY: Nova Science Publisher, New York, (2001) pp.383-411.
- [56] Prasanna S V, Kamath P V. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48(2009) pp. 6315-6320.
- [57] Boehn H P, Steinle J, Vieweger C. (1977). *Ingew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 265.
- [58] Figlarz M, Fiévet F, Lagier J P. patents, Europe No. 0113281(1987) ; USA No. 4539041 (1985) ; Finlande No. 74416 (1988) ; Japan No. 04024402 (1992).
- [59] Belloto M, Rebours B, Clause O, Lynch J, Bazin D, Elkaïm E, *Phys J. Chem.* 100 (1996) 8535.
- [60] Reichle W T, Kang S Y, Everhardt D S, *Catal J.*101 (1986)352.
- [61] Lepeltier F. Rapport IFP,n°33455(1985).
- [62] Bruna F, Pavlovic I, Barriga C, Cornejo J, Ulibarri M A. *Appl Clay Sci* 33 (2006) 116–124.
- [63] Puscasu C M, Carja G, Mureseanu M, Zaharia C. Mixed oxides derived from layered double hydroxides as novel catalysts for phenol photodegradation, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* 227 (2017) 1-8.
- [64] Li Z, Zhang Q, Liu X, Wu L, Hu H, Zhao Y. One-step mechanochemical synthesis of plasmonic Ag / Zn – Al LDH with excellent photocatalytic activity, *J. Mater. Sci.* 53 (2018) 12795-12806.
- [65] Shao M, Han J, Wei M, D. Evans D G, Duan X. The synthesis of hierarchical Zn–Ti layered double hydroxide for efficient visible- light photocatalysis, *Chem. Eng. J.* 168 (2011) 519-524.
- [66] Hwang S, Lee C, Choi W. Highly enhanced photocatalytic oxidation of Co on titania deposited with ptnanoparticules: Kinetics and mechanism. *Appl. Catal. B Environ.* (2003), 46, 49-63.

Références Bibliographiques

- [67] Zhang F, Wang X, Liu C, Wan Y, Lon Y. Recent Advances and Applications of Semiconductor. Photocatalytic Technology Applied Sciences. (2019), 2489.
- [68] Lei X F, Zhang Z N, Wu Z X, Piao Y J, Chen C, Li X, Xue X X, Yang H. Synthesis and characterization of Fe, N and C tri-doped polymorphic TiO₂ and the visible light photocatalytic reduction of Cr(VI). Sep. Purif. Technol. (2017), 174, 66–74.
- [69] Ismail M. Préparation et caractérisation de nouveaux matériaux pour les réactions de nouveaux matériaux pour les réactions de dépollution photocatalytique de l'eau dans le visible. Thèse de doctorat. Génie des procédés. Institut National des Sciences Appliquées et de Technologie Tunisie, Français. (2011).
- [70] Lê Vinh H. Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux. Thèse de doctorat. Université de Poitiers. (2009).
- [71] R. Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) application à la conception d'un photo-réacteur pilote. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard. Lyon, France. (2006).
- [72] Schindler K M, Kunst M. Charge - carrier dynamics in titanium powders, The Journal of Physical Chemistry 94 (1990) 8222-8226.
- [73] Nicole I. Contribution à l'étude de la dégradation de quelques composés organoalcoylogénés en milieu aqueux par photolyse du peroxyde d'hydrogène. Etude Cinétique et modélisation. Université de Poitiers. Thèse de doctorat. (1990) /A J Dekker Solid State Physics.
- [74] Guittouneau S, De Laat J, Doré M, Duguet J P, Bonnel C. Environ. Technol. Letters, 9, 1115-1128, (1988 b).
- [75] Siampiringue M. Phototransformation de polluants organiques à la surface de sol : études cinétique et analytique sur supports modèles et sur sol réel. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal (2011).
- [76] Loukil M. Elimination du Cristal Violet par un charbon actif granulé. Mémoire de master. Université de Mostaganem. (2017).
- [77] Bio-Optica Milano SPA, Crystal violet (C.I. 42555), Italie. (2017).
- [78] Gillman P K. CNS toxicity involving methylene blue: the exemplar for understanding and predicting drug interactions that precipitate serotonin toxicity. J Psychopharmacol. (2011).
- [79] Hentit H, Ghezzar M.R, Womes M, Jumas J.C, Addou A, Ouali M.S . Plasma-catalytic degradation of anthraquinonic acid green25 in solution by gliding arc discharge plasma in the presence of tin containing aluminophosphate molecular sieves. (2014).