

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic Republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد باديس - مستغانم

Abdelhamid Ibn Badis University – Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Science and Technology

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCÉDES

N° D'ORDRE : D...../2025

THESE de DOCTORAT

3ème Cycle-LMD

Présentée par

M^{me} EL AKEB Kheira

Filière : Génie des procédés

Spécialité : Génie des procédés de l'environnement

Thème

**Application de différentes techniques d'élimination de polluants
bio-récalcitrants par de nouveaux nanomatériaux**

Date de soutenance 22/06/2025

Devant le jury

Président	Mr. KHELIFA Amine	Pr	U. Mostaganem
Examineur	Mr. BAHMANI Abdallah	Pr	USTO. Oran
Examineur	Mr. MANA Mohammed	Pr	U. Mostaganem
Examineur	Mr. BESTANI Benaouda	Pr	U. Mostaganem
Rapporteur	M ^{me} BESSAHA Hassiba	MCA	ESA-Mostaganem
Co-rapporteur	Mr. BOURAADA Mohamed	Pr	U. Mostaganem

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2024/2025

Remerciements

Ce travail a été effectué au sein du **Laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM)** de l'université de Mostaganem. Sous la direction bienveillante de madame **BESSAHA Hassiba** maitre de conférences, classe A, à l'école supérieure d'agronomie de Mostaganem, et sous la codirection de monsieur **BOURAADA Mohamed**, professeur au département de chimie de la faculté des sciences exactes et de l'informatique de l'université de Mostaganem. Par ces quelques mots, je tiens à exprimer mon profond respect et ma gratitude à mes mentors, sans qui je n'aurais pas pu accomplir et ni achever ces travaux de recherche. Par leurs précieux conseils, leur savoir, et leur sérieux, ils ont été mes guides dans ce parcours.

Je souhaite également exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury, dont les noms suivent, pour avoir accepté d'évaluer ce travail. Je remercie chaleureusement :

Professeur **KHELIFA Amine**, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem ;

Professeur **BAHMANI Abdallah**, USTO, Oran ;

Professeur **MANA Mohammed**, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem ;

Professeur **BESTANI Benaouda**, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem.

Je remercie les membres, collègues et amis du laboratoire de valorisation des matériaux avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé dans l'élaboration de ce travail et à achever ce chemin.

Dédicaces

*Avec amour et une profonde gratitude, je dédie ce travail à **mes parents**,*

Qui ont été une source de courage et de force

Je vous en suis éternellement reconnaissante

*A **mon mari** et à **mes enfants** qui sont le socle*

De ma volonté et de ma détermination

*Je dédie ce travail à **ma sœur**, à **mon frère** et à **ma chère cousine***

Qui ont été des soutiens sans faille pour moi

Je vous remercie

Résumé

Dans ce travail, différents nanomatériaux ont été synthétisés. Le premier appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires, il est nommé BiTi-HDL, ensuite il est traité thermiquement à 400°C pour obtenir l'oxyde métallique BiTi-OMM. Le second est un biosorbant issu de déchets agricoles naturels, désigné NR. Ce dernier est traité à l'acide phosphorique pour obtenir le matériau RCA. Le dernier matériau est un hybride nommé BiTi-R, il est traité thermiquement à 600°C pour avoir le matériau BiTi-Rc. Les différents matériaux ont été caractérisés par différentes techniques à savoir : la DRX, la IRTF, le MEB/EDX, l'UV-Vis et l'ATD/ATG. Leur efficacité a été évaluée pour l'élimination des colorants industriels en milieu aqueux en utilisant deux méthodes : la photocatalyse hétérogène sous différents rayonnements et l'adsorption. Les matériaux BiTi-HDL et BiTi-OMM ont été utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation de la rhodamine B, le cristal violet et le bleu de méthylène sous rayonnements solaires et UV. L'élimination des colorants : bleu d'Evans et Indigo carmin a été étudiée en présence des matériaux BiTi-R et BiTi-Rc. La photolyse directe de ces colorants a révélé leur caractère récalcitrant et persistant sous les deux sources d'irradiation. En présence des matériaux synthétisés, le taux de dégradation était presque total après 120 minutes d'exposition aux rayonnements. L'étude de l'effet scavenger a permis d'identifier les espèces radicalaires impliquées dans le mécanisme de la dégradation. Cette étude a également démontré que les photocatalyseurs conservent leur efficacité et leur stabilité après huit cycles de réutilisations consécutives. Les performances des biosorbants NR et RCA ont été testées pour la rétention de la rhodamine B (RhB) et du bleu d'Evans (BE). La cinétique d'adsorption de RhB par les deux biosorbants est mieux décrite par les modèles d'Elovich, les quantités adsorbées montrent l'adéquation du pseudo premier ordre avec le processus d'adsorption de RhB par RCA et le second ordre avec NR. Alors que le modèle du pseudo premier ordre est plus adapté à l'élimination du BE avec les deux biosorbants. L'isotherme d'adsorption des colorants par ces matériaux est bien décrite par le modèle de Redlich-Peterson. L'étude des paramètres thermodynamiques a révélé que le processus de sorption est endothermique et spontané.

Mots clés : Pollution des eaux, nanomatériaux, photocatalyse hétérogène, adsorption, hydroxydes doubles lamellaires, biosorbants, rayons solaires.

Abstract

In this work, several nanomaterials were synthesized. The first, belonging to the family of layered double hydroxides, is referred to as BiTi-HDL. It was then heat-treated at 400 °C to obtain the metal oxide BiTi-OMM. The second material is a biosorbent obtained from natural agricultural waste, denoted as NR, which was treated with phosphoric acid to produce the RCA material. Finally, a hybrid material named BiTi-R was synthesized and further calcined at 600 °C to obtain BiTi-Rc. These materials were characterized by several physicochemical techniques, including XRD, FTIR, SEM/EDX, UV-Vis, and TGA/DTA. Their efficiency was evaluated for the removal of industrial dyes in aqueous medium using two methods: heterogeneous photocatalysis under different radiation sources and adsorption. The materials BiTi-HDL and BiTi-OMM were used as photocatalysts for the degradation of rhodamine B, crystal violet, and methylene blue under solar and UV radiation. The removal of Evans blue and indigo carmine were treated in the presence of the materials BiTi-R and BiTi-Rc. Direct photolysis of these dyes revealed their recalcitrant and persistent nature under both irradiation sources. In the presence of the synthesized materials, the degradation rate was almost total after 120 minutes of exposure to radiation. The study of the scavenger effect allowed for the identification of the radical species involved in the degradation processes. This study demonstrated that the photocatalysts retain their efficiency and stability after eight consecutive uses. The performance of NR and RCA biosorbents was tested for the retention of rhodamine B (RhB) and Evans blue (EB). Elovich models best describe the adsorption of RhB by both biosorbents, with the adsorbed quantities showing the suitability of the pseudo first order model for the sorption process of RhB by RCA and the second order model for the adsorption by NR. Meanwhile, the pseudo-first-order model is more suitable for BE removal with both biosorbents. The adsorption isotherm of the dyes by these materials was well described by the Redlich-Peterson model. The study of thermodynamic parameters revealed that the sorption process is endothermic and spontaneous.

Keywords: Water pollution, Nanomaterials, Heterogeneous photocatalysis, Adsorption, Layered double hydroxides, Biosorbents, Solar radiation

ملخص

في هذا العمل، تم تحضير عدة مواد نانوية متنوعة. ينتمي الأول إلى فئة الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة (LDH)، واسمه BiTi-HDL، ثم تمت معالجته حرارياً عند 400°م لتحضير أكسيد معدني BiTi-OMM. أما الثاني فهو مادة ماصة حيوية (Biosorbent) مشتقة من مخلفات زراعية طبيعية، وسمي NR. تمت معالجة هذه المادة بحمض الفوسفوريك للحصول على المادة RCA. أما المادة الأخيرة فهي هجينة تسمى BiTi-R، والتي عولجت حرارياً عند 600°م لإنتاج المادة BiTi-Rc.

تم توصيف هذه المواد باستخدام عدة تقنيات فيزيوكيميائية، بما في ذلك XRD، و FTIR، و SEM/EDX، و UV-Vis، و TGA/DTA. تم تقييم كفاءتها من خلال إزالة الأصباغ الصناعية في الوسط المائي باستخدام طريقتين: التفاعل الضوئي الغير المتجانس تحت مصادر إشعاعية مختلفة والامتزاز. تم استخدام BiTi-HDL و BiTi-OMM كعوامل محفزة ضوئية لتفكيك رودامين B، و كريسستال البنفسجي، و أزرق الميثيلين تحت الأشعة الشمسية وال فوق البنفسجية. بينما تمت معالجة إزالة أزرق إيفانز وإنديجو كارمين بوجود المواد BiTi-R و BiTi-Rc. أظهر التحلل الضوئي المباشر لهذه الأصباغ طبيعتها المقاومة والثابتة تحت كلا مصدري الإشعاع. في وجود المواد المحضرة، كان معدل التفكك شبه كامل بعد 120 دقيقة من التعرض للإشعاع. سمحت دراسة تأثير الكاسح (scavenger effect) بتحديد الأنواع الجذرية المشاركة في عمليات التحلل. أظهرت هذه الدراسة أن العوامل المحفزة الضوئية تحتفظ بكفاءتها واستقرارها بعد ثمانية استخدامات متتالية. كما تم اختبار أداء المواد الماصة الحيوية NR و RCA في عمليات امتزاز (RhB) و (EB). حيث اتبعت حركية امتزاز الرودامين B (RhB) نموذج إيلوفيتش (Elovich) والنموذج شبه من الرتبة الثانية (Pseudo-Second Order) مع NR بينما اتبع امتزاز (RhB) بواسطة RCA النموذج شبه من الرتبة الأولى (Pseudo-First Order). أما امتزاز أزرق إيفانز (EB)، فكان النموذج شبه من الرتبة الأولى هو الأكثر ملاءمة لكلا المادتين (EB). تم وصف متساوي حرارة الامتزاز (isotherm) لهذه الأصباغ بواسطة نموذج ريدليتس-بيترسون. وكشفت دراسة العوامل الديناميكية الحرارية أن عملية الامتزاز هي عملية ماصة للحرارة وتلقائية.

الكلمات المفتاحية:

تلوث المياه، المواد النانوية، التفاعل الضوئي غير المتجانس، الامتزاز، الهيدروكسيدات المزدوجة الطبقة، المواد الماصة الحيوية، أشعة الشمس.

TABLE DES MATIERES

Introduction générale	1
------------------------------------	---

Partie A : Synthèse bibliographique

Chapitre I Généralités sur les colorants et leurs méthodes d'élimination	5
I.1 Contexte environnemental	5
I.1.1 Pollution de l'eau.....	6
I.1.2 Agents polluants chimiques.....	7
I.2 Substances colorantes	7
I.2.1 Historique et production des colorants	8
I.2.2 Définition des colorants	9
I.2.3 Classification des colorants de synthèse.....	10
I.2.3.1 Classification chimique ou selon le groupe chromophore.....	10
I.2.3.2 Classification tinctoriale.....	12
I.2.4 Propriétés des colorants étudiés dans ce travail.....	15
I.2.4.1 Colorants basiques ou cationiques.....	15
I.2.4.2 Colorants acides ou anioniques.....	15
I.2.5 Effets des colorants sur la nature	16
I.2.6 Différentes méthodes de traitement des eaux colorées	17
I.3 Généralité sur l'adsorption	20
I.3.1 Adsorption.....	20
I.3.2 Isothermes d'adsorption.....	21
I.3.3 Modèles cinétiques d'adsorption	23
I.4 Photocatalyse hétérogène	24
I.4.1 Procédés d'oxydation avancée	24
I.4.2 Définition et historique de la photocatalyse hétérogène.....	27
I.4.3 Semi-conducteurs	28
I.4.4 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	30
I.4.5 Mécanisme de la photodégradation catalytique.....	31
I.4.6 Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène	32

I.4.6.1	Caractéristiques du photocatalyseur.....	32
I.4.6.2	Effet de la nature et la concentration initiale du polluant.....	33
I.4.6.3	pH de la solution.....	33
I.4.6.4	Effet de la dose du catalyseur.....	34
I.4.6.5	Intensité lumineuse.....	34
I.4.7	Différents avantages de la photocatalyse hétérogène.....	35
Chapitre II	Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires, les biosorbants et les matériaux hybrides.....	37
II.1	Introduction.....	37
II.2	Hydroxydes doubles lamellaires.....	37
II.2.1	Historique.....	37
II.2.2	Description de la structure « HDL ».....	39
II.2.3	Méthodes de synthèses des « HDL ».....	39
II.2.3.1	Synthèse par co-précipitation à pH constant.....	40
II.2.4	Modification des HDL.....	41
II.2.4.1	Echange anionique.....	41
II.2.4.2	Reconstruction.....	41
II.2.4.3	Réempliement « Délamination ».....	42
II.2.5	Applications des HDL.....	42
II.2.6	Application en photocatalyse hétérogène.....	43
II.2.7	Oxydes métalliques mixtes « OMM ».....	44
II.3	Matériaux hybrides à base d’HDL.....	45
II.3.1	Synthèses des matériaux.....	46
II.3.2	Différentes Applications.....	47
II.4	Biosorbants.....	47
II.4.1	Méthodes de modification des biosorbants.....	48
II.4.2	Différentes applications des biosorbants.....	49
Référence.....		51

Partie B : Etude expérimentale

Chapitre I	Synthèses et caractérisations des nanomatériaux.....	65
I.1	Introduction.....	65
I.2	Produits chimiques utilisés.....	65

I.3 Synthèse des nanomatériaux	65
I.3.1 Synthèse de BiTi-HDL et de BiTi-OMM.....	65
I.3.2 Synthèse des biosorbants NR et RCA.....	66
I.3.3 Synthèse de BiTi-R et de BiTi-Rc.....	67
I.4 Techniques de caractérisation des matériaux	68
I.5 Caractérisations de BiTi-HDL et BiTi-OMM	69
I.5.1 Analyse des diffractogrammes DRX	69
I.5.2 Analyse infrarouge IR-TF	70
I.5.3 Analyse thermogravimétrique.....	71
I.5.4 Mesure de la surface spécifique (BET).....	72
I.5.5 Analyse par microscopie électronique à balayage	73
I.5.6 Analyse EDS	74
I.5.7 Analyse UV-VIS DRS.....	75
I.6 Caractérisations de NR et de CRA	76
I.6.1 Analyse des diffractogrammes DRX	76
I.6.2 Analyse infrarouge IR-TF	78
I.6.3 Analyse par microscopie électronique à balayage	78
I.7 Caractérisations de BiTi-R et BiTi-Rc	79
I.7.1 Analyse des diffractogrammes DRX	79
I.7.2 Analyse infrarouge IR-TF	80
I.7.3 Analyse par microscopie électronique à balayage	81
I.8 Conclusion	83

Chapitre II Photodégradation hétérogène des colorants cationiques sous les rayonnements

UV et solaires avec le matériau BiTi-OMM	84
II.1 Introduction	84
II.2 Matériels et méthodes	84
II.2.1 Détermination des longueurs d'onde maximales et équations des droites d'étalonnage des différents colorants.....	84
II.2.2 Etude de l'adsorption à l'obscurité.....	85
II.2.3 Activité photocatalytique.....	85
II.2.4 Identification des espèces réactives.....	86
II.2.5 Réutilisation du matériau	87
II.3 Résultats et discussions	87

II.3.1 Adsorption à l'obscurité.....	87
II.3.2 Etude de la photodégradation catalytique de la rhodamine B, du cristal violet et du bleu de méthylène :.....	88
II.3.2.1 Photolyse directe de la RhB, CV et BM	88
II.3.2.2 Dégradation catalytique sous les rayons UV et solaires.....	89
II.3.2.3 Evolution spectrale de la dégradation sous rayonnement solaire des colorants par BiTi-OMM.....	91
II.3.2.4 Effet de la concentration initiale des colorants	94
II.3.2.5 Influence simultanée de la concentration et la hauteur de la solution	96
II.3.2.6 Effet de diamètre.....	98
II.3.3 Effet scavenger.....	100
II.3.4 Stabilité et réutilisabilité de BiTi-OMM.....	102
II.4 Conclusion :	104
Chapitre III Elimination des colorants cationique et anionique par des biosorbants.....	105
III.1 Introduction.....	105
III.2 Matériels et méthodes	105
III.2.1 Détermination du pH correspondant au point de charge zéro PCZ.....	105
III.2.2 Effet du pH sur l'adsorption des colorants	106
III.2.3 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants	106
□ Modélisation de la cinétique	107
III.2.4 Isothermes d'adsorption.....	107
□ Modèles des isothermes appliqués à l'adsorption de RhB et BE	108
III.2.5 Effet de température sur la sorption des colorants	108
III.3 Résultats et discussions.....	109
III.3.1 Influence du pH sur la longueur d'onde λ_{max} , et la détermination de la droite d'étalonnage de la rhodamine B et du bleu d'Evans	109
III.3.2 Détermination du pH_{Pcz} des biosorbants RCA et NR.....	110
III.3.3 Effet du pH sur l'adsorption des colorants par RCA et NR.....	111
III.3.4 Cinétique de l'élimination de RhB et BE par les biosorbants RCA et NR	112
III.3.5 Etude des isothermes d'adsorption.....	116
III.3.6 Effet de température	120
III.4 Conclusion	122

Chapitre IV Photodégradation hétérogène des colorants anioniques par les matériaux hybrides BiTi-R et BiTi-Rc	123
IV.1 Introduction	123
IV.2 Matériels et méthodes	123
IV.2.1 Détermination des longueurs d'onde maximale et équations des droites d'étalonnage des différents colorants... ..	124
IV.2.2 Etude de l'adsorption à l'obscurité	124
IV.2.3 Activité photocatalytique.....	124
IV.2.4 Identification des espèces réactives	125
IV.2.5 Réutilisation du matériau.....	125
IV.3 Résultats et discussions	125
IV.3.1 Adsorption à l'obscurité	125
IV.3.2 Etude de la dégradation catalytique du bleu d'Evans et de l'indigo carmin sous les rayons UV et solaires.....	126
IV.3.2.1 Photolyse directe du bleu d'Evans et de l'indigo carmin.....	126
IV.3.2.2 Photocatalyse sous les rayons UV et solaires.....	127
IV.3.2.3 Evolution spectrale de la dégradation sous rayonnements solaires des colorants par BiTi-Rc.....	130
IV.3.2.4 Effet de la concentration initiale des colorants.....	131
IV.3.3 Effet scavenger.....	133
IV.3.4 Stabilité et réutilisabilité de BiTi-Rc.....	135
IV.4 Conclusion :.....	136
Référence.....	137
CONCLUSION GENERALE.....	149

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

« L'eau » est un mot simple pour désigner un corps chimique aux grands pouvoirs. Des civilisations ont prospéré autour de ces sources, le Nil a donné naissance aux pharaons et à l'Egypte antique, l'Euphrate nous a offert la légendaire Babylone. L'eau est le symbole de la purification, la santé, du bien-être et de la guérison. Elle est à l'origine de la vie. Cependant, à notre époque, sa présence est menacée par les changements climatiques et les activités humaines. Le réchauffement climatique a perturbé le déroulement des saisons, a provoqué des sécheresses et a détérioré le taux de pluviométrie mondiale [1]. Cela a conduit à un stress hydrique dans de nombreuses régions du globe et à des politiques de rationnement d'eau. Le second facteur responsable de cet état de fait, est l'emploi intensif de cette ressource dans les différents domaines industriels et domestiques, ce qui a fait tarir ses réserves naturelles. L'eau est utilisée dans la quasi-totalité des procédés industriels, ce qui entraîne une augmentation considérable des rejets liquides dans les mers, les rivières et autres récepteurs naturels.

Ces effluents sont généralement le résultat de procédés industriels faisant appel à des produits chimiques, organiques et inorganiques, souvent très polluants et toxiques pour la faune et la flore aquatiques. En plus de leur impact sur les écosystèmes, ces substances peuvent contaminer les ressources en eau potable, provoquant ainsi de nombreuses maladies, chez l'être humain notamment des troubles digestifs, des affections cutanées, voire des pathologies plus sévères comme des cancers ou des maladies chroniques [2].

Les polluants organiques représentent une vaste famille de contaminants aquatiques caractérisés par des structures chimiques complexes et une résistance accrue à la dégradation. Parmi ces polluants, les substances colorantes occupent une place importante. L'industrie textile est considérée comme l'un des principaux responsables du rejet d'effluents colorés dans l'environnement [3]. La présence de ces colorants, même à de faibles concentrations, peut bloquer la pénétration de la lumière dans les milieux aquatiques, entraînant une série de réactions néfastes qui perturbent les écosystèmes et peuvent conduire à leur destruction complète.

Il existe plusieurs méthodes d'élimination de ces polluants solubles, elles peuvent être divisées en deux catégories :

- Des techniques classiques ou conventionnelles [4], comme la dégradation biologique, la coagulation-floculation et l'adsorption.
- Des techniques innovantes comme les procédés d'oxydation avancée [5], à savoir : la photocatalyse hétérogène, le Fenton, la sonolyse et l'ozonation.

Ces méthodes sont utilisées pour épurer les eaux et éliminer ces substances nocives. Leur objectif principal est de préserver les ressources en eau, contribuant ainsi à la protection de l'environnement et à la sauvegarde de la vie.

Le travail de cette thèse a été effectué au sein du Laboratoire de Valorisation des Matériaux « LVM » de l'université de Mostaganem. Il porte sur les propriétés physico-chimiques et structurales de plusieurs nanomatériaux synthétisés et de leur application dans l'élimination de divers colorants synthétiques.

Dans le présent travail, différents matériaux ont été élaborés. Un hydroxyde double lamellaire préparé à partir des ions métallique Bi^{3+} et Ti^{4+} , des biosorbants issus de la valorisation de déchets agricoles, des matériaux hybrides synthétisés à partir des précurseurs du matériau HDL et d'un biosorbant modifié.

Le manuscrit de cette thèse est subdivisé en deux parties :

Une partie théorique composée de deux chapitres :

- Le premier chapitre présente une revue bibliographique sur les différents types de colorants de synthèses et de leurs impacts sur l'environnement, ainsi que les différentes méthodes de leur élimination.
- Le deuxième chapitre est consacré aux matériaux de la famille d'hydroxyde double lamellaire, aux biosorbants et aux matériaux hybrides.

La deuxième partie se divise en quatre chapitres expérimentaux :

- Le premier chapitre est consacré aux synthèses des différents nanomatériaux et à leurs caractérisations physico-chimiques et structurales.
- Le deuxième chapitre présente l'étude et les résultats de la dégradation photocatalytique en phase hétérogène, en présence des matériaux BiTi-HDL et

INTRODUCTION GENERALE

BiTi-OMM, des colorants : rhodamine B, bleu de méthylène et cristal violet sous les rayons solaires et UV.

- Le troisième chapitre concerne l'application de l'adsorption en mode batch pour l'élimination des colorants : rhodamine B et bleu d'Evans où les adsorbants utilisés sont le NR et le RCA.
- Le dernier chapitre de cette partie est consacré à la présentation des résultats de la dégradation du bleu d'Evans et de l'indigo carmin par la photocatalyse hétérogène en utilisant les matériaux hybrides (BiTi-R et BiTi-Rc) sous les radiations solaires et ultraviolettes

Cette thèse s'achève par une conclusion générale où les principaux résultats sont présentés. La poursuite de ce modeste travail est présentée dans les perspectives.

Référence

- [1] Bolan S, Padhye LP, Jasemizad T, et al. Impacts of climate change on the fate of contaminants through extreme weather events. *Sci Total Environ* 2024; 909: 168388.
- [2] Li X, Shen X, Jiang W, et al. Comprehensive review of emerging contaminants: Detection technologies, environmental impact, and management strategies. *Ecotoxicol Environ Saf* 2024; 278: 116420.
- [3] Panhwar A, Sattar Jatoi A, Ali Mazari S, et al. Water resources contamination and health hazards by textile industry effluent and glance at treatment techniques: A review. *Waste Manag Bull* 2024; 1: 158–163.
- [4] Pabbati R, Jhansi V, Reddy K. Conventional Wastewater Treatment Processes. 2021, pp. 455–479.
- [5] dos Santos TD, Ueda AC, Ferrari AM, et al. Enhanced degradation of textile wastewater by plasma-irradiated titanium dioxide. *Desalin Water Treat* 2021; 212: 254–260.

PARTIE A

Synthèse bibliographique

Chapitre I
Généralités sur les colorants et
leurs méthodes d'élimination

Chapitre I Généralités sur les colorants et leurs méthodes d'élimination

I.1 Contexte environnemental

Le réchauffement climatique est devenu une réalité, qui provoque de grandes modifications à l'échelle mondiale, à titre d'exemples la multiplication des épisodes caniculaires, l'intensification des cyclones et des tempêtes tropicales avec des fréquences élevées [1].

La sécheresse et la rareté des précipitations font également partie des changements climatiques atteignant de nombreux pays dont l'Algérie [2]. Cette perturbation du taux de pluviométrie a conduit de nombreux états à prendre des mesures et à adopter certaines mesures afin de minimiser la consommation en eau, freiner le gaspillage et de sauvegarder leurs ressources en eau potable [3,4]. Malgré le fait que notre planète soit couverte d'eau sur les trois quarts de sa surface, seulement 2,5% de cette eau est douce [5]. Cette dernière est stockée principalement dans des nappes phréatiques souterraines, ce qui limite leurs exploitations [6]. De plus, ces réserves d'eau potable n'ont pas une répartition homogène dans le monde. Elles constituent une source de conflits géopolitiques et de stress hydrique. Selon les statistiques de la banque mondiale de l'eau (AQUASTAT : Food and agriculture organisation global information system on water resources and agricultural water management), dix pays (voir figure I.1) se partagent plus de 60% des ressources en eau douce dans le monde [7].

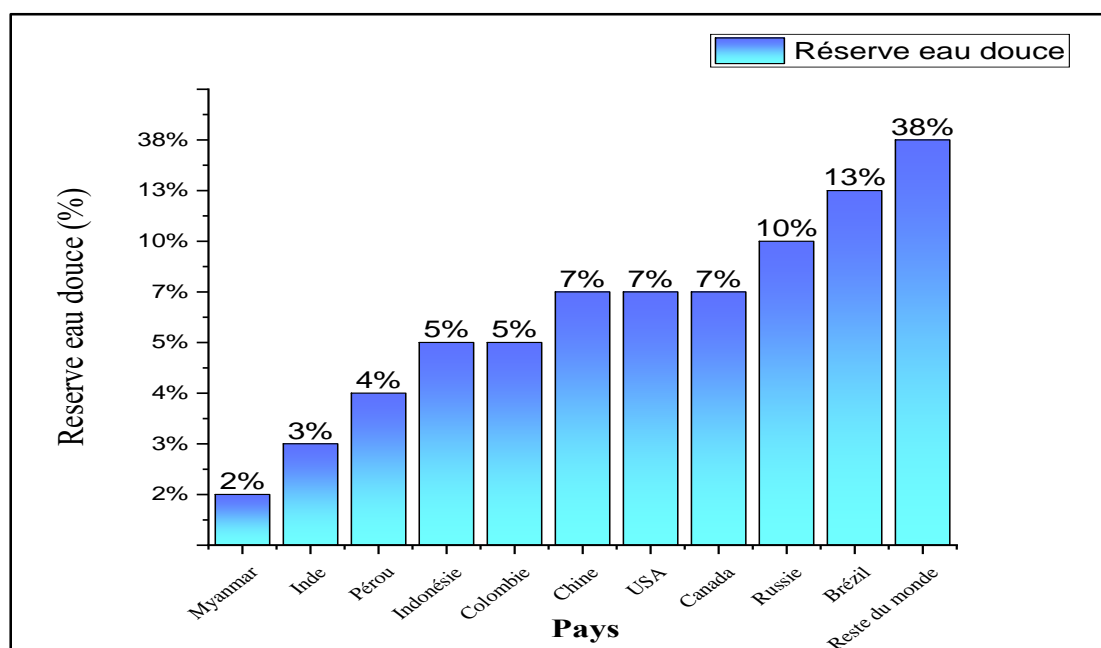


Figure I.1 : Répartition mondiale des ressources en eau douce [7].

Afin de protéger ces ressources vitales et précieuses dans les milieux naturels (lacs, rivières, mers, océans...etc), et de préserver leur qualité, il est impérativement recommandé de traiter les effluents et les eaux usées par des techniques adaptées pour diminuer, voire éliminer les agents polluants.

I.1.1 Pollution de l'eau

La pollution des ressources hydriques (rivières, lacs, mers, océans) peut être définie par la présence des substances (solides, chimiques, microbiologiques) suffisamment nuisibles altérant les qualités physico-chimiques des eaux et les rendant impropres à toute forme de consommation ou d'utilisation [8].

La pollution des eaux n'est pas unique, elle peut être classée selon son origine et sa forme. Elle peut impacter les ressources en eau potable à des degrés de gravité variables selon l'agent contaminant. La figure I.2 montre les classifications de la pollution de l'eau.

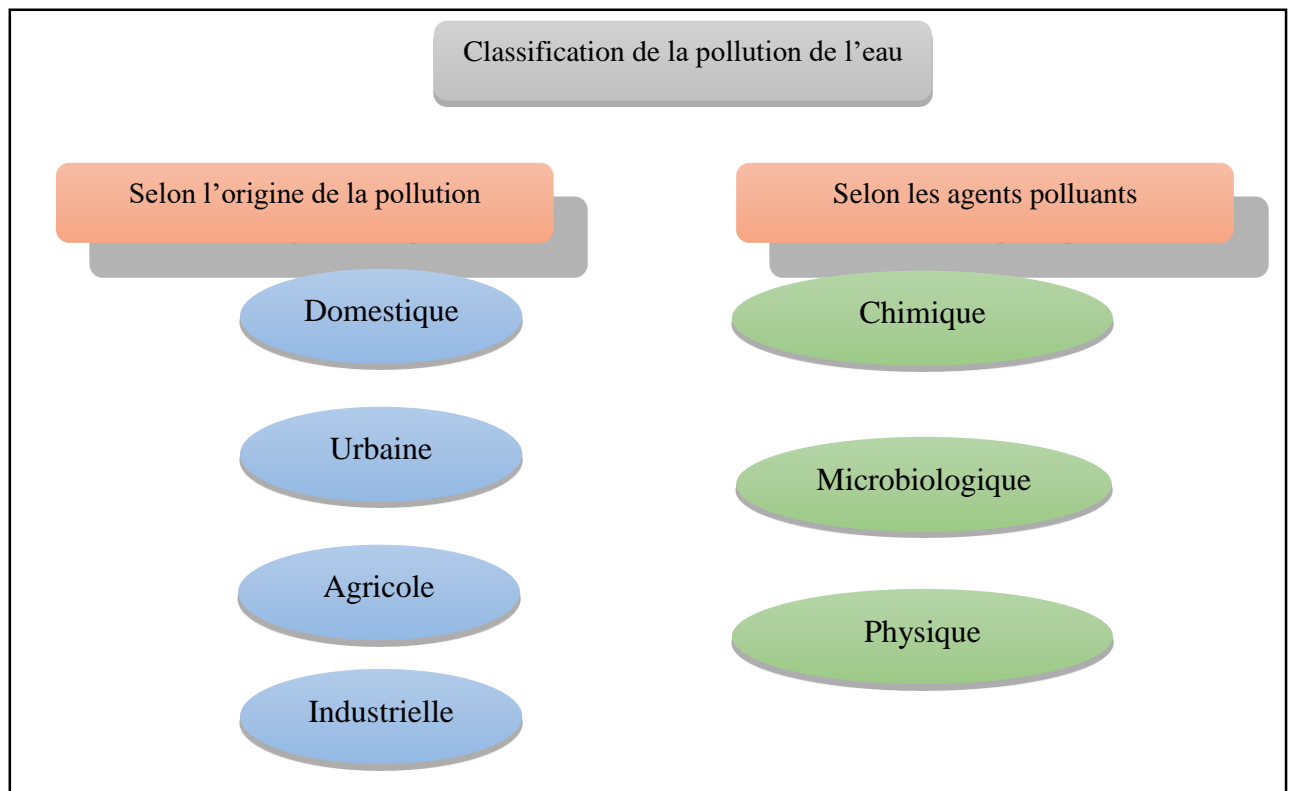


Figure I.2 : Classification de la pollution selon son origine et les agents polluants.

I.1.2 Agents polluants chimiques

Ils peuvent être minéraux ou organiques, leur taux est généralement élevé dans les rejets urbains et industriels.

Les polluants organiques composés essentiellement des carbones, hydrogènes et des hétéroatomes (fer, soufre, azote, cuivre,...etc), proviennent de différentes activités à savoir : agricoles (pesticides, insecticides, herbicides, ...etc), médicales (les produits pharmaceutiques), esthétiques (les produits cosmétiques), teinture...etc [9]. Ces contaminants se retrouvent dans les eaux usées industrielles après les procédés de transformation des matières premières en produits finis [10].

La structure de ces substances est souvent complexe (formée de plusieurs cycles aromatiques) et stable chimiquement, ce qui lui confère une résistance à la dégradation biologique. En plus de cette persistance vis-à-vis de l'autoépuration naturelle, ces molécules possèdent une toxicité envers différentes espèces vivantes, où à long et à court termes ils engendrent des maladies et des pathologies telles que l'asthme, les perturbations du fonctionnement des organes internes (reins, paumons, thyroïde, système de reproduction,...etc) et les cancers [11].

Dans la gamme des contaminants organiques, il existe les colorants industriels, qui contribuent en grande partie à la pollution des eaux grâce à leur solubilité élevée et à leur dégradation limitée par les voies biologiques. La présence des colorants dans la nature a de multiples conséquences néfastes pour l'écosystème, les êtres vivants et en particulier les êtres humains [12].

I.2 Substances colorantes

La couleur est un élément essentiel à la beauté de ce qui nous entoure. Il serait inimaginable de trouver un objet non coloré. Le plus simple produit est magnifié et sublimé par la couleur. Pourtant, les colorants sont des amalgames de molécules chimiques, classés parmi les polluants les plus dangereux, à cause de la stabilité de leur structure et de leur longévité [13]. Ils sont utilisés dans de nombreux domaines comme l'agro-alimentaire, les cosmétiques, la médecine, le textile, les secteurs pharmaceutiques et médicaux, ainsi que dans l'impression d'emballage et dans d'autres activités (Figure I.3). Ces différentes industries sont responsables à une échelle variable de la présence des colorants dans les différentes surfaces aquatiques.

L'industrie textile est la principale utilisatrice de colorant. Elle emploie 35 millions de personnes autour du globe et contribue à 7% dans l'économie mondiale ce qui la rend statistiquement l'une des industries la plus polluante de la planète [13] (figure I.3). Chaque année, ces activités rejettent de 10 à 15% des colorants de synthèses dans leurs effluents dans la nature[14].

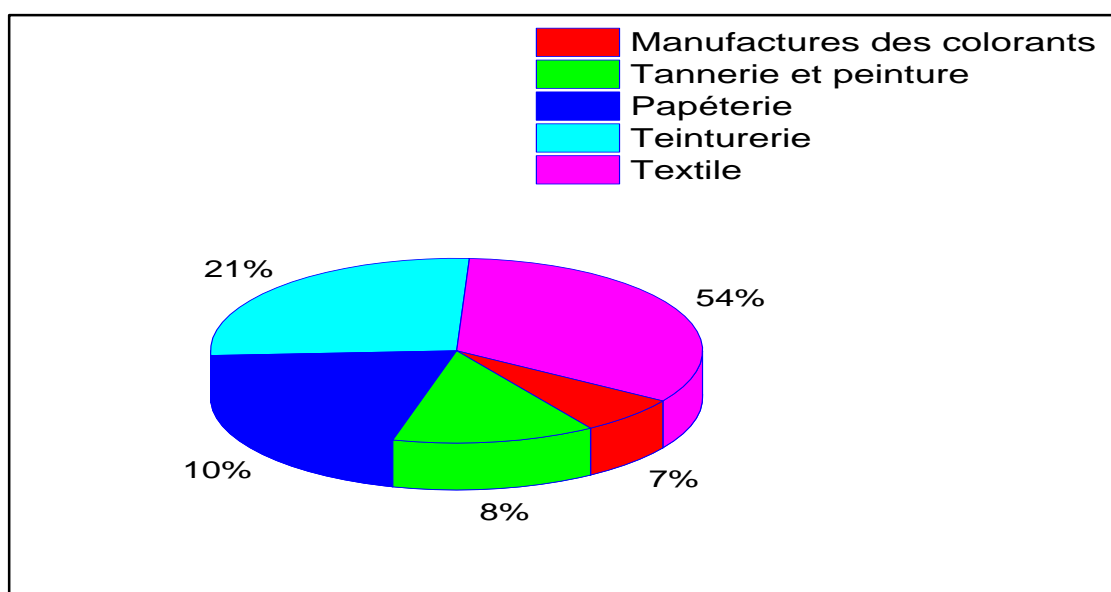


Figure I.3 : Les industries responsables de la présence des effluents colorés dans la nature [15].

La présence des colorants dans les milieux aquatiques a de multiples impacts, à titre d'exemple : l'effet inesthétique, limitent la pénétration des rayons solaires affectant ainsi le processus de la photosynthèse et présentent une toxicité envers les espèces marines (caractère carcinogène et mutagène) [16].

I.2.1 Historique et production des colorants

Pendant plus de 4000 ans, les procédés de teinture des fibres textiles utilisaient des sources naturelles comme les plantes ou les fleurs [17,18]. Cependant, avec l'évolution technologique et le développement industriel, ces ressources ne couvraient plus la demande mondiale, d'où l'apparition et l'utilisation des colorants synthétiques.

Le premier colorant de synthèse, « la mauvéine » a été découvert par Henry Perkin en 1856 , par hasard en voulant synthétiser de la quinine [19]. Cette avancée a ouvert les grandes

portes à la production industrielle des colorants dès 1858 [20]. Le développement des premiers colorants de synthèse peut être décrit en trois étapes importantes [21, 22]:

- 1856-1876 : Les colorants acides et basiques ;
- 1876- 1893 : Les colorants azoïques et directs ;
- 1893 – 1902 : Les colorants au soufre.

Bien que l'élaboration industrielle des teintures synthétiques ait vu le jour en Grande-Bretagne, c'est l'industrie allemande qui a su les développer et les utiliser. Jusqu'aux années 1900, l'Europe était le premier fournisseur avec 85% des colorants synthétiques [23] .

De nos jours, on estime la production annuelle des colorants de synthèse à 8.10^5 tonnes [24], dont 10 000 tonnes sont utilisés dans l'industrie textile [25].

I.2.2 Définition des colorants

Un colorant absorbe sélectivement la lumière dans le spectre visible (400~700 nm) et reflète la couleur complémentaire à la bande absorbée [26, 27]. La substance colorante possède une affinité avec l'environnement dans lequel elle est introduite et a le pouvoir de changer son apparence durant la teinture [28]. En 1876, le chimiste allemand Otto Witt, a observé que la couleur était due à la présence d'un groupement de molécules nommé chromophore qui absorbe la lumière du spectre visible. Ces groupements insaturés permettent aux électrons de faire des transitions π - π et n- π , ce qui donne de la profondeur et de l'intensité au colorant [29, 30].

Un autre groupe de molécules nommé auxochrome qui est responsable des nuances du colorant et du déplacement de la longueur d'onde d'absorption " λ_{\max} " [31], (voir tableau I-1).

Avec le développement des connaissances en chimie organique, il a été considéré que le colorant est structuré en trois parties : chromogène, chromophore (accepteur d'électrons) et auxochrome (donneur d'électrons) [32, 33](voir figure I.4), sachant qu'un chromogène sans auxochrome ne pourra jamais faire office de colorant [31].

Tableau I-1 : Principaux groupements chromophores et auxochromes [34].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Methyl (-CH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Chlorine (-Cl)
Vinyl or methane (-C=CH ₂ , =C=)	Amino (-NH ₂)
Sulfur (=C=S)	Sulphonic acid and sodium salts (-SO ₃ H)
Nitroso (-N=O, -N-OH)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Groupe donneurs d'électrons

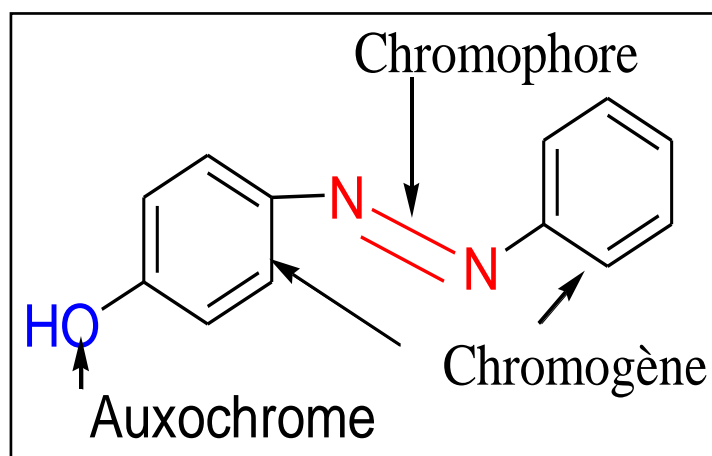


Figure I.4 : Le colorant Jaune solvant 7 [33].

I.2.3 Classification des colorants de synthèse

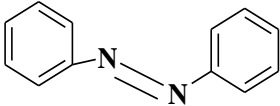
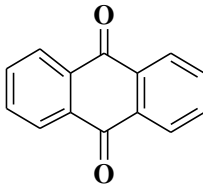
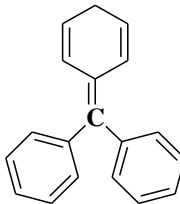
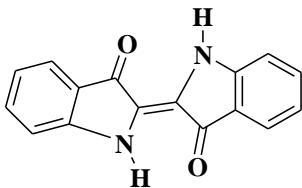
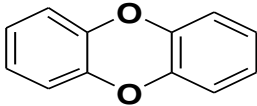
Les colorants de synthèse sont classés principalement selon [35, 36] :

- Leur chromophore.
- Leur application tinctoriale (interaction et affinité avec le substrat défini par leur auxochrome).

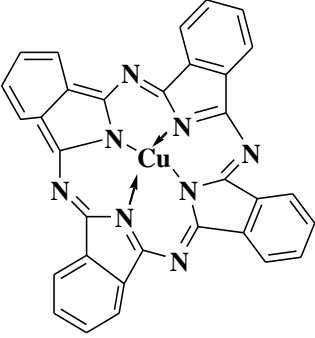
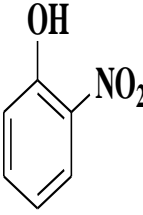
I.2.3.1 Classification chimique ou selon le groupe chromophore

Le tableau I-2 (ci-dessous) résume les principales familles des colorants classées suivant leur chromophore.

Tableau I-2 : Classification chimique des colorants.

Famille de colorants	Particularité	Structure	Références
Azoïques	Elle représente 60% de la gamme des colorants les plus utilisés dans l'industrie textile.		[37]
Anthraquinoniques	La deuxième famille de colorants utilisés sur le plan mondial dans différents domaines.		[38]
Triphénylméthanés	Leur système conjugué permet une coloration intense, ce qui favorise leur utilisation dans de nombreux secteurs.		[39]
Indigoïdes	C'est des colorants dérivés de l'indigo.		[15]
Xanthènes	Souvent utilisés comme traceurs ou marqueurs grâce à leur fluorescence.		[40]



<p>Phtalocyanines</p>	<p>Ils ont la particularité d'avoir un atome de cuivre au centre de leur structure. Ces colorants sont fortement commercialisés à cause de leurs colorations bleues et vertes.</p>		<p>[41]</p>
<p>Nitrés et nitrosés</p>	<p>Parmi les plus anciennes familles. Ils sont des colorants très utilisés, de structures simples, et caractérisé par un faible coût.</p>		<p>[42]</p>

I.2.3.2 Classification tinctoriale [40]

Cette classification donne une idée sur la solubilité du colorant (Tableau I.3). Elle est basée sur l'affinité de l'auxochrome avec le substrat. Les différentes familles sont illustrées dans la figure I.4.

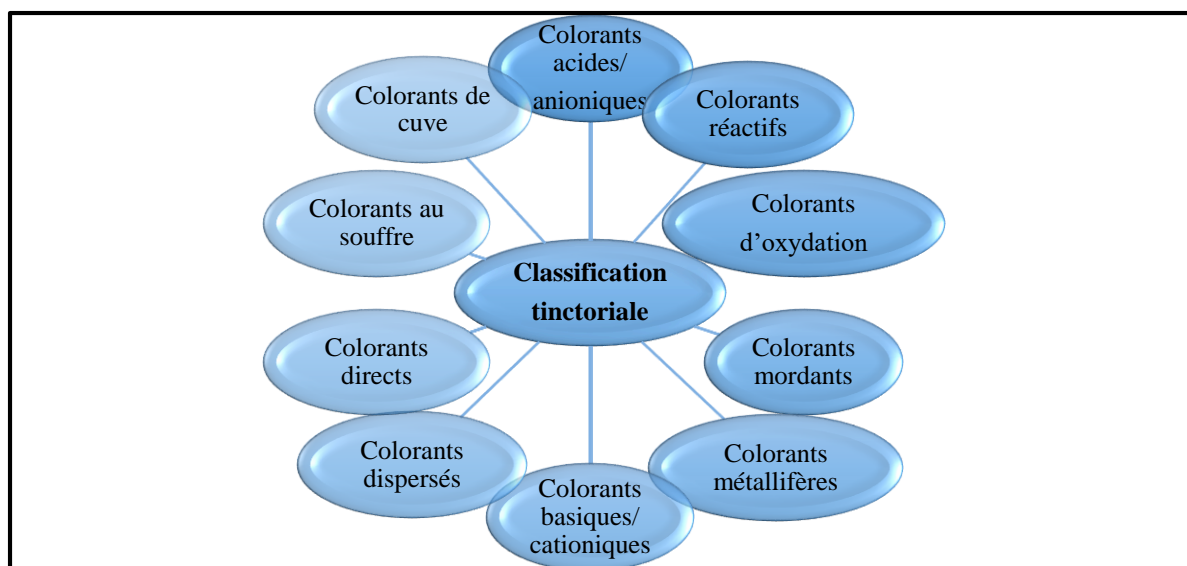


Figure I.5 : Classification tinctoriale des colorants de synthèse [40].

Tableau I-3 : Classification tinctoriale des colorants [43,44,45].

Type	Substrat	Méthode d'application	Famille de colorant
Acide	Laine, nylon, soie, encres, cuir et papier.	Dans un bain légèrement acide.	Anthraquinone, xanthène, azoïque, nitro et tryphénylméthane.
Basique	Encres, papier, fibre acrylique, nylon traité et polyester	Dans un bain où les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.	azoïque, cyanine, diphénylméthane, xanthène, anthraquinone
Direct	Nylon, rayonne, papier, cuir et coton.	Soluble dans un bain légèrement alcalin, avec ajout de sels neutres.	Phtalocyanine, azoïque.
Dispersé	Polyamide, acrylique polyester, acétate, et plastiques.	Insoluble dans l'eau. Utilisé sous forme de dispersion aqueuse, il est soluble dans la solution organique.	Phtalocyanine, azoïque, nitro.
Réactif	laine, coton, soie et nylon.	Très utilisé dans l'industrie textile, il est fixé aux fibres grâce à l'action des agents alcalins.	Anthraquinone, phtalocyanine, Azo, et basique.
Au soufre	Rayon et coton.	Traité au sulfure de sodium pour être soluble dans l'eau, il est réoxydé en contact de la fibre et retrouve sa forme insoluble.	Famille indéterminée, exemple le jaune de sulfure 4.
De cuve	Laine et coton.	Insoluble dans l'eau, il devient soluble grâce à l'action d'un réducteur, puis par oxydation il est régénéré dans la fibre.	Indigoïdes et Anthraquinone.



I.2.4 Propriétés des colorants étudiés dans ce travail

Au cours de ce travail, nous avons étudié l'élimination de certains colorants cationiques et anioniques.

I.2.4.1 Colorants basiques ou cationiques

Ce sont des sels d'amines organiques colorés, solubles dans l'eau. L'étape de la teinture se réalise par la formation des liaisons entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. Ils sont très utilisés pour teindre les fibres acryliques, le nylon, et en papeterie [43]. Le tableau I.4 représente les colorants cationiques étudiés.

Tableau I-4 : Les colorants cationiques "basiques" étudiés.

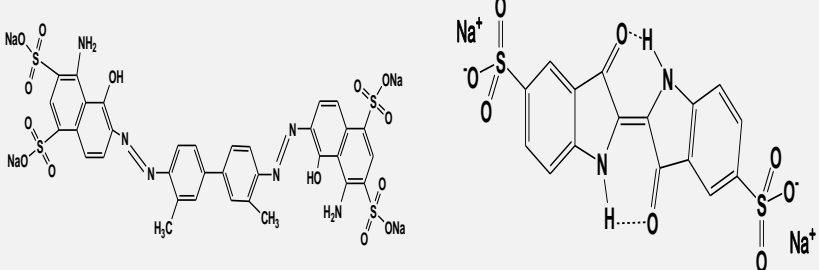
Colorants	Rhodamine B	Cristal violet	Bleu de méthylène
Formule chimique	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$	$C_{25}H_{30}ClN_3$	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Famille	Xanthène	Triphenylméthane	Thiazinique
Masse moléculaire (g/mol)	479,02	407,98	319,85
λ_{max} (nm)	553	600	664
Structure			

I.2.4.2 Colorants acides ou anioniques

Leurs fonctions acides carboxyliques ou sulfonates confèrent une grande solubilité dans les solvants. Ils ont une grande affinité avec les fibres animales et certaines fibres acryliques modifiées telle que le nylon en bain légèrement acide. Cette affinité résulte des liaisons ioniques

entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles [44]. Les colorants choisis pour l'étude sont décrits dans le tableau I-5.

Tableau I-5 : Les colorants anioniques "acides" étudiés.

Colorants	Bleu Evans	Indigo carmin
Formule chimique	$C_{34}H_{24}N_6Na_4O_{14}S_4$	$C_{16}H_8N_2Na_2O_8S_2$
Famille	Azoïque	Indigoïde
Masse moléculaire (g/mol)	960,81	466,36
λ_{max} (nm)	607,5	610
Structure		

I.2.5 Effets des colorants sur la nature

Les colorants synthétiques sont des composés organiques issus de la pétrochimie. Ils sont commercialisés sous différentes formes (liquide, poudre, pâte ou granulés) [45].

Malheureusement et jusqu'à l'heure actuelle, le milieu naturel absorbe continuellement de nombreux rejets industriels non ou partiellement traités. De plus, les procédés de coloration consomment d'énormes quantités d'eau durant les différentes étapes, ce qui génère de grands volumes d'eaux usées [46]. Ces effluents sont caractérisés par une demande chimique en oxygène (DCO) et une turbidité élevée, provoquant ainsi la diminution de la transmission de la lumière [47]. Il a été constaté également que ces rejets affectent le taux de l'oxygène dissous et modifient le pH du milieu. Ces facteurs ont pour conséquence l'inhibition de la photosynthèse des plantes et la perturbation de l'écosystème aquatique [47,48]. La biodégradation des colorants produit des phosphates et des nitrates, en grande quantité, et favorise l'eutrophisation des surfaces aquatiques [42].

Ces volumes d'effluents finissent à long terme par contaminer les sols et les nappes phréatiques, ce qui représente un véritable danger sanitaire, car leur origine et leur nature en font des agents hautement toxiques à caractère allergène, mutagène et carcinogène [49,50]. Certaines pathologies dues aux colorants ont été répertoriées dans le tableau I.6 ci-dessous.

Tableau I-6 : Toxicité de certains colorants [50].

Colorants	Impact sanitaire
Tartrazine	Carcinogène et génotoxique
Jaune orangé S	Mutagène
Amarante	Carcinogène, mutagène et génotoxique
Bleu patenté V	Allergène, capacité à modifier la structure de l'hémoglobine.
Allura- rouge	Associé aux maladies des reins, de l'estomac, des poumons et du colon, et de l'anémie.

Vu le potentiel toxique des colorants pour l'être humain, il existe différents organismes, tels que « food and drug administration , FDA » aux Etats Unis ou bien « le ministère de la santé, du travail et de la protection sociale » au Japon, qui limitent ou interdisent, à l'aide d'experts scientifiques, l'utilisation des colorants dans différents secteurs (textiles, agroalimentaires,...etc) [51].

Il y a aussi des lois qui régissent le déversement des effluents industriels dans la nature afin de protéger l'environnement. En Algérie, c'est le Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006, du journal officiel [52], qui définit les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels.

Quelle que soit la source des rejets colorés, il est impératif de les traiter pour éradiquer ou au moins atténuer leurs effets nuisibles.

I.2.6 Différentes méthodes de traitement des eaux colorées

L'industrie textile est un secteur fleurissant. Ces dernières années, la Chine a immergé comme leader de cette activité en exportant plus de 55 % du textile mondial [53].

Bien que le secteur soit en expansion, la problématique des effluents textiles colorés persiste. En 1974 a été créé « the Ecological and Toxicological Association of the Dyestuffs Manufacturing Industry (ETAD) », une organisation internationale qui milite pour une industrie écoresponsable, et pour minimiser l'impact des rejets textiles via le biais de leur traitement [54,55]. De nombreuses méthodes sont inventées et utilisées pour réduire ou éliminer la charge polluante. Ces méthodes reposent sur des procédés physiques, chimiques et biologiques. Le tableau I.7 regroupe les procédés les plus utilisés dans le traitement des eaux contaminées par les substances colorantes.

Tableau I-7 : Différentes méthodes de traitement des colorants [56,57].

Types	Procédés	Avantages	Inconvénients
Biologique	Biologique (aérobies, anaérobies)	<ul style="list-style-type: none"> • La culture des bactéries épuratrices est facile et rapide. • Procédé efficace dans la dégradation des colorants azoïques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité limitée avec les différents types de colorants. • Sensible aux changements de pH.
	Fongiques	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé capable de dégrader de nombreux colorants. 	<ul style="list-style-type: none"> • Temps de culture très long. • Sensible aux fluctuations de pH.
Physico-chimique	Adsorption	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé de fixation d'un polluant sur un adsorbant. • Simple et peu coûteux à appliquer. 	<ul style="list-style-type: none"> • Ce n'est pas un processus de dégradation. • Requière une maintenance constante de l'adsorbant.
	Coagulation-floculation	<ul style="list-style-type: none"> • Simple à appliquer. 	<ul style="list-style-type: none"> • Formation volumineuse de boues contaminées. • Coût élevé des produits coagulants.
	Filtration sur membrane	<ul style="list-style-type: none"> • Simple à effectuer • Traitement de grands volumes. • Pas d'addition de produits chimiques. 	<ul style="list-style-type: none"> • Coût important • Membrane colmaté rapidement, membrane coûteuse. • Procédé sélectif

<p>Chimique</p>	<p>Oxydation et réduction chimique</p>	<ul style="list-style-type: none"> • Cinétique de réaction rapide. • Non génération de boue 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédé pouvant être coûteux. • Pouvant générer parfois des sous-produits dangereux.
------------------------	---	---	---

Nous allons présenter le procédé d'adsorption de façon plus détaillée. Nous avons utilisé cette technique dans la partie expérimentale pour l'élimination de deux colorants de différentes natures.

I.3 Généralité sur l'adsorption

I.3.1 Adsorption

C'est une méthode très appréciée pour éliminer les polluants des effluents par son faible coût, sa facilité et sa simplicité d'introduction dans un processus industriel [58]. Elle est également, la première étape des procédés catalytiques [59].

L'adsorption est un phénomène de surface basé sur le transfert de matière d'un polluant soluble d'une phase liquide ou gazeuse vers une phase solide [60]. La rétention du substrat se base sur la fixation à la surface totale (externe et interne) d'un adsorbant par des liaisons faibles, appelée physisorption, ou fortes, appelée chimisorption (figure I.6). Elle peut être monocouche ou multicouches [61,62,63]

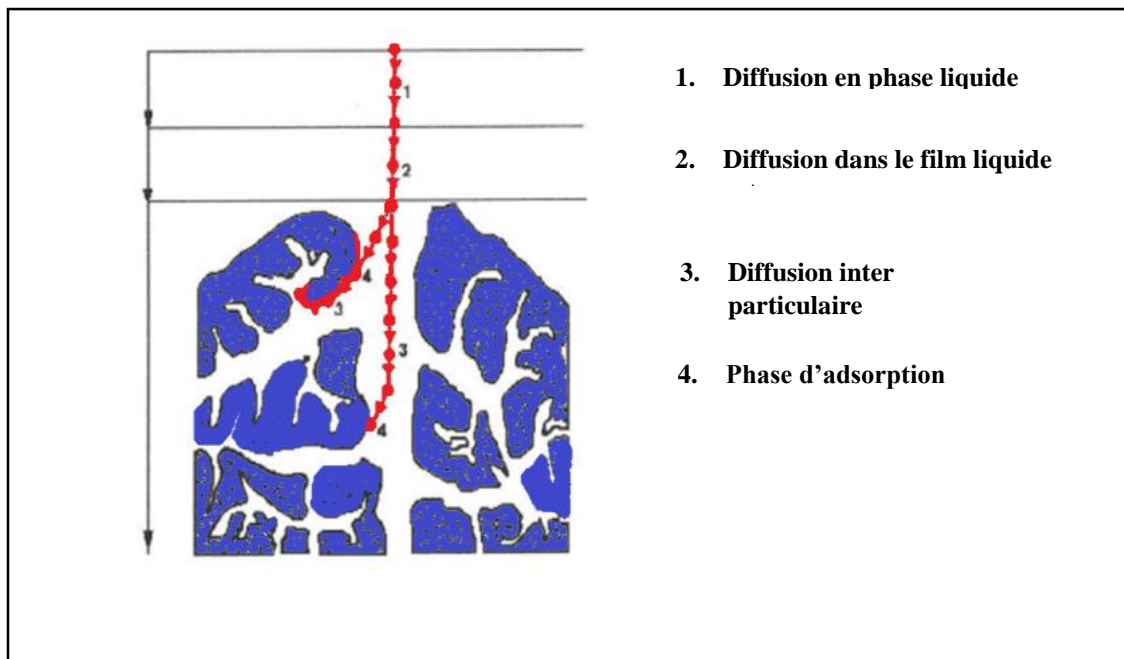


Figure I.6 : Phénomène d'adsorption [63].

Tableau I-8 : Différence entre adsorption physique et chimique.

Caractéristiques de l'adsorption	Physique	Chimique
Type de liaison	Van der Waals	Covalente
Enthalpie de l'adsorption	Relativement basse	Elevée
La cinétique	Rapide	Lente
La désorption	Plus au moins facile	Difficile
La réversibilité	Réversible	Irréversible

I.3.2 Isothermes d'adsorption

Le terme « isotherme » a été choisi à cause de l'influence de la température sur le processus d'adsorption [60]. Gilles et al. ont présenté dans leur travail les quatre isothermes qui décrivent l'adsorption en phase liquide (voir figure I.7) [64].

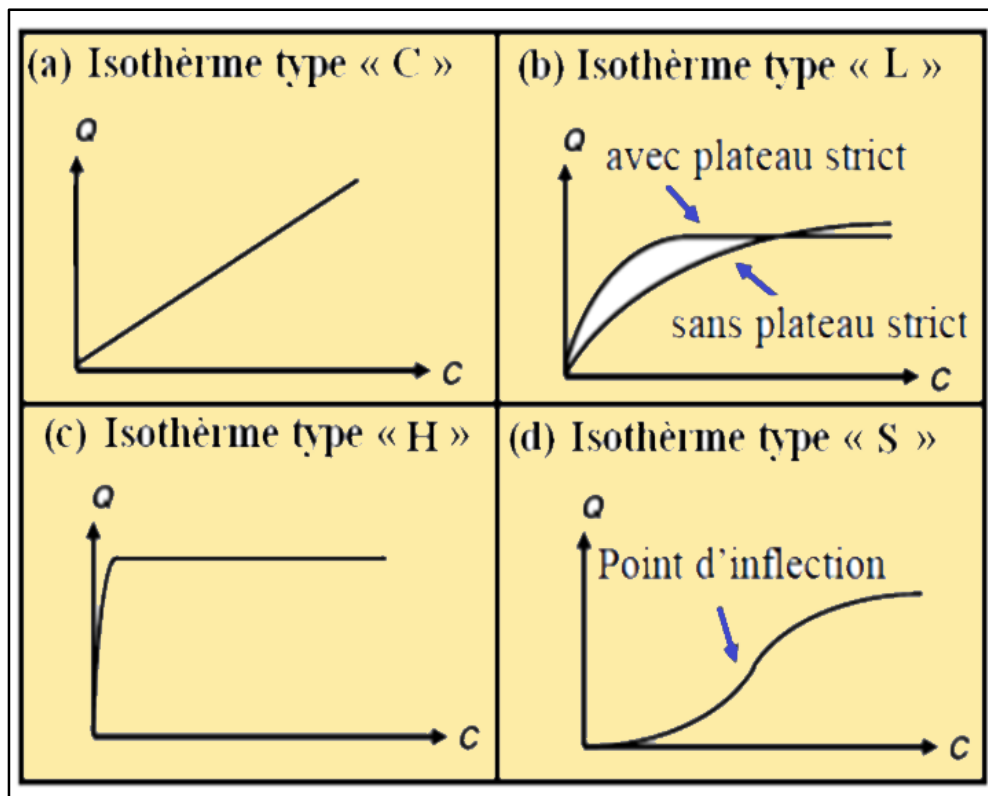


Figure I.7 :Les différents types des isothermes selon Giles et Al [64]

Ces courbes représentent la relation entre la concentration de l'adsorbat noté « C » (mg/L) et la quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant « Q » (mg/g). La quantité adsorbée à l'équilibre est calculée par la formule suivante :

$$Q_e = \frac{C_i - C_e}{m} \times V \quad \text{Eq I-1}$$

Avec :

m : Masse du solide (g) ;

V : Volume de la solution (L) ;

C_e : Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/L) ;

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/L).

Il existe de nombreux modèles mathématiques pour décrire les isothermes tels que Langmuir, Freundlich, Temkin, Redlich Peterson, Toth, Spis, Dubinin–Radushkevich et d'autres (voir tableau I-9). Chaque modèle repose sur des hypothèses uniques telles que les interactions adsorbants-adsorbats et l'homogénéité ou l'hétérogénéité des surfaces de l'adsorbant.

Tableau I-9 : Différents isothermes décrivant l'adsorption de colorants.

Adsorbant	Colorant	Q _{ads} (mg/g)	Isotherme	R ²	Références
Fe ₃ O ₄ /CdS/MWCNTs	Vert brillant	23,8	freundlich	0,969	[65]
			Temkin	0,963	
Ecorce de riz (Charbon actif)	Cristal violet	204,8	Langmuir	0,998	[66]
Feuille de thé usagée modifié	Noir réactif 5	71,94	Temkin	0,997	[67]
Ecorce de citron - Alginate (charbon actif)	Bleu de méthylène	1130,97	Langmuir	0,985	[68]
			Toth	0,994	
La peau d'arachis hypogaea charbon actif	Vert de machalite	387,60	Redlich peterson	0,996	[69]
	Bleu de méthylène	1128,46		0,998	

I.3.3 Modèles cinétiques d'adsorption

Chaque phénomène chimique est caractérisé par une vitesse. Les modèles cinétiques permettent le suivi, en temps réel, l'évolution de l'adsorption du polluant par le matériau. Elle peut être exprimée par la variation de la concentration résiduelle du substrat en fonction du temps. Les modèles cinétiques du pseudo-premier et second ordre sont les plus utilisés dans la littérature, bien qu'il existe plusieurs modèles cinétiques à savoir le modèle d'Elovich, d'Avrami, ou le modèle de diffusion intra-particulaire...etc (voir tableau I-10).

Tableau I-10 : Différentes modélisations cinétique d'adsorption de colorants.

Adsorbant	Colorant	Q _{max} (mg/g)	Modèle cinétique	R ²	Références
Zest de citron	Rouge congo	34,5	Pseudo premier ordre	0,994	[70]
	Méthyle orange	50,3		0,995	
La cyanoguanidine chitosan modifiée	Rouge congo	494,44	Pseudo second ordre	0,991	[71]
			Elovich	0,940	
hydrogel de copolymère cationique	Rouge congo	5,63	Pseudo second ordre	0,999	[72]
Bambou charbon actif (NBC)	Jaune direct 161	2,2717	Avrami	0,997	[73]
			Pseudo second ordre	0,998	
Argile	Rouge direct 243	82,243	Pseudo second ordre	0,998	[74]
Eucalyptus Camdulensis biochar	Cristal violet	55,67	Pseudo second ordre	1,000	[75]
	Bleu de méthylène	108,6	Pseudo second ordre	0,980	

I.4 Photocatalyse hétérogène

I.4.1 Procédés d'oxydation avancée

La difficulté des procédés dits conventionnels à dégrader certains polluants a permis l'essor des procédés d'oxydation avancée « POA » dont la photocatalyse hétérogène fait partie. Ces techniques représentent des solutions alternatives et ont pour objectif de balayer certains inconvénients des anciennes méthodes.

Il a été établi que les POA abattent 90% de la DCO pour les polluants organiques et jusqu'à 96% pour les colorants [76]. En les comparant avec les méthodes classiques atteignant un abattement de DCO de 60% pour une pollution organique et de 49% pour une eau colorée [77].

Les procédés d'oxydation avancée reposent sur un ensemble de réactions oxydatives assurées par des espèces radicalaires hautement oxydantes (formées au sein du milieu), possédant un ou deux électrons supplémentaires. Le plus puissant est le radical hydroxyle (OH^\bullet), qui a un pouvoir d'oxydation rapide et non sélectif [78]. Le tableau I-11 répertorie différents POA.

Tableau I-11 : Différents procédés d'oxydation avancée utilisées pour la dépollution des eaux [79].

POA	Avantages	Désavantages
Ozonation	<ul style="list-style-type: none"> ● Potentiel d'oxydation élevé. ● Inhibe les bactéries et champignons. ● Source renouvelable. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Haute concentration requise. ● Coût élevé. ● Processus complexe.
Oxydation électrochimique	<ul style="list-style-type: none"> ● Élimine les composés hautement toxiques. ● Pas de sous-produit dangereux. ● Traite les nouveaux contaminants. ● Pas besoin de catalyseur supplémentaire. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Nécessité d'une source d'énergie. ● Entretien des électrodes. ● Processus chronophage.
Oxydation de Fenton	<ul style="list-style-type: none"> ● Élimination élevée de matières organiques. ● Haute performance. ● H₂O₂ se décompose facilement. ● Fonctionne à température et pression ambiantes. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Production accrue de boue ferreuse. ● pH complexe. ● Risque lors du stockage et de la manipulation des réactifs.
Photocatalyse	<ul style="list-style-type: none"> ● Faible dose de catalyseur. ● Coût minimal. ● Haute stabilité physique 	<ul style="list-style-type: none"> ● Difficulté à isoler le catalyseur. ● Adsorption sélective limitée.
Sonolyse	<ul style="list-style-type: none"> ● Aucun produit chimique utilisé. ● Efficace avec les médicaments. ● Temps de réaction court. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Usure des machines. ● Faible efficacité. ● Coût élevé.
UV/H₂O₂	<ul style="list-style-type: none"> ● Réaction hautement intensive. ● H₂O₂ se dissout rapidement. 	<ul style="list-style-type: none"> ● Haute turbidité. ● Augmentation de la concentration de nitrates.

Faisant partie des procédés d'oxydation avancée, la photocatalyse hétérogène a connu un essor exponentiel. De nombreuses publications et travaux de recherche utilisent cette technique dans le traitement des eaux contaminées comme le montre la figure I.8 [80].

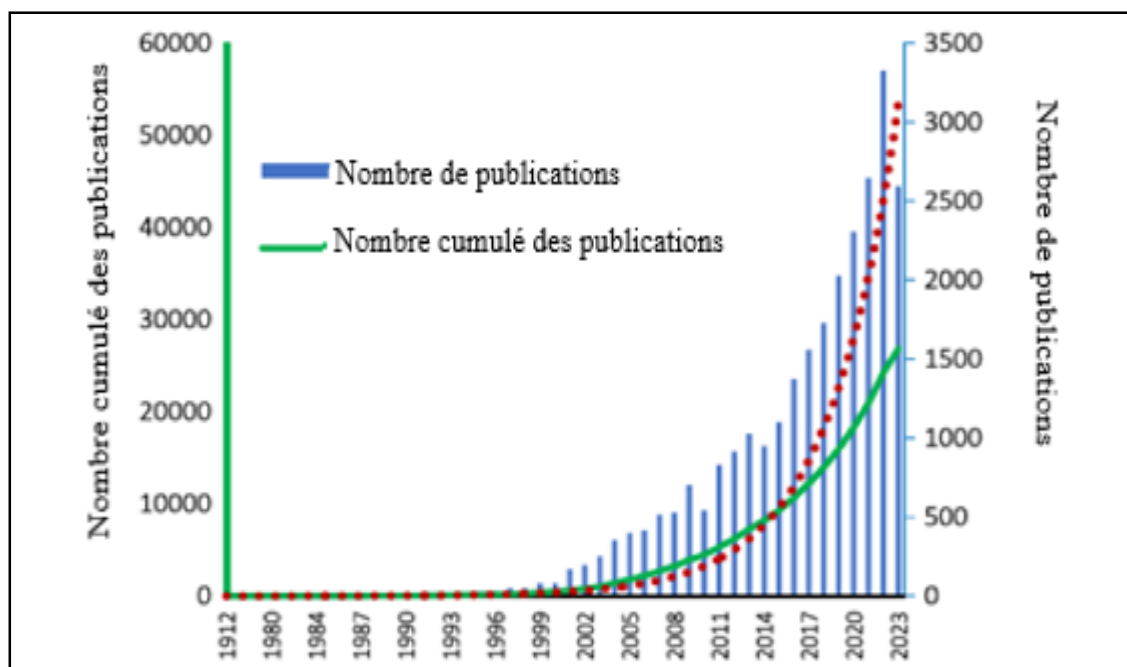


Figure I.8 : Le nombre de publications traitant des POA à travers de nombreuses décennies [80] ;

I.4.2 Définition et historique de la photocatalyse hétérogène

Le terme photocatalyse hétérogène désigne une technique où un semi-conducteur « solide » immergé dans une solution aqueuse « liquide », est activé grâce à un photon lumineux assez puissant pour permettre à un électron de se déplacer de la bande de valence à la bande de conduction. Ces dernières sont séparées par la bande interdite ou bande gap. La naissance des paires électrons-trous sont à l'origine des différentes espèces radicalaires au pouvoir hautement oxydant [81].

On retrouve les premières mentions de la photocatalyse dès l'année 1910 dans les ouvrages de Plotinkow en Russie, puis en 1913 dans les travaux de Marc Landau [82]. Dans les années 1960, de nombreux groupes de recherches russes, germaniques et japonais ont investigué le pouvoir photo-oxydant du ZnO ou du TiO₂. Cependant, la première publication portant le terme « photocatalyse hétérogène » est due à l'institut de catalyse de l'université Claude Bernard de Lyon (France) en 1970 et les travaux du groupe Teichner avec la partielle

oxydation des paraffines et des oléfines par le TiO_2 sous irradiation UV [83,84]. En 1969, les travaux de Fujishima et Honda sur la photo-électrochimie sont publiés dans une revue japonaise, puis sont repris en 1972 par la revue « Nature », cette étude a marqué un tournant dans le domaine, car ce travail ouvrait la porte à la production d'hydrogène [85].

L'application environnementale de cette technique vient du groupe Brad de l'université d'Austin au Texas, qui en 1977 photo-oxyde le cyanure en présence d'oxygène et du dioxyde du titane [82].

Depuis ces années pionnières, « la photocatalyse hétérogène » est appliquée à des fins écologiques pour résoudre les problèmes environnementaux. L'exploration des capacités photocatalytiques de matériaux tels que TiO_2 ou ZnO dans divers travaux de recherche n'a cessé de croître [86], comme le montre la figure I.9.

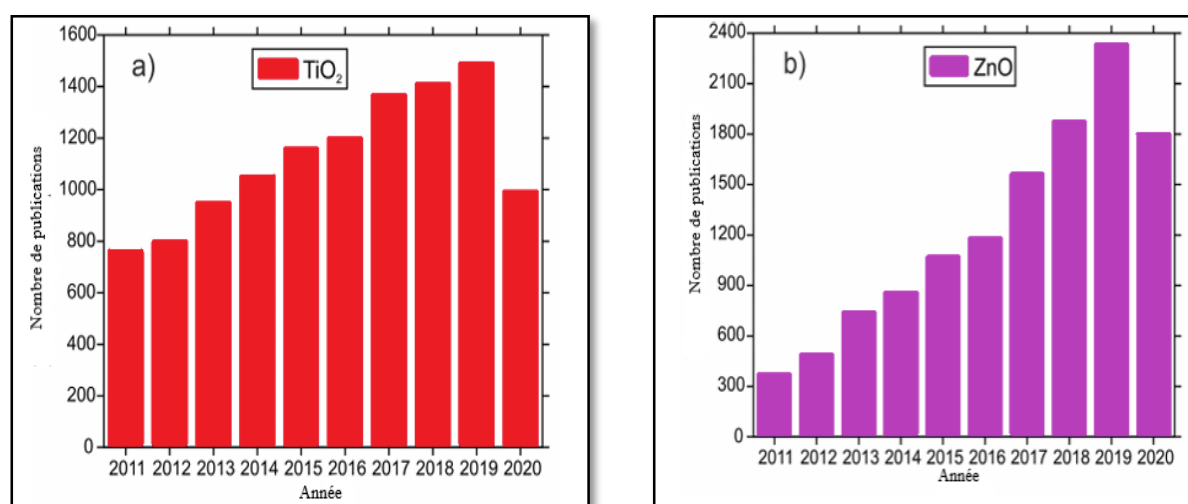


Figure I.9 : Nombre de publications sur la photocatalyse hétérogène durant la dernière décennie (a) TiO_2 et (b) ZnO [86].

I.4.3 Semi-conducteurs

Cette technique biphasique consiste à photo-exciter un semi-conducteur (solide) dans une eau polluée (liquide), afin de photo-dégrader le polluant [87].

Les semi-conducteurs sont des matériaux caractérisés par leur bande d'énergie interdite « gap », qui sépare la bande de valence de la bande de conduction [77]. Bien qu'il existe des semi-conducteurs commercialisés comme le dioxyde de titane TiO_2 dans sa phase Anatase, ou

l'oxyde de zinc, ce sont des matériaux faciles à synthétiser au laboratoire [88]. La figure I-10 illustre l'évolution des semi-conducteurs utilisés dans la dépollution des effluents [89].

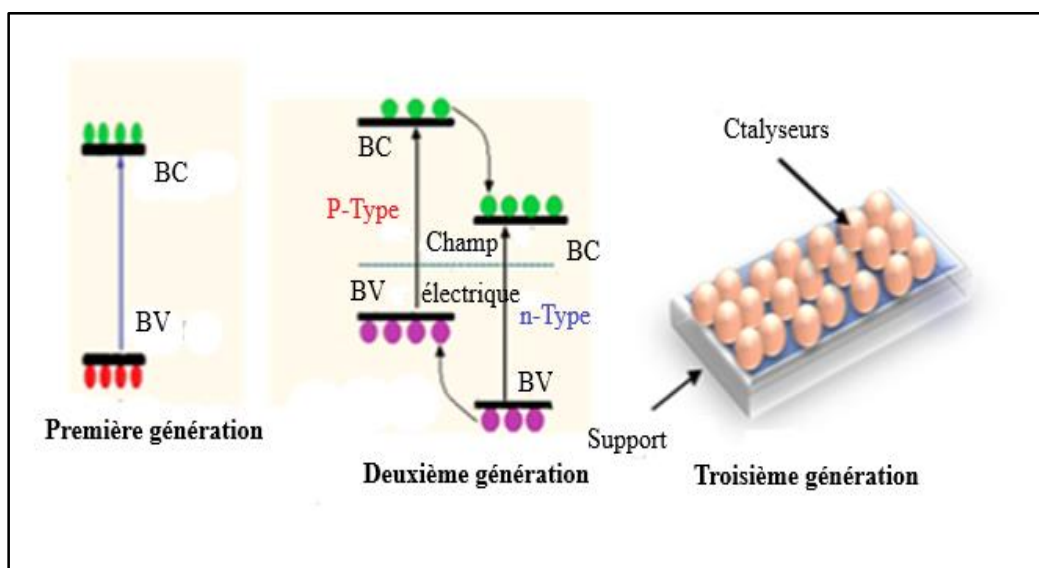


Figure I.10 : Les différentes générations de semi-conducteurs, [89, 88].

- **Semi-conducteurs de première génération**, sont des oxydes à un seul composé chimique, comme le TiO_2 , le ZnO [77]. Bien que leur activité photocatalytique n'est plus à prouver, ces composés sont souvent limités par leur large bande gap ou par la recombinaison rapide des paires « e^-/h^+ ». Afin de pallier ses inconvénients limitants, on a eu recours au dopage [90] et une seconde génération de photocatalyseur a été développée.
- **Semi-conducteurs de seconde génération**, sont des matériaux hétérojonction, qui réduisent la largeur de la bande interdite, et les recombinaisons des charges photo-générées, car les électrons migrent dans la bande de conduction d'un semi-conducteur et les trous se trouvent dans la bande de valence d'un autre. Exemple les modifications métal- non- métal du graphène-nitride de carbone (g- C_3N_4) qui a un coût faible et une bande gap de 2,65 eV [91, 89] .
- **Semi-conducteurs de troisième génération**, sont des matériaux de première ou seconde génération déposés sur des supports organiques ou inorganiques afin de les stabiliser dans le réacteur, et de pouvoir les réutiliser et les régénérer rapidement, ce qui n'empêche pas que dans certains cas, il existe une interaction entre le support et le catalyseur qui va limiter le processus de photocatalyse [89].

I.4.4 Principe de la photocatalyse hétérogène

Lorsqu'un matériau semi-conducteur (SC) absorbe un photon dont l'énergie est supérieure ou égale à sa bande interdite, un électron excité (e^-) passe de la bande de valence (B_v) à la bande de conduction (B_c) en laissant un trou (h^+) (Figure I-11) [92].

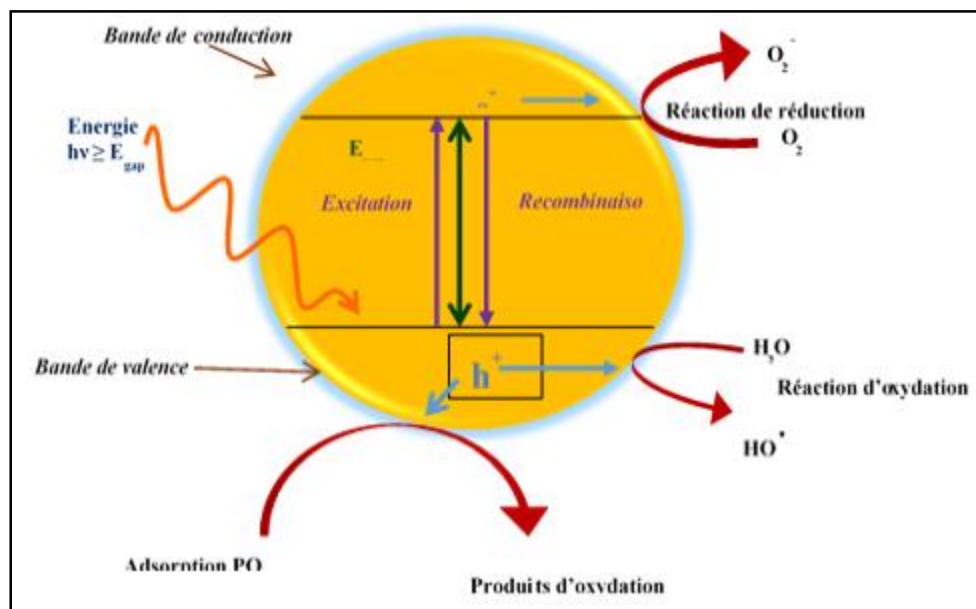
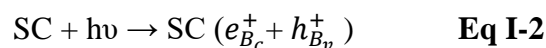


Figure I.11 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur un semi-conducteur.



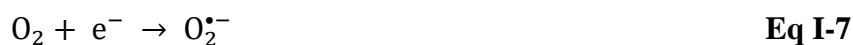
Il suffit d'une nanoseconde pour que le processus soit réversible, et qu'il y ait une réaction de recombinaison de la paire (e^-/h^+) avec dégagement de chaleur.



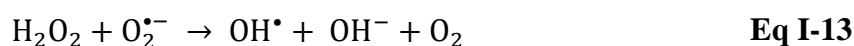
Le matériau photocatalyseur activé par des rayonnements produit des paires électrons/trous engendrant une succession de réactions d'oxydation ou bien de réduction décrite ci-dessous :



L'électron dans la bande de conduction induira des réactions de réduction avec l'oxygène adsorbé à la surface du photocatalyseur.



La génération du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 accélère la dégradation en produisant des radicaux hydroxyles.



I.4.5 Mécanisme de la photodégradation catalytique

Le processus de la photocatalyse hétérogène peut être décomposé en cinq étapes successives [93]:

- 1) Transfert des polluants organiques de la phase liquide à la surface du matériau.
- 2) Adsorption à la surface du photocatalyseur.
- 3) Réactions d'oxydo-réduction générées par les paires électrons/trous et dégradation des polluants.
- 4) Désorption des différents produits des réactions chimiques.
- 5) Retour des produits vers le milieu aqueux.

Le tableau I.12 présente quelques études sur l'application de la photocatalyse hétérogène dans l'élimination de colorants persistants.

Tableau I-12 : Elimination de colorants par photocatalyse hétérogène.

Colorant	Photocatalyseur	Energie	Ci (mg/L)	R%	Références
Méthyl orange	Cu ₃ SnS ₄ /TiO ₂	Visible	10	82	[94]
Rhodamine B	BiOBr@Kaol	Solaire	10	100	[95]
Rouge de phénol	CdS	UV	3	93,8	[96]
Rhodamine B	BiOI/Bi ₄ O ₅ I ₂ /Bi ₂ O ₂ CO ₃	Visible	20	100	[97]
Bleu de méthylène			20	97	
Rhodamine B	ZnO NPs	Simulation rayon solaire	10	75	[98]
Cristal violet	Ag-OMS	Visible	50	100	[99]
			100	95	
			150	75	
Bleu de méthylène	WO ₃ /NiWO ₄	UV	20	92,5	[100]

I.4.6 Facteurs affectant la photocatalyse hétérogène [101]

Le processus de la photocatalyse hétérogène, est souvent affecté par différents paramètres. Certains inhérents aux propriétés des polluants, à la dose du catalyseur, au pH de la solution et d'autres liés à des facteurs externes au mélange réactif, comme l'intensité de la source lumineuse ou la durée de l'irradiation.

I.4.6.1 Caractéristiques du photocatalyseur [87]

Les caractéristiques du semi-conducteur sont importantes dans le procédé de photocatalyse hétérogène. Les spécificités d'un photocatalyseur telles que la porosité, la morphologie, le degré de cristallinité et la bande gap présage de l'efficacité d'un matériau dans la photocatalyse hétérogène.

I.4.6.2 Effet de la nature et de la concentration initiale du polluant [102]

Les différentes structures des colorants, composées de groupements fonctionnels, affectent l'interaction des colorants avec la surface des catalyseurs. Le choix de la concentration initiale est important et déterminant pour la vitesse de la dégradation.

Généralement, la vitesse de dégradation est décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood [103] qui relie la vitesse (V) de la réaction à la concentration (C) du polluant. La formule du modèle L-H représentée sous sa forme non linéaire et linéaire sont données respectivement par les équations (I-14, I-15) [104].

$$V = \frac{k_{L-H} K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad \text{Eq I-15}$$

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{K_{L-H} K_{ads} C_0} + \frac{1}{K_{L-H}} \quad \text{Eq I-16}$$

Avec :

K_{ads} : Constante d'équilibre d'adsorption.

K_{L-H} : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du polluant.

Ollis [105] est le premier à proposer le modèle pour décrire la vitesse de dégradation de la photocatalyse hétérogène. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses qui sont :

- L'adsorption des polluants organiques à la surface du catalyseur suit le modèle de Langmuir.
- L'adsorption et la désorption sont rapides par rapport aux réactions chimiques.
- Les composés chimiques adsorbés sont les seuls à réagir avec le photocatalyseur.

I.4.6.3 pH de la solution [79]

C'est un facteur qui modifie la valence ou la charge à la surface du catalyseur. Selon la valeur de pH du milieu, le matériau est chargé positivement, négativement ou bien neutre, ce qui affecte les interactions électrostatiques entre le photocatalyseur et les ions des polluants présents dans le milieu aqueux.

I.4.6.4 Effet de la dose du catalyseur [101]

L'augmentation de la masse du catalyseur impacte positivement le processus de dégradation des molécules polluantes jusqu'à une certaine limite. En la dépassant, la solution devient turbide, ce qui induit l'inhibition du processus, en empêchant la pénétration des rayons lumineux.

I.4.6.5 Intensité lumineuse [102]

La performance d'un procédé de dégradation par photocatalyse hétérogène dépend de l'intensité des rayonnements lumineux, qui sont à l'origine de la migration des électrons de la bande de valence jusqu'à la bande de conduction, en les excitant avec une énergie égale ou plus grande à celle de la bande interdite. Une source de rayonnement intense accélère la vitesse de dégradation [106].

Dans la littérature, la vitesse de dégradation est liée aux fluctuations du flux photonique par la relation suivante [93].

$$V = I^n \quad \text{Eq I-17}$$

C'est ainsi que trois domaines sont mis en lumière par différents travaux (Figure I-12) [93,107,108] :

- Intensité de flux lumineux faible : la vitesse de dégradation est proportionnelle à l'intensité du flux photonique, la cinétique de production d'espèces radicalaires est d'ordre 1.
- Intensité de flux élevé : l'existence de plus d'interactions entre les photons et les sites actifs à la surface du semi-conducteur, qui conduisent à une grande production des couples électrons, trous. La vitesse devient proportionnelle à $I^{1/2}$, cette surproduction de paires « e^-/h^+ », augmente la présence de radicaux et favorise le phénomène de recombinaison.
- Intensité de flux plus élevé : dans cette phase, la vitesse est indépendante de l'intensité de flux. La cinétique est d'ordre 0. Cette diminution de la vitesse (de $1/2$ à 0) dépend essentiellement du transfert de matière et des réactions chimiques et non de la photo excitation du catalyseur déjà saturé, car la surproduction d'espèces photo-générées conduit à une grande recombinaison et devient limitante.

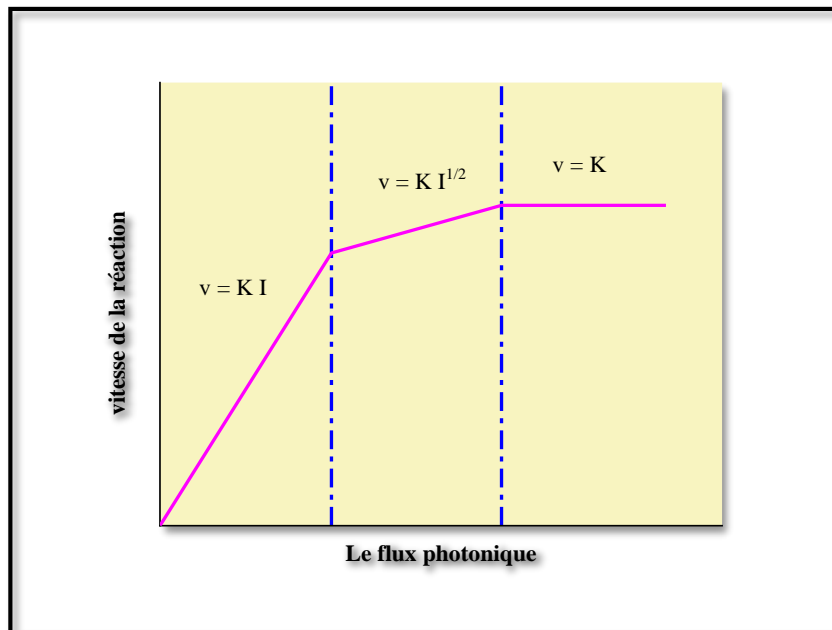


Figure I.12 : Relation entre la vitesse et le flux photonique [105, 106].

En plus des paramètres déjà cités, d'autres facteurs tels que la température, l'oxygène dissous, la présence de groupements accepteurs ou donneurs d'électrons, la forme du réacteur et le volume de la solution peuvent influencer l'élimination des polluants par photocatalyse hétérogène.

I.4.7 Différents avantages de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est une technique qui présente de nombreux avantages, à savoir :

- La dégradation, voire la minéralisation non sélective des polluants ;
- Son faible coût et sa facilité d'application ;
- L'efficacité du procédé à température et à pression ambiante ;
- La possibilité d'utiliser l'énergie solaire comme source d'excitation du photocatalyseur ;
- Le pouvoir de récupérer le catalyseur et de le réutiliser plusieurs fois.
- L'application de photocatalyseur sur des surfaces permet l'utilisation de la photocatalyse hétérogène dans différents domaines, comme le secteur médical pour désinfecter les surfaces.

Chapitre II
**Généralités sur les hydroxydes doubles
lamellaires, les biosorbants et les matériaux
hybrides.**

Chapitre II Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires, les biosorbants et les matériaux hybrides

II.1 Introduction

Les matériaux étudiés dans ce modeste travail sont largement utilisés dans des domaines variés, principalement dans la décontamination des eaux. Le premier type du matériau est connu sous le nom d'argile anionique ou d'hydroxyde doubles lamellaire (HDL). Le second est un matériau hybride obtenu à partir d'un mélange d'un biosorbant et le matériau synthétisé. L'abondance des matériaux HDL est limitée dans la nature, en revanche, leur synthèse est simple et facile. Elle peut être réalisée au laboratoire. Ces matériaux et leurs produits calcinés, appelés oxydes métalliques mixtes (OMM) ont prouvé leur efficacité dans l'élimination de différents polluants solubles (comme les colorants) par échange anionique, adsorption et par la photocatalyse hétérogènes sous différentes sources de rayonnements [109, 110, 111]. Les matériaux biosorbants, sont des adsorbants issus de la valorisation de matériaux biologiques (herbes ou des déchets verts). A l'état brut, ces matériaux sont traités chimiquement et/ou thermiquement. Ils possèdent un bon potentiel dans la rétention des substances colorantes cationiques ou anioniques [112]. Ce chapitre est dédié à une synthèse bibliographique sur les hydroxydes doubles lamellaire (HDL), les biosorbants et les matériaux hybrides synthétisés à partir d'un HDL et d'un biosorbant.

II.2 Hydroxydes doubles lamellaires

Les argiles anioniques font partie de la famille des composés lamellaires [113]. Les matériaux argileux sont connus depuis la nuit des temps [114]. Ils ont toujours été utilisés dans différents secteurs comme la chimie, la construction, la médecine, les cosmétiques et le traitement des eaux [115]. Les hydroxydes doubles lamellaires « HDL » sont des argiles anioniques [116]. Bien que découverte tardivement et que leurs gisements soient rares, elles font l'objet de nombreuses recherches dans différents domaines. Leur facilité de synthèse et leur structure lamellaire leur confère des propriétés intéressantes pour leur utilisation dans la catalyse et la dépollution. Leur biocompatibilité permet leur utilisation dans les domaines médical et pharmaceutique [117].

II.2.1 Historique

C'est le minéralogiste et géologue germano-autrichien **Hochstetter** qui a découvert

l'argile naturelle en 1842, dans le Snarum en Norvège [118,119]. Le terme « Hydrotalcite » (figure II.1) décrit sa couleur naturelle blanche nacré, semblable au talc et sa haute teneur en eau [120]. La phase naturelle est composée de Magnésium et d'Aluminium, elle a une structure qui peut être décrite comme dérivée de la matrice de Brucite $Mg(OH)_2$, avec le remplacement de certains cations Mg^{2+} par des cations Al^{3+} au niveau des feuillets [121].



Figure II.1 Hydrotalcite naturelle blanche[120].

C'est en 1915 à l'université de Florence en Italie que le professeur de minéralogie Manasse a présenté la formule de l'hydrotalcite naturelle $[Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O]$ [122]. Les différentes argiles anioniques naturelles sont représentées dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Principale argile anioniques naturelles [123].

Nom	Composition chimique
Manasséite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$
Meixnétrie	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}](OH)_2 \cdot 4H_2O$
Pyroaurite et Sjögrenite	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$
Stichtite	$[Mg_6Cr_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$
Coalingite	$[Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}]CO_3 \cdot 2H_2O$
Desautelsite	$[Mg_6Mn_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$
Woodwardite	$[Cu_4Al_2(OH)_{12}]SO_4 \cdot 4H_2O$
Reevesite	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$
Takovite	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}]CO_3 \cdot 4H_2O$

En 1942 Gerber et Feitknecht ont effectué la première synthèse en laboratoire [113]. Les premières caractérisations par diffraction à rayons x ont été effectuées par Allmann en 1968 et Taylor en 1969, ce qui a permis de décrire la structure du HDL composée de feuillets et d'espace interfoliaire, comme le montre la figure II.2 [124].

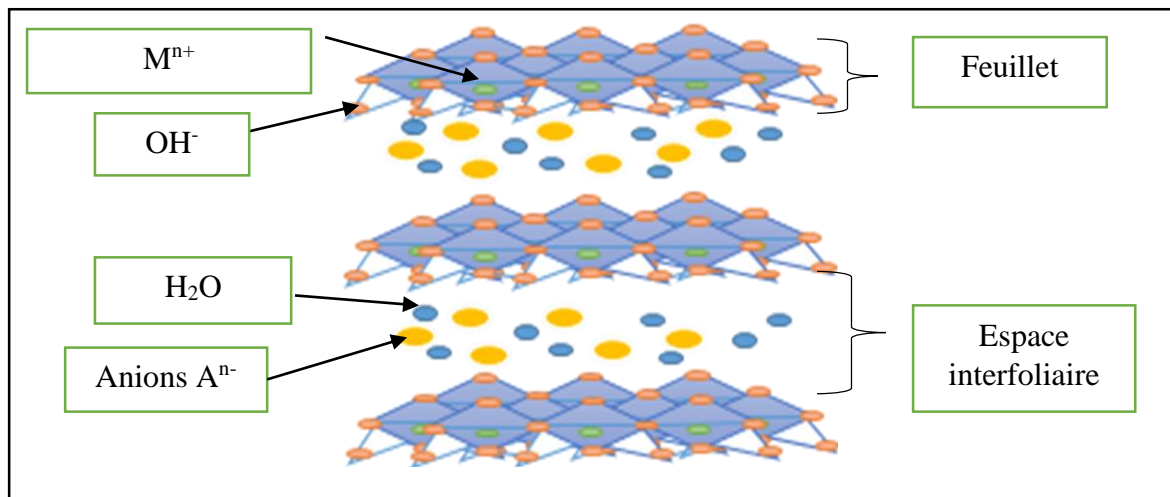


Figure II.2 : Structure idéale d'un HDL [126].

II.2.2 Description de la structure « HDL » [113]

Les HDL ont pour formule $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/n}.yH_2O]$, où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations métalliques divalents et trivalents comme (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , etc.), où chaque cation métallique est lié à OH^- [125]. A^{n-} représente l'espèce anionique interfoliaire assurant la neutralité de la structure, n est la charge d'anion et x est la densité de charge (comprise entre 0,2 et 0,33) proportionnelle au rapport molaire $M^{II}/(M^{II} + M^{III})$, on peut citer comme anions CO_3^{2-} , NO_3^- , OH^- , SO_4^{2-} [126].

L'existence de différentes liaisons entre les entités chimiques du matériau lui confère sa stabilité. On retrouve au niveau des feuillets des liaisons iono-covalentes (fortes), en revanche dans l'espace interfoliaire ce sont des interactions plus faibles de type liaison d'hydrogène et Van der Waals [127].

II.2.3 Méthodes de synthèses des « HDL » [128]

Les hydroxydes doubles lamellaires peuvent être synthétisés facilement avec des méthodes peu coûteuses au laboratoire. Ils sont faciles à adapter à leur future application [129]. Les différents modes de synthèses sont répertoriés dans le tableau II-2.

Tableau II-2 : Principales synthèses des HDL [130,131].

Synthèse	Description	Avantages
Co-précipitation à pH constant	Précipitation simultanée des cations métalliques en ajoutant une solution alcaline.	Facile à appliquer et peu coûteuse.
Co-précipitation à pH variable	Ajout de la solution de cations métallique à une solution alcaline contenant les anions à intercaler.	Synthèse facile et économique.
Hydrothermale	La solution des précurseurs est transférée dans un autoclave à température entre 100 et 200°C.	Améliore la cristallinité et la morphologie du matériau.
Sol-gel	La solution de sels métalliques est dissoute dans un solvant organique puis hydrolysé	Amélioration de la surface spécifique.
Reconstruction	Des oxydes mixtes métalliques issus de la calcination des HDL ($t > 500^{\circ}\text{C}$) sont mis en suspension dans une solution d'anions.	Contrôle des anions intercalés. Procédé réversible.
Echange anionique	Un HDL est mis en suspension dans une solution aqueuse d'anions qui remplaceront les anions d'origine.	Méthode simple à appliquer.

II.2.3.1 Synthèse par co-précipitation à pH constant [132]

C'est le mode de synthèse le plus utilisé et le plus facile à mettre en place. La méthode consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques (divalents et trivalents) par ajout d'une solution basique.

Afin d'améliorer l'état de cristallinité du matériau obtenu dans la phase de précipitation, on procède à un chauffage de la suspension à des températures allant de 65 à 80°C sous une

agitation rigoureuse, pendant un laps de temps allant d'une nuit à une semaine, sous pression atmosphérique [133]. Il existe deux types de co-précipitation :

- **Co-précipitation à forte sursaturation**, consiste en l'ajout rapide ou lent d'une solution alcaline contenant les anions à intercaler à la solution aqueuse des cations métalliques [131].

- **Co-précipitation à faible sursaturation**, le principe est de mélanger lentement la solution cationique et la solution aqueuse contenant les anions à intercaler, avec ajout lent d'une solution alcaline permettant le contrôle du pH. Ce dernier est fixé à une valeur comprise entre 8,5 et 11 en limitant la formation d'impuretés [134].

On peut contrôler la vitesse de précipitation des cations métalliques en ajoutant au mélange de cations métalliques de l'urée qui est une base faible [135]. La précipitation des cations est contrôlée par la décomposition de l'urée, elle augmente avec l'élévation de la température. Les produits de décomposition permettent de tamponner le pH à 9, ce qui est un idéal pour la synthèse des HDL [129].

II.2.4 Modification des HDL

Par leur nature, les HDL sont des matériaux adaptables. Leur composition peut facilement être changée par des méthodes simples à appliquer.

II.2.4.1 Echange anionique [136]

La nature faible des liaisons anioniques de l'espace interlamellaire permet l'intercalation de différents anions. Le précurseur HDL est introduit dans la solution d'anion à intercaler, sous agitation continue durant un laps de temps allant de 24 heures jusqu'à une semaine à température ambiante dans une atmosphère sans CO₂, pour éviter l'intercalation de carbonates. Cet échange dépend de la température, de la dimension, des charges et du type des anions [137].

II.2.4.2 Reconstruction [138]

Cette technique est basée sur la propriété des HDL appelée « effet mémoire ». Lors de cette méthode, le HDL précurseur subit un traitement thermique afin de volatiliser les anions de l'espace interfoliaire. Les oxydes métalliques mixtes « OMM » obtenus sont dispersés dans la solution aqueuse des anions à intercaler. Une fois réhydraté, il reprend la structure d'un HDL.

II.2.4.3 Réempilement « Délamination » [139]

Ce processus permet l'augmentation de la surface spécifique des feuillets lamellaires en obtenant une suspension de colloïdes stables. La méthode repose sur l'insertion d'un surfactant pour affaiblir les forces d'attraction entre feuillets. Le matériau est mis en suspension dans un solvant polaire, après mise sous reflux, il en résulte une suspension colloïdale.

II.2.5 Applications des HDL [140]

Les HDL et leurs composés calcinés ont suscité l'intérêt des chercheurs et des industriels appartenant à différents secteurs. Ces matériaux ont de nombreuses qualités on peut citer, leur facilité de synthèse et son faible coût, leur stabilité chimique et thermique, leur biocompatibilité et bien d'autres. Ces propriétés permettent leur utilisation dans des domaines variés comme c'est illustré dans la figure II.3.

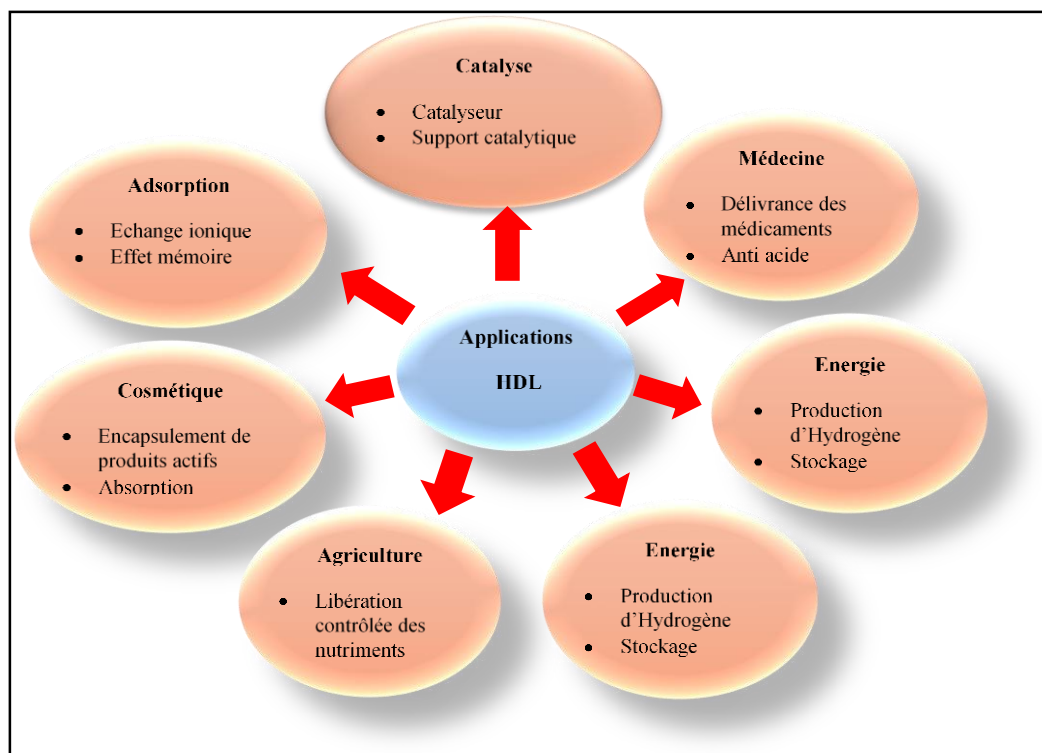


Figure II.3 : Différentes applications des HDL [140].

II.2.6 Application en photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'utilisation d'un semi-conducteur qui est capable d'absorber des photons lumineux en excitant les électrons et produisant des espèces oxydantes déclenchant des réactions oxydatives avec les polluants [141].

Les HDL sont considérés comme d'excellent photocatalyseur dans le domaine des rayons visibles et solaires, grâce à leur bande gap réduite allant de 2,2 à 3,2 e.V [109]. Leur facilité de synthèse et leur moindre coût en font des matériaux très prisés pour la photocatalyse hétérogène (figure II.4)

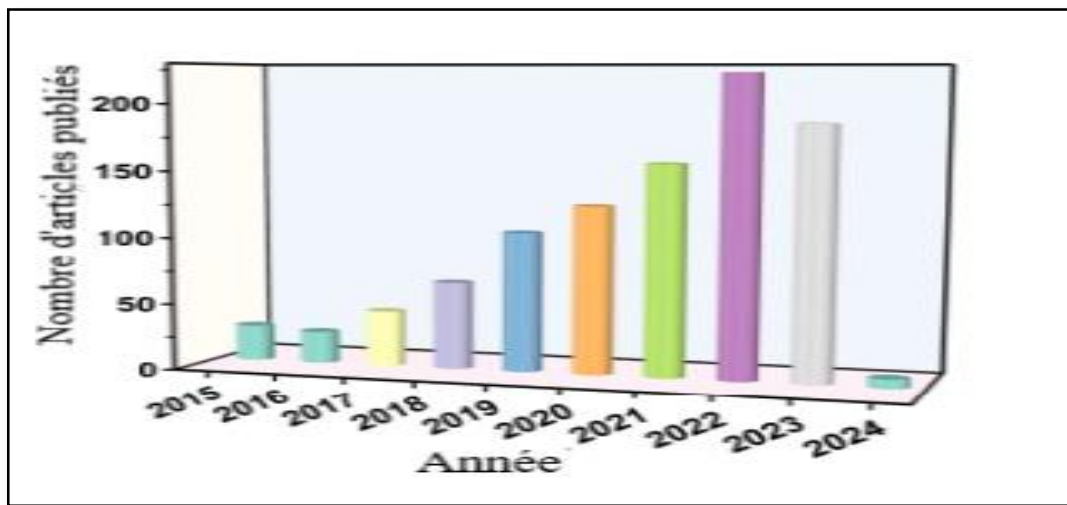


Figure II.4 : Nombre des publications sur la photocatalyse et les HDL (Web of science database) [126].

La propriété photocatalytique des HDL réside dans les caractéristiques de la composition de leurs feuillets.

- Les feuillets de type Brucite (une structure octaédrique composée d'un cation métallique combiné avec six groupes hydroxyles) ayant une abondance de sites basiques, qui permettent leur utilisation comme de petits semi-conducteurs solides basiques hétérogènes [125].
- Les cations métalliques présents dans les feuillets sont uniformément distribués au niveau atomique. Il n'y a pas de séparation entre les cations, et l'un de ces cations possède une activité catalytique [125].

Le tableau II.3 ci-dessous regroupe quelques études utilisant des matériaux HDL comme photocatalyseurs pour l'élimination de différents colorants

Tableau II-3 : Dégradation de colorants en présence d'un HDL par photocatalyse hétérogène.

Matériau	Colorant	Ci	Energie	R%	Référence
Zn/Fe-CO₃-HDL	Violet de méthyle	100 ppm	Visible	99	[142]
Zn/Ti-NO₃-HDL	Rhodamine B	3,0 mg/L	Visible	98	[143]
Ni -Ti HDL	Bleu de méthylène	1 x 10 ⁻⁶ M	Visible	99,8	[144]
Zn-Al HDL	Vert rapide	0,5 mmol/L	UV	98	[145]
Ni/Mg-Fe-Al HDL	Rouge drimaren	0,15 g/L	UV	72	[138]
Zn-Al HDL (film)	Orange acridine	0,001%	UV	85,25	[146]
ZnO/Mg-Al-CO₃ HDL	Rouge acide G	50 mg/L	UV	97	[147]
BiOBr/Co-Ni-NO₃ HDL	Rhodamine B	10 mg/L	UV	100	[148]
Zn/Al-Ti/SB-HDL	Orange de méthyle	50 mg/L	visible	96,9	[149]
Cu-Al LDH	Violet de méthyle 2B	100 mg/L	UV	95	[150]
Ti-Ni-Co- HDL	Rhodamine B	1 x 10 ⁻⁵ M	visible	99,8	[151]
Zn-Ni - HDL	Bleu de méthyle	20 ppm	visible	90,4	[152]
La-Zn-Cr - HDL	Bleu de méthylène	2 mg/L	visible	75	[153]

II.2.7 Oxydes métalliques mixtes « OMM »

Le traitement thermique des HDL (300 – 600°C) donne naissance à des oxydes métalliques mixtes [154]. Ces derniers sont des photocatalyseurs prometteurs. De nombreuses études ont montré leur efficacité dans l'oxydation des polluants organiques (Tableau II-4).

Tableau II-4 : Oxydation de colorants en présence d'un OMM par la photocatalyse hétérogène.

Précurseur	Photocatalyseur (OMM)	Colorant	Ci	Energies	R%	Références
Ni Co Fe-HDL	NCF	Bleu de méthylène	50 mg/L	Visible	96,8	[154]
Ni Zn Al -HDL	Ni Zn Al	Orange G	50 mg/L	Solaire	99	[155]
Zn Co Al-HDL	Zn Co Al-400	Orange II	0,23 mM	UV	97	[156]
ZnO/Co-Ni-Al -HDL	ZnO/MMO/CNI	Rouge acide 14	20 mg/L	visible	96,2	[157]
Zn-Al -HDL	Zn-Al	Rhodamine B	10 mg/L	UV- Solaire	100	[158]
MnO ₄ ⁻ /Ni-Fe/HDL	Ni-Fe-Mn	Bleu de methylene	20 ppm	visible	91,5	[159]
ZnSBCuCr -HDL	ZnSBCuCr-MO	Rhodamine B	4,5 mg/L	visible	91	[160]
Nd - Co-Al -HDL	Nd - Co-Al – OMM	Rouge acide 14	20 mg/L	visible	97,5	[161]
Cu ₂ O/ZnAl -HDL	Cu ₂ O/ZnAl-CLDH	Orange de méthyle	20 mg/L	visible	90,1 8	[162]
Zn-Al-Ce-HDL	Zn-Al-Ce-MMO	Rhodamine B	10 mg/L	Solaire (simulation)	97,8	[163]

II.3 Matériaux hybrides à base d'HDL

Le terme hybride désigne l'alliance de matériaux de nature et de propriétés différentes. Ces dernières années, les HDL ont intéressé de nombreux groupes de recherche pour l'élaboration de matériaux hybrides [164].

Les nanomatériaux hybrides sont utilisés pour améliorer ou modifier les propriétés des éléments qui les composent. Les principales caractéristiques de ces matériaux sont :

- **Multifonctionnalité** [165]: selon les changements apportés aux composants, le matériau peut avoir plusieurs fonctions.
- **Effets synergiques** [166] : il s'agit du résultat produit par les interactions des matériaux de différentes natures et fonctions.
- **Adaptabilité** [164] : en variant la composition du matériau, on peut moduler sa fonction et ses propriétés.

II.3.1 Synthèses des matériaux

Il existe différentes techniques de synthèse pour combiner deux différentes entités en une seule. Ces méthodes suivent deux voies « directes et indirectes »[167], illustrées dans la figure II.5.

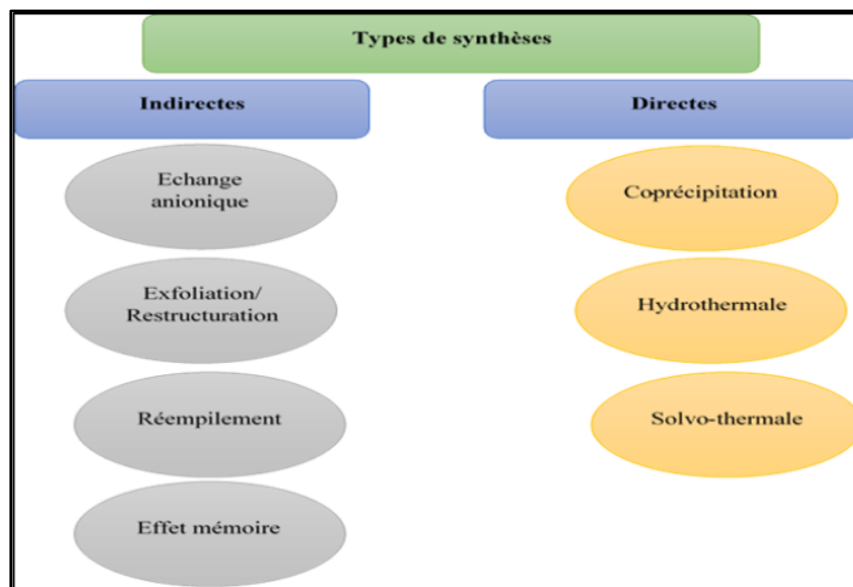


Figure II.5 : Différentes synthèses des matériaux hybrides [167].

Il y a des variantes de ces différentes méthodes en agitant les précurseurs sous ultrason, ou en utilisant l'urée comme base retardataire [168].

II.3.2 Différentes Applications

Les HDL combinés à des composés organiques ont suscité l'intérêt pour leur efficacité comme catalyseurs, photocatalyseurs, adsorbants et dans le stockage d'énergie. De nombreuses études font état de matériaux composites formés de HDL et de nano carbone [169] ou de charbon actif [170]. On trouve aussi dans la littérature l'association des HDL avec des biochars [171]. On peut citer comme exemple :

- **Graphène/HDL** : Actuellement, ces matériaux sont testés comme catalyseurs, supercondensateurs, matériaux ignifuges, photocatalyseurs et adsorbants [168].
- **HDL/CNT (carbone nanotube)** : Ces derniers ont des propriétés mécaniques et d'absorption d'énergie exceptionnelle. Ils devraient avoir des applications dans le renforcement des polymères, la production et le stockage d'énergie et l'électrochimie [172].
- **Biochar/HDL** : En améliorant les propriétés de l'un des composants du matériau on obtient des adsorbants performants [173], et d'excellents photocatalyseurs [174].

Dans ce travail, un matériau hybride obtenu par un mélange entre HDL et biosorbant modifié.

II.4 Biosorbants

Ce sont des matériaux biologiques naturels ou modifiés [175]. Les biosorbants sont aptes à adsorber différents polluants organiques ou inorganiques dans différents milieux [176]. Leur faible coût, leur durabilité et leur efficacité en font une option intéressante dans le traitement des eaux polluées [177]. Ils peuvent avoir différentes origines biologiques telles que :

- **Déchets agricoles et agro-industriels** [178, 179] : à cause de leur abondance et de leur faible coût, des matériaux comme les épis de maïs et la bagasse de canne sont utilisés comme biosorbants. Ils peuvent être modifiés pour augmenter leur capacité d'adsorption.
- **Biomasse microbienne** [177] : les bactéries, les champignons ont des parois cellulaires qui contiennent des groupes fonctionnels. Ces groupements permettent une efficacité d'adsorption. Ce type de biosorbant peut être modifié génétiquement pour accroître leur capacité de biosorption.

- **Biopolymères et polymères naturels** [180]: ces matériaux sont efficaces dans le procédé d'adsorption, comme le chitosane, issu des carapaces des crustacés.
- **Biochar** [181]: produit à partir de la pyrolyse des déchets agricoles et les copeaux suivi d'une activation (physique ou chimique). Il est particulièrement efficace pour éliminer les polluants des eaux usées.

II.4.1 Méthodes de modification des biosorbants

Il existe des méthodes variées pour modifier les biosorbants. Ces techniques sont répertoriées dans le tableau II-5.

Tableau II-5 : Différentes méthodes de préparation des biosorbants.

Méthodes	Description	Avantage	Désavantage	Réf
Préparation directe	La biomasse naturelle est utilisée telle quelle après lavage, séchage et broyage.	Economique et respectueuse de l'environnement.	Performance limitée du biosorbant.	[182]
Traitement chimique	La modification peut être avec un agent chimique (acide, alcalin) ou un groupe fonctionnel.	Améliore le nombre des sites actifs.	Coût élevé.	[183, 184]
Traitement biologique	Modification de la biomasse par des micro-organismes.	Amélioration des performances du biosorbant.	Nécessite des conditions pour la culture des micro-organismes.	[185]
Méthode composite	Un alliage entre deux biomasses différentes, ou bien combiné biomasse à un matériau inorganique.	Un matériau polyvalent qui bénéficie de la synergie de ces différents composés.	Coût élevé.	[186]

II.4.2 Différentes applications des biosorbants

Les biosorbants ont la faculté de pouvoir séquestrer divers composés chimiques. Cette qualité permet leur utilisation dans des domaines variés comme :

- **Récupération des métaux précieux** [187] : ces biosorbants sont synthétisés spécialement pour récupérer des minerais comme l'or, l'argent ou le platine.
- **Purification de l'air** [180] : les biosorbants sont des capteurs des composés organiques volatiles et de divers polluants atmosphériques.
- **Traitement des eaux usées** [188, 189] : ces eaux chargées de composées toxiques comme les colorants ou les métaux lourds peuvent être assainies par les biosorbants. Dans la littérature, on trouve de nombreux travaux sur l'utilisation des biosorbants dans l'élimination des colorants, comme le montre le tableau II-6 ci-dessous.

Tableau II-6 : Elimination de colorants par différents biosorbants.

Source de la biomasse	Modification	Colorant	Ci (mg/L)	R%	Références
Gousse de caroube	Acide ortho-phosphorique H ₃ PO ₄ .	Rhodamine b	1000	95	[190]
Peau d'avocat	Acide ortho-phosphorique H ₃ PO ₄ .	Jaune basique 28	100	98	[191]
Peau de citron	KOH	Vert de malachite	50	94,68	[192]
Herbe marine (Posidonia oceanica)	Non modifié	Bleu de méthylène	50	-	[193]
Couronne d'ananas	KOH et magnétite (Fe ₃ O ₄)	Violet de méthyle	20	>97	[194]
Cône de pin	Solution NaOH	Vert de malachite	-	80	[195]
Feuilles mortes de chêne	Non modifié	Cristal violet	50	-	[193]
Ecorce de ficus	H ₂ SO ₄	Bleu de méthylène	50	85	[196]

Référence

- [1] Houghton J. Global warming. *Reports Prog Phys* 2005; 68: 1343.
- [2] Cook BI, Smerdon JE, Seager R, et al. Global warming and 21st century drying. *Clim Dyn* 2014; 43: 2607–2627.
- [3] Res C, Trenberth KE. Changes in precipitation with climate change. 2011; 47: 123–138.
- [4] Berbel J, Esteban E. Droughts as a catalyst for water policy change. Analysis of Spain, Australia (MDB), and California. *Glob Environ Chang* 2019; 58: 101969.
- [5] Shatat M, Riffat SB. Water desalination technologies utilizing conventional and renewable energy sources. *Int J Low-Carbon Technol* 2014; 9: 1–19.
- [6] Salomon J-N. Le dessalement de l'eau de mer est-il une voie d'avenir? *GOT - Geogr Spat Plan J* 2012; 237–262.
- [7] Ressources renouvelables d'eau douce intérieures, total (milliards de mètres cubes) | Data, https://donnees.banquemondiale.org/indicateur/ER.H2O.INTR.K3?most_recent_value_desc=true (accessed 4 August 2024).
- [8] Singh S. Chapter 3 - Water pollution in rural areas: Primary sources and associated health issues. In: Madhav S, Srivastav AL, Chibueze Izah S, et al. (eds). Elsevier, pp. 29–44.
- [9] Thanigaivel S, Vinayagam S, Gnanasekaran L, et al. Environmental fate of aquatic pollutants and their mitigation by phycoremediation for the clean and sustainable environment: A review. *Environ Res* 2024; 240: 117460.
- [10] Sarwat Jahan, Singh A. Causes and Impact of Industrial Effluents on Receiving Water Bodies: A Review. *Malaysian J Sci Adv Technol* 2023; 3: 111–121.
- [11] Calaf GM, Ponce-Cusi R, Aguayo F, et al. Endocrine disruptors from the environment affecting breast cancer (Review). *Oncol Lett* 2020; 20: 19–32.
- [12] Lellis B, Fávaro-Polonio CZ, Pamphile JA, et al. Effects of textile dyes on health and the environment and bioremediation potential of living organisms. *Biotechnol Res Innov* 2019; 3: 275–290.
- [13] Sonu K, Sogani M, Syed Z, et al. Enhanced Decolorization and Treatment of Textile Dye Wastewater Through Adsorption on Acid Modified Corn cob Derived Biochar. 2020; 12287–12297.
- [14] Haque AN, Sultana N, Sayem AS, et al. Sustainable Adsorbents from Plant-Derived Agricultural Wastes for Anionic Dye Removal: A Review. *Sustainability*; 14. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/su141711098.
- [15] Chowdhury MF, Khandaker S, Sarker F, et al. Current treatment technologies and mechanisms for removal of indigo carmine dyes from wastewater: A review. *J Mol Liq* 2020; 318: 114061.
- [16] Patil R, Zahid M, Govindwar S, et al. Chapter 8 - Constructed wetland: a promising technology for the treatment of hazardous textile dyes and effluent. In: Shah M,

- Rodriguez-Couto S, Biswas JBT-D in WTR and P (eds). Elsevier, pp. 173–198.
- [17] Cardon D. *Le Monde des Teintures Naturelles*. 2014.
- [18] Ferreira ESB, Hulme AN, McNab H, et al. The natural constituents of historical textile dyes. *Chem Soc Rev* 2004; 33: 329–336.
- [19] Holme I. Sir William Henry Perkin: A review of his life, work and legacy. *Color Technol* 2006; 122: 235–251.
- [20] Murmann JP, Homburg E. Comparing evolutionary dynamics across different national settings: The case of the synthetic dye industry, 1857-1914. *J Evol Econ* 2001; 11: 177–205.
- [21] Brunello FTA-TT-. The art of dyeing in the history of mankind. Epub ahead of print 1973. DOI: LK - <https://worldcat.org/title/643585145>.
- [22] Barnett JC. Synthetic organic dyes , 1856 – 1901 : an introductory literature review of their use and related issues in textile conservation.
- [23] Bafana A, Devi SS, Chakrabarti T. Azo dyes: Past, present and the future. *Environ Rev* 2011; 19: 350–370.
- [24] Jamee R, Siddique R. Biodegradation of Synthetic Dyes of Textile Effluent by Microorganisms : An Environmentally and Economically Sustainable Approach. 2019; 9: 114–118.
- [25] Al-Tohamy R, Ali SS, Li F, et al. A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety. *Ecotoxicol Environ Saf* 2022; 231: 113160.
- [26] Jacquemin D, Perpe EA, Adamo C, et al. Accurate Simulation of Optical Properties in Dyes.
- [27] Hunt RWG. The Colour Science of Dyes and Pigments. *Opt Acta Int J Opt* 1986; 33: 949–950.
- [28] Pereira L, Alves M. Dyes—Environmental Impact and Remediation. In: *Environmental Protection Strategies for Sustainable Development*. 2012, pp. 111–162.
- [29] Kumar A, Dixit U, Singh K, et al. Structure and Properties of Dyes and Pigments. In: Papadakis R (ed). Rijeka: IntechOpen, p. Ch. 8.
- [30] Supekar M V, Nithyamol PM, Babu A, et al. Analysis of different chemical dyes on fabrics based on their dyeing properties. *Int J Dev Res* 2014; 4: 1779–1782.
- [31] Supekar M V, Babu A. development research Full Length Research Article Analysis of different chemical dyes on fabrics based on their dyeing properties. 2014; 4: 1779–1782.
- [32] Burkinshaw SM. *Physico-chemical aspects of textile coloration*. John Wiley & Sons, 2016.
- [33] Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, et al. Dyes and Pigments: Their Structure and

- Properties BT - Dyes and Pigments. In: Gürses A, Açıkyıldız M, Güneş K, et al. (eds). Cham: Springer International Publishing, pp. 13–29.
- [34] Hammami S. *A study on textile dye degradation by advanced oxidation processes. Application to the depollution of industrial effluents*. Université de Marne la Vallée, <https://theses.hal.science/tel-00740155> (2008).
- [35] Basutkar MR. Review-A History and Introduction of synthetic dye and their usage. *Print) Int J Life Sci Res* 2019; 7: 396–406.
- [36] Katheresan V, Kansedo J, Lau SY. Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review. *J Environ Chem Eng* 2018; 6: 4676–4697.
- [37] Benkhaya S, M'rabet S, El Harfi A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon*; 6. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.heliyon.2020.e03271.
- [38] Li H hong, Wang Y tao, Wang Y, et al. Bacterial degradation of anthraquinone dyes. *J Zhejiang Univ Sci B* 2019; 20: 528–540.
- [39] Azmi W, Sani RK, Banerjee UC. Biodegradation of triphenylmethane dyes. 1998; 0229: 185–191.
- [40] Mansour H Ben, Boughzala U, Dridi D, et al. Textiles dyes as a source of wastewater contamination: Screening of the toxicity and treatment methods. *Rev des Sci l'Eau* 2011; 24: 209–238.
- [41] Shu HY, Chang MC. Decolorization and mineralization of a phthalocyanine dye C.I. Direct Blue 199 using UV/H₂O₂ process. *J Hazard Mater* 2005; 125: 96–101.
- [42] Berradi M, Hsissou R, Khudhair M, et al. Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs. *Heliyon*; 5. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02711.
- [43] Benkhaya S, M' rabet S, El Harfi A. A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes. *Inorg Chem Commun* 2020; 115: 107891.
- [44] Tamburini D, Sabatini F, Berbers S, et al. An Introduction and Recent Advances in the Analytical Study of Early Synthetic Dyes and Organic Pigments in Cultural Heritage. *Heritage* 2024; 7: 1969–2010.
- [45] Samchetshabam G, Hussan Ajmal, Choudhury. T. G. Impact of textile dyes waste on aquatic environments and its treatment. *Environ. Ecol*, 35(3C), pp.2349-2353. *Environ Ecol* 2017; 35: 2349-2353.
- [46] Slama H Ben, Bouket AC, Pourhassan Z, et al. Diversity of synthetic dyes from textile industries, discharge impacts and treatment methods. *Appl Sci*; 11. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.3390/app11146255.
- [47] Sakib AAM, Masum SM, Hoinkis J, et al. Synthesis of cuo/zno nanocomposites and their application in photodegradation of toxic textile dye. *J Compos Sci*; 3. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.3390/jcs3030091.

- [48] Rovira J, Domingo JL. Human health risks due to exposure to inorganic and organic chemicals from textiles: A review. *Environ Res* 2019; 168: 62–69.
- [49] Yaseen DA, Scholz M. Shallow pond systems planted with *Lemna minor* treating azo dyes. *Ecol Eng* 2016; 94: 295–305.
- [50] Castro TA, Leite BS, Assunção LS, et al. Red tomato products as an alternative to reduce synthetic dyes in the food industry: A review. *Molecules* 2021; 26: 1–24.
- [51] Pérez-ibarbia L, Majdanski T, Schubert S, et al. European Journal of Pharmaceutical Sciences Safety and regulatory review of dyes commonly used as excipients in pharmaceutical and nutraceutical applications. *PHASCI* 2016; 93: 264–273.
- [52] Décret exécutif n° 06-141 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels. | FAOLEX, <https://www.fao.org/faolex/results/details/fr/c/LEX-FAOC064225/> (accessed 1 September 2024).
- [53] Islam A, Teo SH, Taufiq-Yap YH, et al. Step towards the sustainable toxic dyes and heavy metals removal and recycling from aqueous solution- A comprehensive review. *Resour Conserv Recycl* 2021; 175: 105849.
- [54] ETAD - Working together for safer colorants, <https://etad.com/> (accessed 13 September 2024).
- [55] Robinson T, McMullan G, Marchant R, et al. Remediation of dyes in textile effluent: A critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour Technol* 2001; 77: 247–255.
- [56] Samsami S, Mohamadizani M, Sarrafzadeh M, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries : Overview and perspectives. 2020; 143: 138–163.
- [57] Adisurya G, Sakai H. Chemosphere Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal. *Chemosphere* 2022; 291: 132906.
- [58] Khandaker S, Toyohara Y, Kamida S, et al. Adsorptive removal of cesium from aqueous solution using oxidized bamboo charcoal. *Water Resour Ind* 2018; 19: 35–46.
- [59] Dąbrowski A. Adsorption — from theory to practice. *Adv Colloid Interface Sci* 2001; 93: 135–224.
- [60] Ali I, Gupta VK. Advances in water treatment by adsorption technology. *Nat Protoc* 2006; 1: 2661–2667.
- [61] Isah M, Afagwu C, Adjei S, et al. A review on polymer, gas, surfactant and nanoparticle adsorption modeling in porous media. *Oil Gas Sci Technol - Rev I IFP* 2020; 75: 21.
- [62] Patel H, Vashi RT. Feasibility of Naturally Prepared Adsorbent. 2015, pp. 73–110.
- [63] Karimi S, Tavakkoli Yarak M, Karri RR. A comprehensive review of the adsorption mechanisms and factors influencing the adsorption process from the perspective of bioethanol dehydration. *Renew Sustain Energy Rev* 2019; 107: 535–553.

- [64] Giles CH, Smith D, Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical. *J Colloid Interface Sci* 1974; 47: 755–765.
- [65] Al-Fiydh MN, Najm HF, Karam FF, et al. Thermodynamics, kinetic study and equilibrium isotherm analysis of cationic dye adsorption by ternary composite. *Results Chem* 2024; 10: 101680.
- [66] Goswami R, Kumar Dey A. Synthesis and application of treated activated carbon for cationic dye removal from modelled aqueous solution. *Arab J Chem* 2022; 15: 104290.
- [67] Wong S, Tumari HH, Ngadi N, et al. Adsorption of anionic dyes on spent tea leaves modified with polyethyleneimine (PEI-STL). *J Clean Prod* 2019; 206: 394–406.
- [68] Amina A, Viseras C, Sánchez-Polo M. Kinetic adsorption studies of methylene blue and crystal violet dyes removal in single and competitive systems using lemon peels/activated carbon/alginate composite. *React Kinet Mech Catal*; 138. Epub ahead of print 23 October 2024. DOI: 10.1007/s11144-024-02736-5.
- [69] Sharma A, Shivanna JM, Alodhayb AN, et al. Efficient cationic dye removal from water through *Arachis hypogaea* skin-derived carbon nanospheres: a rapid and sustainable approach. *Nanoscale Adv* 2024; 6: 3199–3210.
- [70] Bhatnagar A, Kumar E, Minocha AK, et al. Removal of anionic dyes from water using citrus limonum (lemon) peel: Equilibrium studies and kinetic modeling. *Sep Sci Technol* 2009; 44: 316–334.
- [71] Al-Harby NF, Albahly EF, Mohamed NA. Kinetics , Isotherm and Thermodynamic Studies for Efficient Adsorption of Congo Red Dye from Aqueous Solution onto. *Polymers (Basel)* 2021; 13: 4446.
- [72] Roshan Deen G, Tan YL, Yalini MR, et al. Synthesis, Swelling Characteristics, and Dye Adsorption Mechanism of a New Stimuli-Responsive Cationic Hydrogel. *Eur J Adv Chem Res* 2022; 3: 12–24.
- [73] Wang LG, Yan GB. Adsorptive removal of direct yellow 161 dye from aqueous solution using bamboo charcoals activated with different chemicals. *Desalination* 2011; 274: 81–90.
- [74] Kavcı E. Adsorption of direct red 243 dye onto clay: Kinetic study and isotherm analysis. *Desalin Water Treat* 2021; 212: 452–461.
- [75] Amin MT, Alazba AA, Shafiq M. Successful Application of *Eucalyptus Camdulensis* Biochar in the Batch Adsorption of Crystal Violet and Methylene Blue Dyes from Aqueous Solution.
- [76] Deng Y, Zhao R. Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment. *Curr Pollut Reports* 2015; 1: 167–176.
- [77] Saeed M, Muneer M, Haq A ul, et al. Photocatalysis: an effective tool for photodegradation of dyes—a review. *Environ Sci Pollut Res* 2022; 29: 293–311.
- [78] Zaviska F, Drogui P, Mercier G, et al. Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants

- réfractaires. *Rev des Sci l'eau* 2009; 22: 535.
- [79] Saravanan A, Deivayanai VC, Kumar PS, et al. A detailed review on advanced oxidation process in treatment of wastewater: Mechanism, challenges and future outlook. *Chemosphere* 2022; 308: 136524.
- [80] Ansari M, Moussavi G, Samoili S, et al. An Exploration of the Four-Decade-Long History of Photocatalytic Water Treatment: Analysis of Key Advancements, Underlying Relationships, and Failures along the Way. *Sol RRL*; 8. Epub ahead of print 2024. DOI: 10.1002/solr.202300776.
- [81] Herrmann JM, Guillard C, Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *Catal Today* 1993; 17: 7–20.
- [82] Serpone N, Emeline A V., Horikoshi S, et al. On the genesis of heterogeneous photocatalysis: A brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s. *Photochem Photobiol Sci* 2012; 11: 1121–1150.
- [83] Guillard C, Robert D. Fifty Years of Research in Environmental Photocatalysis: Scientific Advances, Discoveries, and New Perspectives. *Catalysts* 2024; 14: 2–7.
- [84] Coronado JM. A Historical Introduction to Photocatalysis BT - Design of Advanced Photocatalytic Materials for Energy and Environmental Applications. In: Coronado JM, Fresno F, Hernández-Alonso MD, et al. (eds). London: Springer London, pp. 1–4.
- [85] Shen R, Xie J, Xiang Q, et al. Ni-based photocatalytic H₂-production cocatalysts. *Chinese J Catal* 2019; 40: 240–288.
- [86] Frederichi D, Scaliante MHNO, Bergamasco R. Structured photocatalytic systems: photocatalytic coatings on low-cost structures for treatment of water contaminated with micropollutants—a short review. *Environ Sci Pollut Res* 2021; 28: 23610–23633.
- [87] Mueses MA, Colina-Márquez J, Machuca-Martínez F, et al. Recent advances on modeling of solar heterogeneous photocatalytic reactors applied for degradation of pharmaceuticals and emerging organic contaminants in water. *Curr Opin Green Sustain Chem* 2021; 30: 100486.
- [88] Zhu D, Zhou Q. Environmental Nanotechnology , Monitoring & Management Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment : A review. *Environ Nanotechnology, Monit Manag* 2019; 12: 100255.
- [89] Anwer H, Mahmood A, Lee J, et al. Photocatalysts for degradation of dyes in industrial effluents : Opportunities and challenges. 2019; 12: 955–972.
- [90] Kumari H, Suman S, Ranga R, et al. *A Review on Photocatalysis Used For Wastewater Treatment : Dye Degradation*. Springer International Publishing. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1007/s11270-023-06359-9.
- [91] Olusakin P, Kadhom M, Khan I, et al. Green chemical engineering advancements in adsorption and photodegradation technologies for rhodamine B dye wastewater treatment : fundamentals , applications , and future directions. *Green Chem Eng*. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.1016/j.gce.2023.12.004.

- [92] Ibhaddon AO, Fitzpatrick P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. 2013; 189–218.
- [93] Rosset A. *Synthesis and characterization of catalytic nanoparticles for solar photocatalysis applications*. Université de Perpignan, <https://theses.hal.science/> (2017).
- [94] Li Y, Liu F-T, Chang Y, et al. High efficient photocatalytic activity from nanostructuralized photonic crystal-like p-n coaxial hetero-junction film photocatalyst of Cu₃SnS₄/TiO₂ nanotube arrays. *Appl Surf Sci* 2017; 426: 770–780.
- [95] Ighnih H, Haounati R, Eshaghi Malekshah R, et al. Sunlight driven photocatalytic degradation of RhB dye using composite of bismuth oxy-bromide kaolinite BiOBr@Kaol: Experimental and molecular dynamic simulation studies. *J Photochem Photobiol A Chem* 2023; 445: 115071.
- [96] Repo E, Rengaraj S, Pulkka S, et al. Photocatalytic degradation of dyes by CdS microspheres under near UV and blue LED radiation. *Sep Purif Technol* 2013; 120: 206–214.
- [97] Peng Y, Yu P-P, Zhou H-Y, et al. Synthesis of BiOI/Bi₄O₅I₂/Bi₂O₂CO₃ p-n-p heterojunctions with superior photocatalytic activities. *New J Chem* 2015; 39: 8321–8328.
- [98] Rajendrachari S, Taslimi P, Cahit A. Photocatalytic degradation of rhodamine B (rhB) dye in waste water and enzymatic inhibition study using cauliflower shaped ZnO nanoparticles synthesized by a novel One-pot green synthesis method. *Arab J Chem* 2021; 14: 103180.
- [99] Saeed M, Pecho RD, Panchal S, et al. Synthesis of Ag-OMS catalyst for sunlight-assisted photodegradation of crystal violet dye. *Water*; 15. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.3390/w15132480.
- [100] Mokhtar M, Ahmed SA, Khairou KS. Applied catalysisB : environmental unprecedented high photocatalytic activity of nanocrystalline WO₃ / NiWO₄ hetero-junction towards dye degradation : Effect of template and synthesis conditions. *Applied Catal B, Environ* 2014; 150–151: 63–73.
- [101] Khan S, Noor T, Iqbal N, et al. Photocatalytic Dye Degradation from Textile Wastewater: A Review. *ACS Omega* 2024; 9: 21751–21767.
- [102] Ahmed S, Rasul MG, Brown R, et al. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J Environ Manage* 2011; 92: 311–330.
- [103] Khuzwayo Z, Chirwa EMN. Modelling and simulation of photocatalytic oxidation mechanism of chlorohalogenated substituted phenols in batch systems: Langmuir–Hinshelwood approach. *J Hazard Mater* 2015; 300: 459–466.
- [104] Benyamina I, Manseri K, Mansour M, Benalioua B, Bentouami A, Boury B. New Bi₂O₃-ZnO composite deposited on glass wool. Effect of the synthesis method on photocatalytic efficiency under visible light. *Appl Surf Sci* [Internet]. 2019;483(March):859–69. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.03.310>

- [105] Ollis DF, Hsiao C-Y, Budiman L, et al. Heterogeneous photoassisted catalysis: Conversions of perchloroethylene, dichloroethane, chloroacetic acids, and chlorobenzenes. *J Catal* 1984; 88: 89–96.
- [106] Groeneveld I, Kanelli M, Ariese F, et al. Parameters that affect the photodegradation of dyes and pigments in solution and on substrate – An overview. *Dye Pigment* 2023; 210: 110999.
- [107] Rodríguez SM, y Tecnológicas M. *Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water*. Ciemat Madrid, 1999.
- [108] Herrmann J-M. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *Catal Today* 1995; 24: 157–164.
- [109] Zhang G, Zhang X, Meng Y, et al. Layered double hydroxides-based photocatalysts and visible-light driven photodegradation of organic pollutants: A review. *Chem Eng J* 2020; 392: 123684.
- [110] Xu M, Qian M, Pan G, et al. Photocatalytic Activity of La-Containing Mixed- Metal Oxides Derived from Layered Double Hydroxides to Degrade Methylene Blue in the Presence of H₂O₂. *Clays Clay Miner* 2019; 67: 253–264.
- [111] Prasad C, Tang H, Liu QQ, et al. An overview of semiconductors/layered double hydroxides composites: Properties, synthesis, photocatalytic and photoelectrochemical applications. *J Mol Liq* 2019; 289: 111114.
- [112] Karić N, Maia AS, Teodorović A, et al. Bio-waste valorisation: Agricultural wastes as biosorbents for removal of (in)organic pollutants in wastewater treatment. *Chem Eng J Adv* 2022; 9: 100239.
- [113] Newman SP, Jones W. Synthesis, characterization and applications of layered double hydroxides containing organic guests. *New J Chem* 1998; 22: 105–115.
- [114] Vaccari A. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal Today* 1998; 41: 53–71.
- [115] Moraes JDD, Bertolino SRA, Cuffini SL, et al. Clay minerals: Properties and applications to dermocosmetic products and perspectives of natural raw materials for therapeutic purposes—A review. *Int J Pharm* 2017; 534: 213–219.
- [116] Zhang Y, Xu H, Lu S. Preparation and application of layered double hydroxide nanosheets. *RSC Adv* 2021; 11: 24254–24281.
- [117] Prestopino G, Arrabito G. Layered double hydroxides. *Crystals* 2020; 10: 1–3.
- [118] Mittal J. Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review. *J Environ Manage* 2021; 295: 113017.
- [119] Hochstetter C. Untersuchung über die Zusammensetzung einiger Mineralien. *J für Prakt Chemie* 1842; 27: 375–378.
- [120] Hydrotalcite Mineral Data, <https://webmineral.com/data/Hydrotalcite.shtml> (accessed



27 December 2024).

- [121] Chubar N, Gilmour R, Gerda V, et al. Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Adv Colloid Interface Sci* 2017; 245: 62–80.
- [122] Boumeriame H, Da Silva ES, Cherevan AS, et al. Layered double hydroxide (LDH)-based materials: A mini-review on strategies to improve the performance for photocatalytic water splitting. *J Energy Chem* 2022; 64: 406–431.
- [123] Cavani F, Trifirò F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. *Catal Today* 1991; 11: 173–301.
- [124] Mishra G, Dash B, Pandey S. Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *Appl Clay Sci* 2018; 153: 172–186.
- [125] Fan G, Li F, Evans DG, et al. Catalytic applications of layered double hydroxides: Recent advances and perspectives. *Chem Soc Rev* 2014; 43: 7040–7066.
- [126] Luo L, Hou C, Wang L, et al. Layered Double Hydroxide-Based Photocatalysts for the Removal of Emerging Contaminants: Progress in Past Ten Years. *Catalysts*; 14. Epub ahead of print 2024. DOI: 10.3390/catal14040252.
- [127] Touati S. *Elaboration of LDH aerogel and alginate based nanocomposites*. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, <https://theses.hal.science/tel-00975932> (2013).
- [128] Mohapatra L, Parida K. A review on the recent progress, challenges and perspective of layered double hydroxides as promising photocatalysts. *J Mater Chem A* 2016; 4: 10744–10766.
- [129] Trujillano R, Labajos FM, Rives V. Hydrotalcites, a rapid survey on the very recent synthesis and applications procedures. *Appl Clay Sci* 2023; 238: 106927.
- [130] Di Bitetto A. Structural and dynamic study of layered double hydroxides : from carbonated material to organo-mineral hybrids. Université de Lorraine, <https://theses.hal.science/tel-01806127> (2017).
- [131] Mendil R, Nasrallah N. Zn-Fe Layered Double Hydroxides Synthesized by Three (03) Methods of Coprecipitation : Application to the Removal of Cochineal Red Dye from Aqueous Solution. *Fibers Polym* 2021; 22: 3358–3367.
- [132] Jijoe PS, Yashas SR, Shivaraju HP. Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. *Environ Chem Lett* 2021; 19: 2643–2661.
- [133] Aisawa S, Takahashi S, Ogasawara W, et al. Direct Intercalation of Amino Acids into Layered Double Hydroxides by Coprecipitation. *J Solid State Chem* 2001; 162: 52–62.
- [134] Bouebdellah M. Study of layered double hydroxides matrices obtained by epoxy route. Université Clermont Auvergne, <https://theses.hal.science/tel-04165416> (2022).
- [135] Djebbi M. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie : évaluation des applications médicales et environnementales. 2017.

- [136] Palin L, Milanesio M, van Beek W, et al. Understanding the Ion Exchange Process in LDH Nanomaterials by Fast In Situ XRPD and PCA-Assisted Kinetic Analysis. *J Nanomater* 2019; 2019: 4612493.
- [137] Zhai M, Zhao J, Wang D, et al. Layered double hydroxides (LDHs) modified cement-based materials: A systematic review. *Nanotechnol Rev* 2022; 11: 2857–2874.
- [138] Carja G, Husanu E, Gherasim C, et al. Layered double hydroxides reconstructed in NiSO₄ aqueous solution as highly efficient photocatalysts for degrading two industrial dyes. *Appl Catal B Environ* 2011; 107: 253–259.
- [139] Ali Khan A, Tahir M, Khan N. LDH-based nanomaterials for photocatalytic applications: A comprehensive review on the role of bi/trivalent cations, anions, morphology, defect engineering, memory effect, and heterojunction formation. *J Energy Chem* 2023; 84: 242–276.
- [140] Ameena Shirin VK, Sankar R, Johnson AP, et al. Advanced drug delivery applications of layered double hydroxide. *J Control Release* 2021; 330: 398–426.
- [141] Bian X, Zhang S, Zhao Y, et al. Layered double hydroxide-based photocatalytic materials toward renewable solar fuels production. *InfoMat* 2021; 3: 719–738.
- [142] Parida KM, Mohapatra L. Carbonate intercalated Zn/Fe layered double hydroxide: A novel photocatalyst for the enhanced photo degradation of azo dyes. *Chem Eng J* 2012; 179: 131–139.
- [143] Xia S-J, Liu F-X, Ni Z-M, et al. Layered double hydroxides as efficient photocatalysts for visible-light degradation of rhodamine B. *J Colloid Interface Sci* 2013; 405: 195–200.
- [144] Roy Chowdhury P, Bhattacharyya KG. Retracted Article: Ni/Ti layered double hydroxide: synthesis, characterization and application as a photocatalyst for visible light degradation of aqueous methylene blue. *Dalt Trans* 2015; 44: 6809–6824.
- [145] Morimoto K, Tamura K, Iyi N, et al. Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides. *J Phys Chem Solids - J PHYS CHEM SOLIDS* 2011; 72: 1037–1045.
- [146] Kun R, Balázs M, Dékány I. Photooxidation of organic dye molecules on TiO₂ and zinc–aluminum layered double hydroxide ultrathin multilayers. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2005; 265: 155–162.
- [147] Yuan S, Li Y, Zhang Q, et al. ZnO/Mg–Al layered double hydroxides as strongly adsorptive photocatalysts. *Res Chem Intermed* 2009; 35: 685–692.
- [148] Ao Y, Wang D, Wang P, et al. A BiOBr/Co–Ni layered double hydroxide nanocomposite with excellent adsorption and photocatalytic properties. *RSC Adv* 2015; 5: 54613–54621.
- [149] Xia S-J, Liu F-X, Ni Z-M, et al. Ti-based layered double hydroxides: Efficient photocatalysts for azo dyes degradation under visible light. *Appl Catal B Environ* 2014; 144: 570–579.
- [150] Guzmán-Vargas A, Lima E, Uriostegui-Ortega GA, et al. Adsorption and subsequent

- partial photodegradation of methyl violet 2B on Cu/Al layered double hydroxides. *Appl Surf Sci* 2016; 363: 372–380.
- [151] Chowdhury PR, Bhattacharyya KG. Retracted Article: Ni/Co/Ti layered double hydroxide for highly efficient photocatalytic degradation of Rhodamine B and Acid Red G: a comparative study. *Photochem Photobiol Sci* 2017; 16: 835–839.
- [152] Megala S, Prabhu S, Harish S, et al. Enhanced photocatalytic dye degradation activity of carbonate intercalated layered Zn, ZnNi and ZnCu hydroxides. *Appl Surf Sci* 2019; 481: 385–393.
- [153] Dinari M, Momeni MM, Ghayeb Y. Photodegradation of organic dye by ZnCrLa-layered double hydroxide as visible-light photocatalysts. *J Mater Sci Mater Electron* 2016; 27: 9861–9869.
- [154] Pan D, Ge S, Zhao J, et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of mixed-metal oxides derived from NiCoFe ternary layered double hydroxides. *Dalt Trans* 2018; 47: 9765–9778.
- [155] Wang X, Wu P, Lu Y, et al. NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G. *Sep Purif Technol* 2014; 132: 195–205.
- [156] Kim S, Durand P, André E, et al. Enhanced photocatalytic ability of Cu, Co doped ZnAl based mixed metal oxides derived from layered double hydroxides. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2017; 524: 43–52.
- [157] Khodam F, Rezvani Z, Amani-Ghadim AR. Fabrication of a novel ZnO/MMO/CNT nanohybrid derived from multi-cationic layered double hydroxide for photocatalytic degradation of azo dye under visible light. *RSC Adv* 2015; 5: 19675–19685.
- [158] Bessaha H, Harrats C, Bouraada M, et al. Photocatalytic efficiency of ZnAl-layered double hydroxide on degradation of a cationic dye under UV and solar radiation. *Chem Pap* 2018; 72: 1031–1040.
- [159] Dou R, Ma J, Huang D, et al. Bisulfite assisted photocatalytic degradation of methylene blue by Ni-Fe-Mn oxide from MnO₄ intercalated LDH. *Appl Clay Sci* 2018; 161: 235–241.
- [160] Meng Y, Xia S, Pan G, et al. Preparation and photocatalytic activity of composite metal oxides derived from Salen-Cu(II) intercalated layered double hydroxides. *Korean J Chem Eng* 2017; 34: 2331–2341.
- [161] Khodam F, Amani-Ghadim HR, Aber S, et al. Neodymium doped mixed metal oxide derived from CoAl-layered double hydroxide: Considerable enhancement in visible light photocatalytic activity. *J Ind Eng Chem* 2018; 68: 311–324.
- [162] Wu X, Zhang D, Jiao F, et al. Visible-light-driven photodegradation of Methyl Orange using Cu₂O/ZnAl calcined layered double hydroxides as photocatalysts. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2016; 508: 110–116.
- [163] Zhu J, Zhu Z, Zhang H, et al. Enhanced photocatalytic activity of Ce-doped Zn-Al multi-

- metal oxide composites derived from layered double hydroxide precursors. *J Colloid Interface Sci* 2016; 481: 144–157.
- [164] Taviot-Guého C, Prévot V, Forano C, et al. Tailoring Hybrid Layered Double Hydroxides for the Development of Innovative Applications. *Adv Funct Mater* 2018; 28: 1703868.
- [165] Abellán G, Martí-Gastaldo C, Ribera A, et al. Hybrid Materials Based on Magnetic Layered Double Hydroxides: A Molecular Perspective. *Acc Chem Res* 2015; 48: 1601–1611.
- [166] Chen X, Wang B, Hao Z, et al. Synergistic Effect of Multifunctional Layered Double Hydroxide-Based Hybrids and Modified Phosphagen with an Active Amino Group for Enhancing the Smoke Suppression and Flame Retardancy of Epoxy. *ACS Omega* 2022; 7: 21714–21726.
- [167] Daud M, Hai A, Banat F, et al. A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH) – Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal. *J Mol Liq* 2019; 288: 110989.
- [168] Daud M, Kamal MS, Shehzad F, et al. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites: A review of recent progress in synthesis and applications. *Carbon N Y* 2016; 104: 241–252.
- [169] Tichit D, Álvarez MG. Layered Double Hydroxide/Nanocarbon Composites as Heterogeneous Catalysts: A Review. *ChemEngineering* 2022; 6: 1–44.
- [170] Khalil AKA, Dweiri F, Almanassra IW, et al. Mg-Al Layered Double Hydroxide Doped Activated Carbon Composites for Phosphate Removal from Synthetic Water: Adsorption and Thermodynamics Studies. *Sustain*; 14. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/su14126991.
- [171] Huang Y, Liu C, Rad S, et al. A Comprehensive Review of Layered Double Hydroxide-Based Carbon Composites as an Environmental Multifunctional Material for Wastewater Treatment. *Processes*; 10. Epub ahead of print 2022. DOI: 10.3390/pr10040617.
- [172] Huang S, Peng H, Tjiu WW, et al. Assembling Exfoliated Layered Double Hydroxide (LDH) Nanosheet/Carbon Nanotube (CNT) Hybrids via Electrostatic Force and Fabricating Nylon Nanocomposites. *J Phys Chem B* 2010; 114: 16766–16772.
- [173] Yang F, Zhang S, Sun Y, et al. Assembling biochar with various layered double hydroxides for enhancement of phosphorus recovery. *J Hazard Mater* 2019; 365: 665–673.
- [174] Gholami P, Khataee A, Soltani RDC, et al. Photocatalytic degradation of gemifloxacin antibiotic using Zn-Co-LDH@biochar nanocomposite. *J Hazard Mater* 2020; 382: 121070.
- [175] Singh S, Kumar V, Datta S, et al. Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Sci Total Environ* 2020; 709: 135895.
- [176] Yaashikaa PR, Kumar PS, Saravanan A, et al. Advances in biosorbents for removal of

- environmental pollutants: A review on pretreatment, removal mechanism and future outlook. *J Hazard Mater* 2021; 420: 126596.
- [177] Tripathi M, Singh P, Singh R, et al. Microbial biosorbent for remediation of dyes and heavy metals pollution: A green strategy for sustainable environment. *Front Microbiol* 2023; 14: 1–9.
- [178] Malarvizhi T, Muthukumaran K, Thamarai P. Removal of methylene blue from aqueous solution using a mixture of dried rice husk, sugarcane bagasse and wheat bran powder as a low-cost biosorbent. *Desalin Water Treat* 2022; 245: 286–296.
- [179] Ponce J, Andrade JG da S, dos Santos LN, et al. Alkali pretreated sugarcane bagasse, rice husk and corn husk wastes as lignocellulosic biosorbents for dyes. *Carbohydr Polym Technol Appl* 2021; 2: 100061.
- [180] Singh S, Kumar V, Datta S, et al. Current advancement and future prospect of biosorbents for bioremediation. *Sci Total Environ* 2020; 709: 135895.
- [181] Sakhiya AK, Anand A, Kaushal P. *Production, activation, and applications of biochar in recent times*. Springer Singapore. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1007/s42773-020-00047-1.
- [182] Güleç F, Williams O, Samson A, et al. Exploring the Utilisation of Natural Biosorbents for Effective Methylene Blue Removal. *Applied Sciences*; 14. Epub ahead of print 2024. DOI: 10.3390/app14010081.
- [183] Ahsan MA, Islam MT, Imam MA, et al. Biosorption of bisphenol A and sulfamethoxazole from water using sulfonated coffee waste: Isotherm, kinetic and thermodynamic studies. *J Environ Chem Eng* 2018; 6: 6602–6611.
- [184] Kyzas G, Kostoglou M, Lazaridis N, et al. Environmental friendly technology for the removal of pharmaceutical contaminants from wastewaters using modified chitosan adsorbents. *Chem Eng J* 2013; 222: 248–258.
- [185] Blaga AC, Tanasă AM, Cimpoesu R, et al. Biosorbents Based on Biopolymers from Natural Sources and Food Waste to Retain the Methylene Blue Dye from the Aqueous Medium. *Polymers (Basel)* 2022; 14: 1–14.
- [186] Baigorria E, Fraceto LF. Low-cost biosorbent hybrid hydrogels for paraquat remediation of water. *J Water Process Eng* 2022; 49: 103088.
- [187] Bacelo HAM, Santos SCR, Botelho CMS. Tannin-based biosorbents for environmental applications – A review. *Chem Eng J* 2016; 303: 575–587.
- [188] Jain SN, Gogate PR. Efficient removal of Acid Green 25 dye from wastewater using activated *Prunus Dulcis* as biosorbent: Batch and column studies. *J Environ Manage* 2018; 210: 226–238.
- [189] Zarghami Z, Akbari A, Latifi AM, et al. Design of a new integrated chitosan-PAMAM dendrimer biosorbent for heavy metals removing and study of its adsorption kinetics and thermodynamics. *Bioresour Technol* 2016; 205: 230–238.
- [190] Bello OS, Adegoke KA, Sarumi OO, et al. Functionalized locust bean pod activated

- carbon for Rhodamine B dye removal. *Heliyon*; 5. Epub ahead of print 1 August 2019. DOI: 10.1016/j.heliyon.2019.e02323.
- [191] Regti A, Laamari MR, Stiriba S-E, et al. Potential use of activated carbon derived from *Persea* species under alkaline conditions for removing cationic dye from wastewaters. *J Assoc Arab Univ Basic Appl Sci* 2017; 24: 10–18.
- [192] Ahmad A, Mohd-Setapar SH, Chuong CS, et al. Recent advances in new generation dye removal technologies: novel search for approaches to reprocess wastewater. *RSC Adv* 2015; 5: 30801–30818.
- [193] Sulyman M, Gierak A. Green Environmental Approach for Adsorption of Hazardous Dye from Water Using Tree and Sea Plant Leaves (Dead L.). *Acta Sci Agric* 2020; 4: 01–10.
- [194] Astuti W, Sulistyaningsih T, Kusumastuti E, et al. Thermal conversion of pineapple crown leaf waste to magnetized activated carbon for dye removal. *Bioresour Technol* 2019; 287: 121426.
- [195] Kavci E. Malachite green adsorption onto modified pine cone: Isotherms, kinetics and thermodynamics mechanism. *Chem Eng Commun* 2021; 208: 318–327.
- [196] Pathania D, Sharma S, Singh P. Removal of methylene blue by adsorption onto activated carbon developed from *Ficus carica* bast. *Arab J Chem* 2017; 10: S1445–S1451.

PARTIE B
ETUDE EXPERIMENTALE

Chapitre I
Synthèses et caractérisations des
nanomatériaux

Chapitre I Synthèses et caractérisations des nanomatériaux

I.1 Introduction

L'élimination des polluants organiques repose sur différentes méthodes. Ces dernières ont comme base des matériaux qui doivent être performants dans leur fonction, soit comme photocatalyseur ou bien comme adsorbant. Dans cette partie, nous examinons la synthèse de différents photocatalyseurs et adsorbants, ainsi que les caractérisations de ces matériaux avant, après calcination et après réutilisation.

I.2 Produits chimiques utilisés

Les matériaux ont été synthétisés au laboratoire de Valorisation des Matériaux (LVM) à l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem. Les différents précurseurs utilisés dans la préparation des matériaux sont : le nitrate de bismuth (III) penta hydraté ($\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, ALDRICH, 98%), l'acide citrique monohydraté ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, MERCK), le chlorure de titane (IV) (TiCl_4 , Alfa Aesar), l'acide chlorhydrique (HCl , Honeywell – Fulka), l'acide nitrique (HNO_3 , MERCK), l'acide phosphorique (H_3PO_4 , BIOCHEM) et l'hydroxyde de sodium (NaOH , MERCK).

I.3 Synthèse des nanomatériaux

I.3.1 Synthèse de BiTi-HDL et de BiTi-OMM

Le matériau de type hydroxyde double lamellaire a été préparé selon la méthode de co-précipitation à pH constant [1]. La solution de Bi^{3+} a été préparée par la dissolution du nitrate de bismuth dans l'acide citrique monohydraté dilué dans une solution de HNO_3 de concentration 1M. La solution de Ti^{4+} est composé de 5 mL de chlorure de titane (IV) et de l'acide chlorhydrique HCl 1M (V/V). Le rapport molaire Bi/Ti est de 1/1.

Les deux solutions de sels métalliques sont mélangées et agitées, puis ajustées à un pH de 9 par addition d'une solution d'hydroxyde de sodium à 1M. La suspension a été vieillie sous reflux pendant 24 heures à 80°C sous agitation magnétique. Après refroidissement, le matériau blanc est lavé abondamment avec de l'eau distillée tout en effectuant un test de chlorure avec le nitrate d'argent (AgNO_3). Dès que le test est négatif et le pH est neutre, le matériau est séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures puis broyé et tamisé, noté BiTi-HDL. Ce dernier a été calciné durant 1 heure à 400°C . Le matériau obtenu est désigné par BiTi-OMM (Figure I.1).

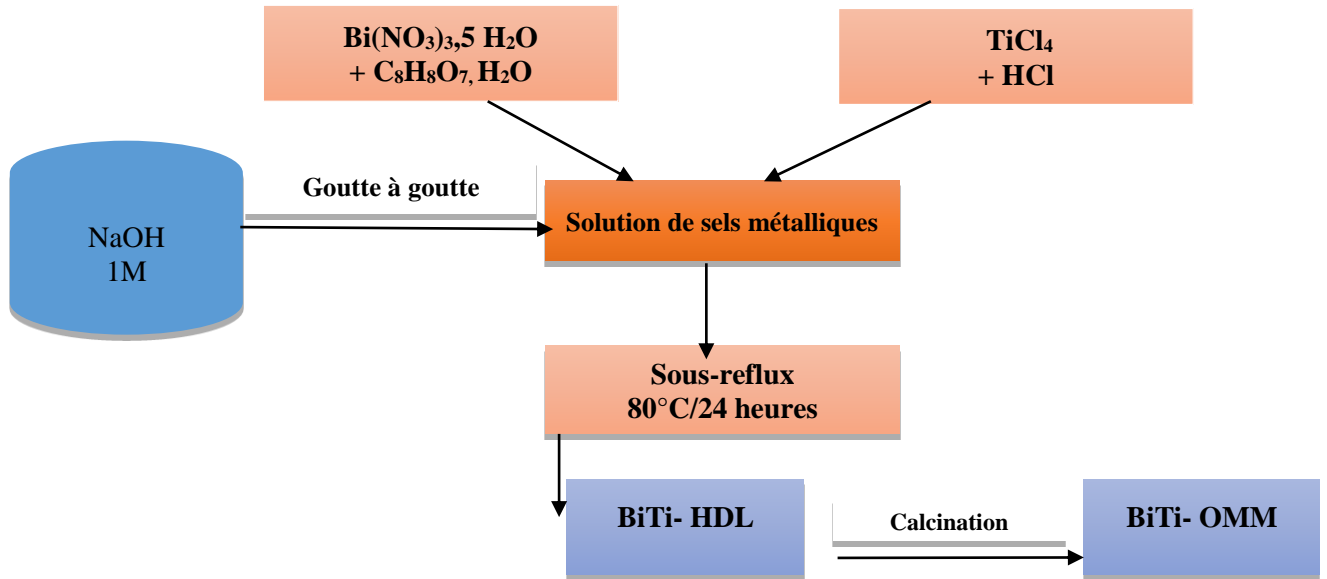


Figure I.1 : Organigramme de la synthèse de BiTi-HDL et BiTi-OMM.

I.3.2 Synthèse des biosorbants NR et RCA

Le biosorbant NR a été synthétisé à partir d'un déchet agricole composé de cellulose, d'hémicellulose et de la lignine. Il a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis séché à l'étuve à 80°C, broyé et tamisé à un diamètre inférieur ou égal à 250 µm. L'adsorbant RCA est obtenu par l'addition d'une solution d'acide phosphorique de H₃PO₄ à 40% au matériau NR. Le mélange est mis sous agitation à température ambiante pendant 3 heures, puis séparé et séché à l'étuve à 80°C. Le biosorbant de couleur noire est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à un pH égal à 7, ensuite séché et broyé (Figure I.2).

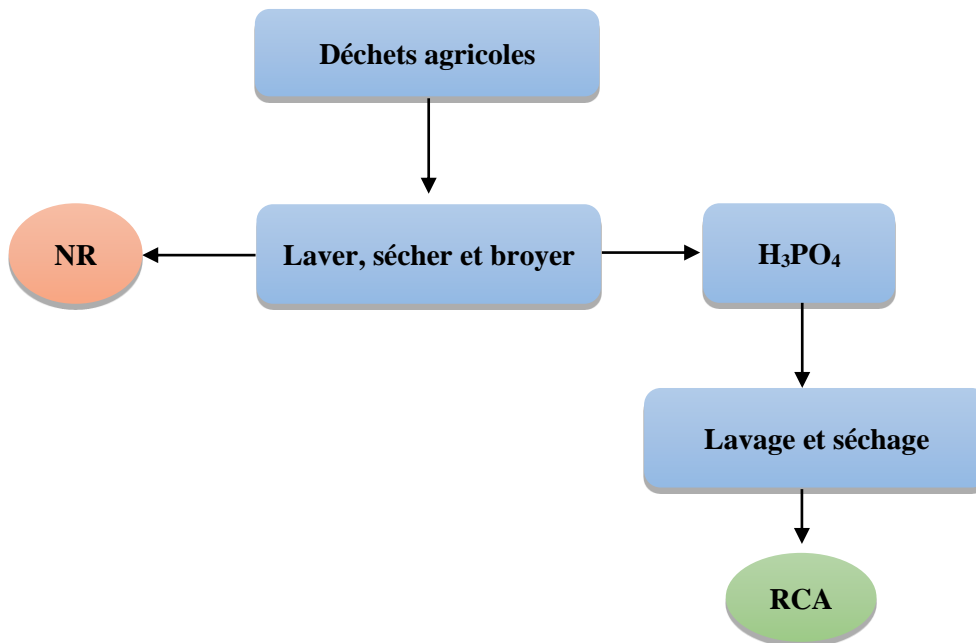


Figure I.2 : Organigramme de la synthèse de NR et RCA.

I.3.3 Synthèse de BiTi-R et de BiTi-Rc

Le matériau BiTi-R hybride a été synthétisé par la méthode de co-précipitation. La solution basique est composée du biosorbant RCA auquel est ajouté un volume de 100 mL de NaOH à 1M. La suspension est mise sous agitation pendant quelques minutes sous ultrason. Ensuite, est ajouté 400 mL de NaOH, puis le mélange est mis sous agitation.

La solution minérale est préparée par dissolution de nitrate de bismuth dans l'acide citrique monohydraté dilué, et est additionnée à une solution de HNO₃ de concentration 1M. La solution de Ti⁴⁺ est composée de 5 mL de chlorures de Titane (IV) et de l'acide chlorhydrique HCl 1M (V/V). Le rapport molaire Bi/Ti est de 1/1. Les deux solutions de sels métalliques sont mélangées et agitées. Le mélange de la solution de sels métalliques est ajouté à la suspension basique du biosorbant par goutte à goutte. Le pH final de la solution est ajusté à la valeur de 9 par l'ajout d'une solution de NaOH (1 M).

La suspension a été vieillie au reflux pendant 24 heures à 80°C sous agitation magnétique. Après refroidissement, le matériau a été lavé abondamment avec de l'eau distillée tout en effectuant un test de chlorure avec le AgNO₃. Dès que le test est négatif et le pH est

neutre, le matériau est séché à l'étuve à 80°C pendant 24 heures et noté BiTi-R. Ce dernier a été calciné pendant 1 heure à 600°C. Le matériau obtenu est désigné par BiTi-Rc (Figure I.3).

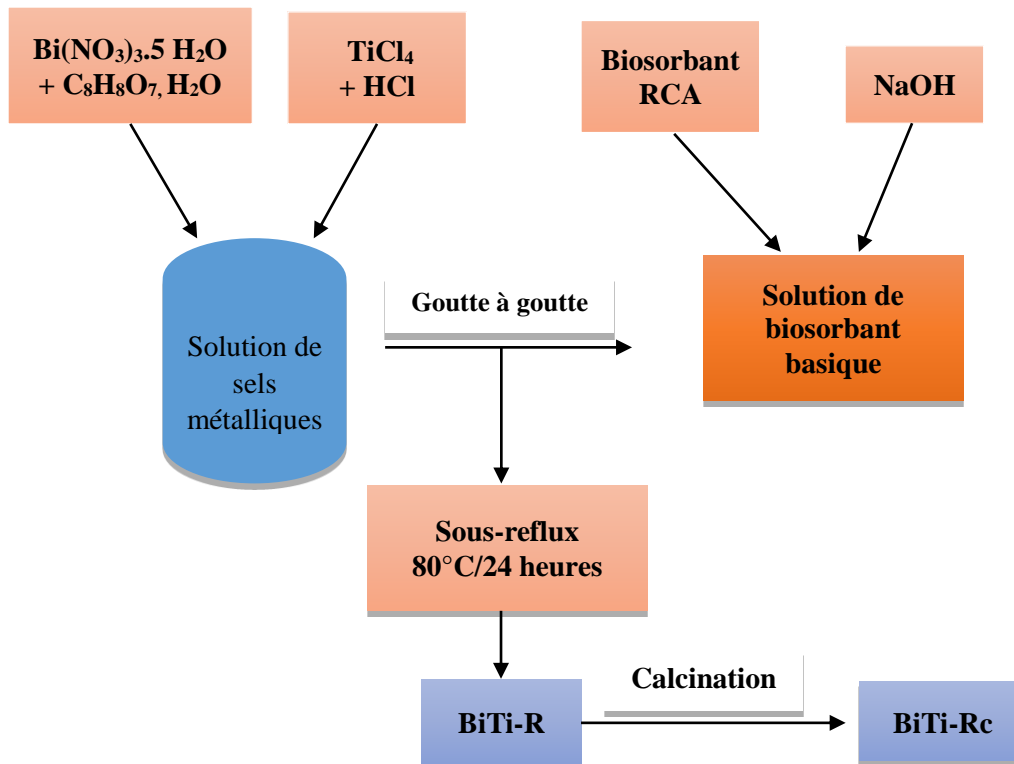


Figure I.3 : Organigramme de la synthèse de BiTi-R et de BiTi-Rc.

I.4 Techniques de caractérisation des matériaux

- Les mesures de DRX ont été effectuées par un diffractomètre Phillips X'Pert MPD avec les caractéristiques suivantes $\text{CuK}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$ (40 kV, 30 mA).
- Les spectres IR-TF sont obtenus avec un spectrophotomètre à transformé de Fourier de type Nicolet Avatar 330 en utilisant un disque KBr contenant 1% de masse d'échantillon. Les spectres sont réalisés avec une résolution de $1,9 \text{ cm}^{-1}$ dans un intervalle allant de 4000 à 400 cm^{-1} .
- L'analyse Thermogravimétrique ATG a été faite via une thermobalance analytique NETZSCH STA 409 PC/PG, à des températures allant de $28,5$ à $994 \text{ }^\circ\text{C}$ sous un flux de N_2 de 40 mL/min et à une vitesse de chauffage de $10 \text{ }^\circ\text{C/min}$.
- L'analyse calorimétrique différentielle (DSC) est effectuée avec un DSC 200 F3 Maia NETZSCH STA.

- Les spectres de réflectance diffuse (DRS) dans l'intervalle de longueur d'onde entre 200 et 1000 nm sont obtenus à l'aide d'un spectromètre Cary 4000 UV-Vis avec une vitesse de 600 nm/min.
- Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote (N_2) ont été déterminées à l'aide d'un sorptiomètre Micromeritics ASAP 2010. La surface spécifique du matériau BiTi-OMM a été calculée par la méthode BET à partir de ces isothermes.
- La morphologie des particules des nanomatériaux a été analysée par microscopie à balayage électronique avec un microscope Hitachi S-2600N couplé à la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS).

I.5 Caractérisations de BiTi-HDL et BiTi-OMM

I.5.1 Analyse des diffractogrammes DRX

Les diffractogrammes du matériau brut, calciné et après le huitième cycle de réutilisation de BiTi-OMM dans la dégradation des colorants (rhodamine B et cristal violet) sont représentés dans la figure I.4. Le diffractogramme du matériau BiTi-HDL (figure I.4.a) présente des pics caractéristiques de la phase double lamellaire aux valeurs 2θ égale à $11,93^\circ$; $25,83^\circ$; $33,40^\circ$; $40,93^\circ$; $46,86^\circ$; $58,58^\circ$; $60,67^\circ$ correspondent respectivement aux pics (003) , (006) , (009) , (015) , (018) , (110) , (113). [2 ,3], (JCPDS carte N° 014-0191). Le pic à $25,83^\circ$ peut indiquer la présence de TiO_2 dans sa forme Anatase (carte JCPDS N° 021-1272). Après le traitement thermique à $400^\circ C$ (figure I.4.b), l'intensité du pic (003) diminue et il se déplace légèrement, à 2θ égale à $12,15^\circ$. La présence de l'oxyde de bismuth $\alpha-Bi_2O_3$ est indiquée par les pics aux valeurs 2θ de $32,50^\circ$, $33,00^\circ$ et $54,17^\circ$ (carte JCPD N°01-071-2274). Un mélange de phases de $Bi_2O_2CO_3$ et $Bi_{12}TiO_{20}$ a également été identifié, conformément aux cartes JCPDS N°041-1488 et JCPDS N°042-0186, respectivement. Les spectres des diffractogrammes du matériau BiTi-OMM réutilisé pour plusieurs cycles avec deux polluants RB et CV (figure I.4.c et figure I.4.d) sont similaires à celui avant utilisation, ce qui indique la bonne stabilité du matériau.

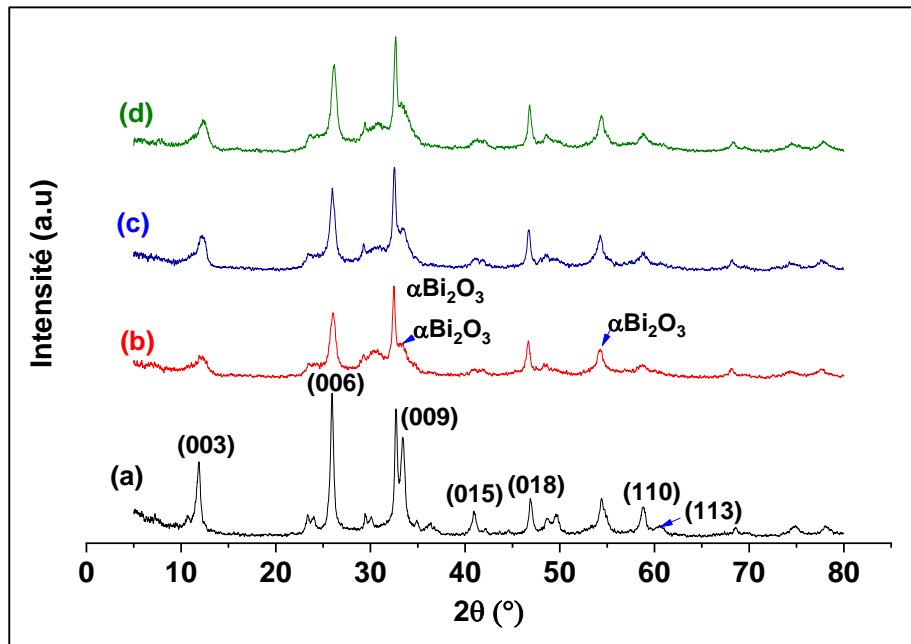


Figure I.4 : Les diffractogrammes DRX de (a) BiTi-HDL, (b) BiTi-OMM , (c) BiTi-OMM/RB, (d) BiTi-OMM/CV.

I.5.2 Analyse infrarouge IR-TF

Les spectres infrarouges du matériau brut, calciné et après réutilisation sont représentés dans la figure I.5. De larges bandes d'absorption sont observées à 3460, 3438, 3470 et 3329 cm^{-1} qui sont attribuées à l'élongation de la liaison O-H de la molécule d'eau physiquement adsorbée. Les bandes à 1623, 1632 et 1638 cm^{-1} sont associés aux vibrations et à la déformation de la molécule d'eau $\delta(\text{H}_2\text{O})$ inter lamellaire [4]. Les bandes d'absorption à 1383, 1385, 1386 cm^{-1} et 1389 cm^{-1} sont probablement liées à la vibration des carbonates [5]. Les pics à 1084 et 850 cm^{-1} sont associées aux vibrations de C-O [6]. Les bandes d'absorption à 880 et 877 cm^{-1} sont liées aux fréquences d'étirement et de cisaillement des liaisons Bi-O-Bi et Ti-O [7]. Des nouvelles bandes apparaissent à 610, 475, 1471, 851 et 522 cm^{-1} dans les spectres du matériau BiTi-OMM, après utilisation avec les colorants RhB et CV, qui peuvent être associées à la présence des traces de ces colorants.

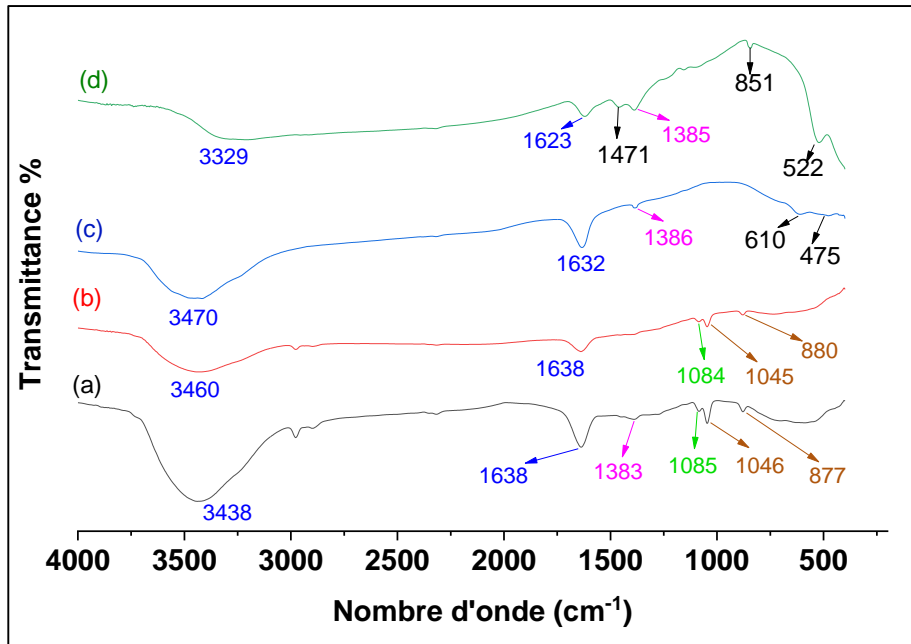


Figure I.5 : Spectres IR-TF de (a) BiTi-HDL, (b) BiTi-OMM, (c) BiTi-OMM/RB et (d) BiTi-OMM/CV.

I.5.3 Analyse thermogravimétrique

La stabilité thermique du matériau brut a été évaluée par l'analyse thermogravimétrique présentée dans la figure I.6. Elle montre une faible perte de masse au début, accompagnée d'un pic endothermique à 33°C. Une baisse de masse de 7,1% est observée entre 240 et 408 °C qui est probablement liée à la décomposition des hydroxydes interlamellaire [8]. Un large pic endothermique est observé dans cet intervalle avec une enthalpie de 417,4 J/g. Deux fortes pertes de masse de 26,3% et 18,5% sont également enregistrées aux intervalles de température de 685 – 753 °C et 792 – 876 °C respectivement. Ces pertes en poids sont liées à la décomposition des carbonates et des nitrates [8]. Il apparaît également trois pics exothermiques d'enthalpie de 801,9 ; 133,9 et 169,2 J/g indiquant une modification de la structure à des hautes températures.

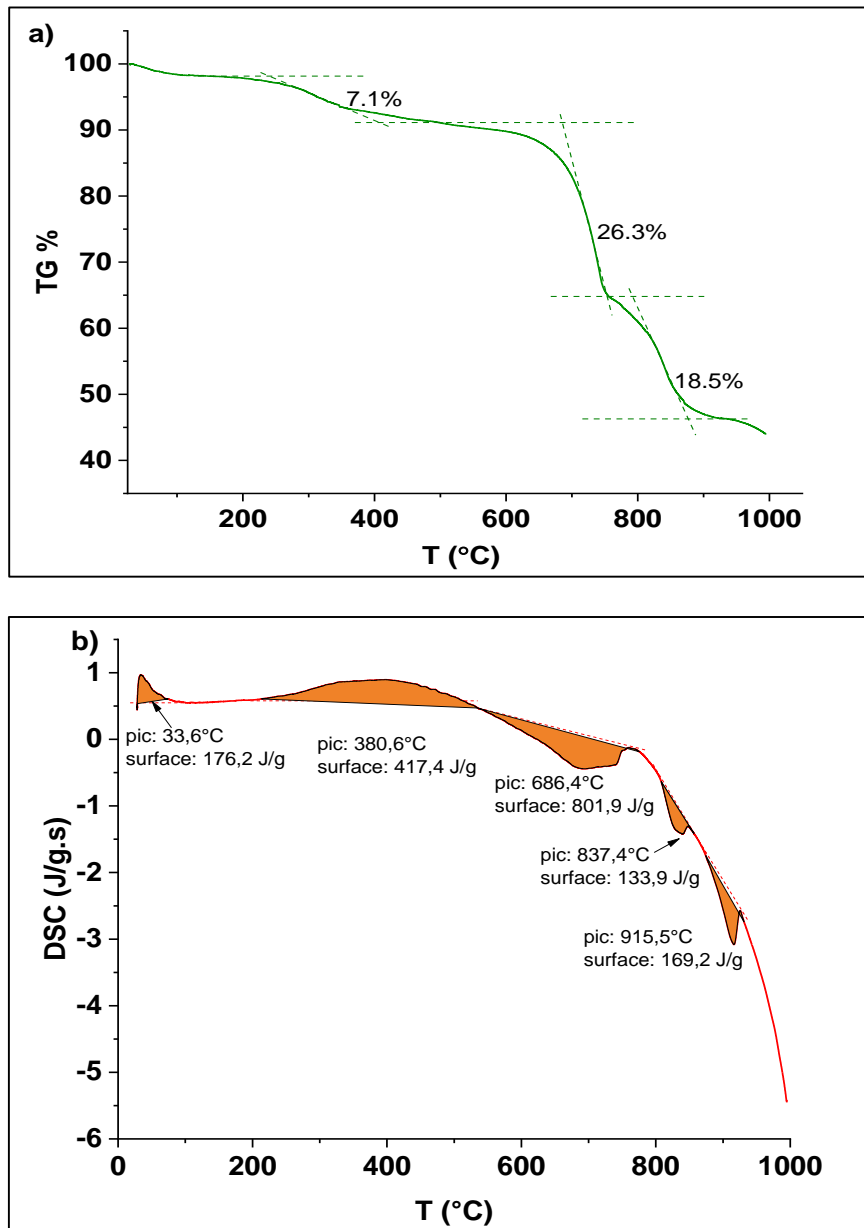


Figure I.6 : Les courbes de (a) ATG et (b) DSC du matériau BiTi-HDL.

I.5.4 Mesure de la surface spécifique (BET)

L'isotherme de l'adsorption – désorption du N₂ du matériau calciné BiTi-OMM est représenté dans la figure I.7. L'allure de cette isotherme est de type IV avec une hystérésis H2 indiquant une structure méso-poreuse du matériau [9]. La surface spécifique du matériau est de 9,18 m²/g. Cette valeur est proche de celle du matériau élaboré par Afsar et al [10] qui est égale à 9,8 m²/g. Par ailleurs, de nombreuses études font référence à de faibles surfaces spécifiques

pour les matériaux à base de bismuth et de titane [11,12]. Nogueira et al a démontré dans son étude sur la photodégradation catalytique de la rhodamine B, que les matériaux à base de bismuth sont les plus performants et ils avaient des surfaces spécifiques équivalentes aux valeurs de 5,45 et 6,62 m²/g, ce qui montre que l'efficacité photocatalytique des semi-conducteurs est influencée par d'autres facteurs [13].

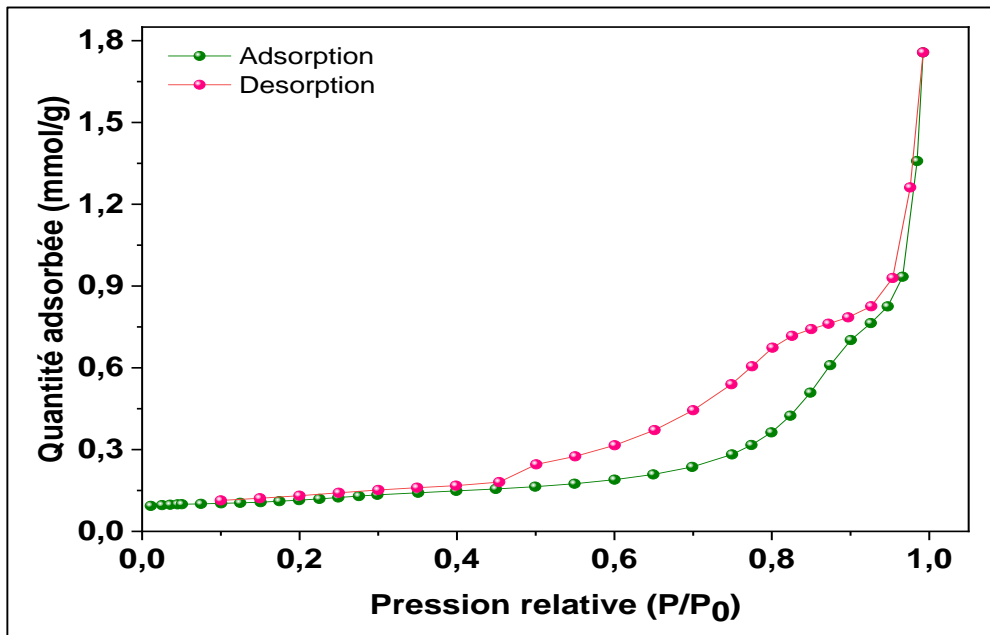


Figure I.7 : Les isothermes d'adsorption désorption (BET) de BiTi-OMM.

I.5.5 Analyse par microscopie électronique à balayage

La figure I.8 représente les images des différents matériaux obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB). Le matériau BiTi-HDL (figure I.8.a) possède une structure non homogène avec la présence de lamelles de différentes épaisseurs correspondant aux hydrocalcites et formant une rose [14]. Il apparaît également des agglomérations de plaquettes plus fines et plus petites enchevêtrées les unes aux autres. Après calcination du matériau brut à 400 °C, des nano flocons sphériques bien distincts apparaissent et ils sont composés par de fines lamelles (figure I.8.b). Il existe également des nano-plaques de différentes tailles, formes et épaisseurs. Cependant, la structure lamellaire est toujours présente [15]. Après huit utilisations avec les deux polluants (figure I.8.c et I.8.d), les images MEB ne montrent aucun changement de la morphologie de BiTi-OMM avant et après utilisation. Ces résultats sont en adéquation avec les analyses DRX et IF-TR indiquant ainsi une bonne stabilité du matériau calciné.

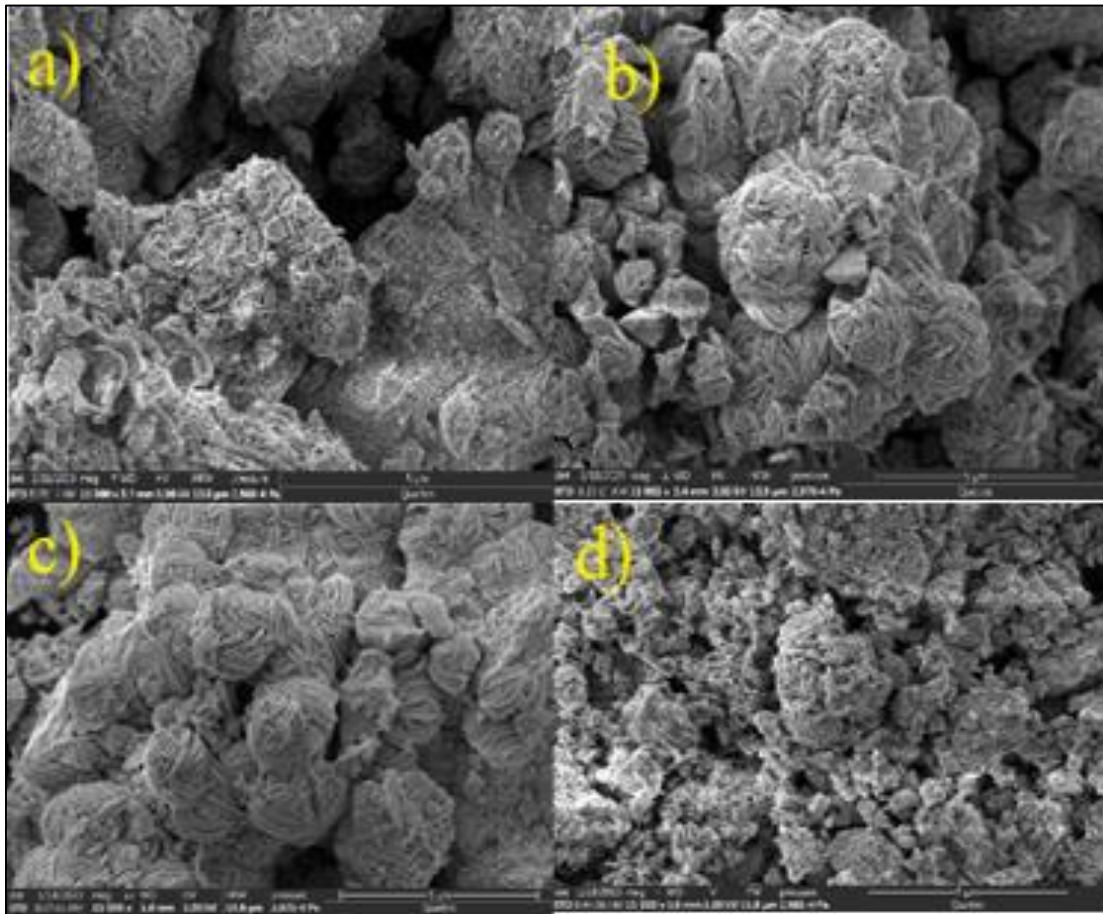


Figure I.8 : Images MEB des matériaux (a) BiTi-HDL,(b) BiTi-OMM ,
(c) BiTi-OMM/RB, (d) BiTi-OMM/CV

I.5.6 Analyse EDS

L'analyse EDS des quatre matériaux (BiTi-HDL, BiTi-OMM, BiTi-OMM/RB et BiTi-OMM/CV) (tableau I-1) montre que le bismuth est présent fortement par rapport au Ti dans les feuillettes, bien que le rapport molaire lors de la synthèse était égal à 1. Le rapport atomique entre Bi/Ti varie entre 4,4 et 6,7. De plus, le taux du carbone diminue légèrement après traitement thermique et il remonte presque à la même valeur initiale indiquant la présence des carbonates. L'atome azote est présent avec un faible taux dans les matériaux BiTi-OMM et BiTi-OMM/RB. L'atome d'oxygène présent abondamment dans tous les échantillons, ce qui renseigne probablement l'existence des oxydes métalliques mixtes.

Tableau I.1 : Analyses EDS en pourcentage massique et atomique des différents matériaux

Elément	BiTi-HDL		BiTi-OMM		BiTi-OMM/RB		BiTi-OMM/CV	
	m (%)	Atom (%)	m (%)	Atom (%)	m (%)	Atom (%)	m (%)	Atom (%)
C K	5,75	26,08	4,73	23,71	5,00	25,14	5,40	25,82
N K	0,61	2,35	0,01	0,04	0,01	0,02	0,32	1,31
O K	14,25	48,50	13,11	49,30	12,54	47,28	13,16	47,21
Ti K	2,71	3,09	3,41	4,29	3,86	4,87	3,66	4,39
Bi M	76,68	19,98	78,74	22,66	78,59	22,69	77,46	21,27

I.5.7 Analyse UV-VIS DRS

L'énergie de la bande gap des différents matériaux est déterminée à partir de l'analyse UV-Vis en utilisant la formule de Tauc's (Eq I-1) :

$$(\alpha h\nu)^{1/n} = A(h\nu - E_g) \quad \text{Eq I-1}$$

Avec:

α : Coefficient d'absorption ;

A: Constante proportionnelle;

h : Constante de Planck;

ν : Fréquence de la lumière incidente.

La valeur de la constante n peut être égale à 1/2 ou 2 lorsque la transition électronique est directe ou indirecte, respectivement [16]. Les matériaux à base de bismuth et titane ont une valeur de $n = 2$ [17]. Le graphe de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ en fonction de l'énergie est représenté dans la figure 1.9. L'énergie de la bande gap du BiTi-HDL est égale à 3,26 eV. Cette dernière est diminuée à 2,58 eV après le traitement thermique à 400 °C ce qui rend le matériau photo actif dans le visible. Kargar et al ont trouvé une large bande gap de 3,2 eV pour le matériau $\text{TiO}_2\text{-}\beta\text{Bi}_2\text{O}_3$ utilisé dans la dégradation de l'hydroxychloroquine sous les rayons solaires [6]. Pour le même matériau, Wang et al. ont trouvé deux énergies différentes (3,1 et 2,77 eV) et il a été appliqué dans la décomposition de méthyle orange sous rayons UV [18]. L'énergie de gap du matériau BiTi-OMM après huit utilisations dans la dégradation solaire de RhB et CV est de l'ordre de

2,35 et 2,51 eV respectivement. Cette variation de la valeur peut être expliquée par la présence des traces de colorants, ce qui est confirmé par l'analyse IR-TF.

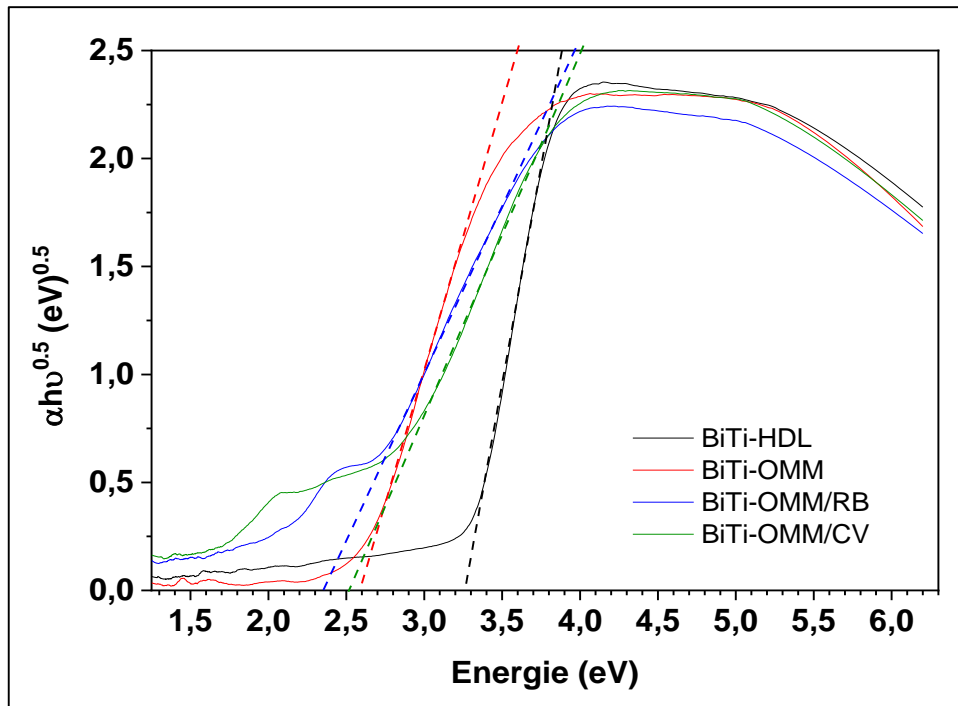


Figure I.9 : Calcul de la bande gap à partir du spectre UV-Vis des matériaux BiTi-HDL, BiTi-OMM.

I.6 Caractérisations de NR et de CRA

I.6.1 Analyse des diffractogrammes DRX

Le diffractogramme du biosorbant naturel NR (Figure I.10.a) a une allure amorphe causée par la présence de l'hémicellulose et de la lignine [19]. On observe la présence de trois pics aux positions 2θ égales à $16,23^\circ$, $22,58^\circ$, $34,78^\circ$ caractéristiques de la cellulose (naturelle) [20, 21, 22] représentant respectivement les plans (110), (200), (004) [23]. En prenant en compte l'intensité des pics et la méthode développée par Ségal et al [24], l'index de cristallinité de la cellulose naturelle est calculé par la formule suivante :

$$IC(\%) = \frac{I_{200} - I_{am}}{I_{am}} \quad \text{Eq I-2}$$

I_{am} : Intensité du pic de la phase amorphe à 18° .

L'IC du matériau naturel est de 57,26 %, ce qui révèle que la grande partie est amorphe.

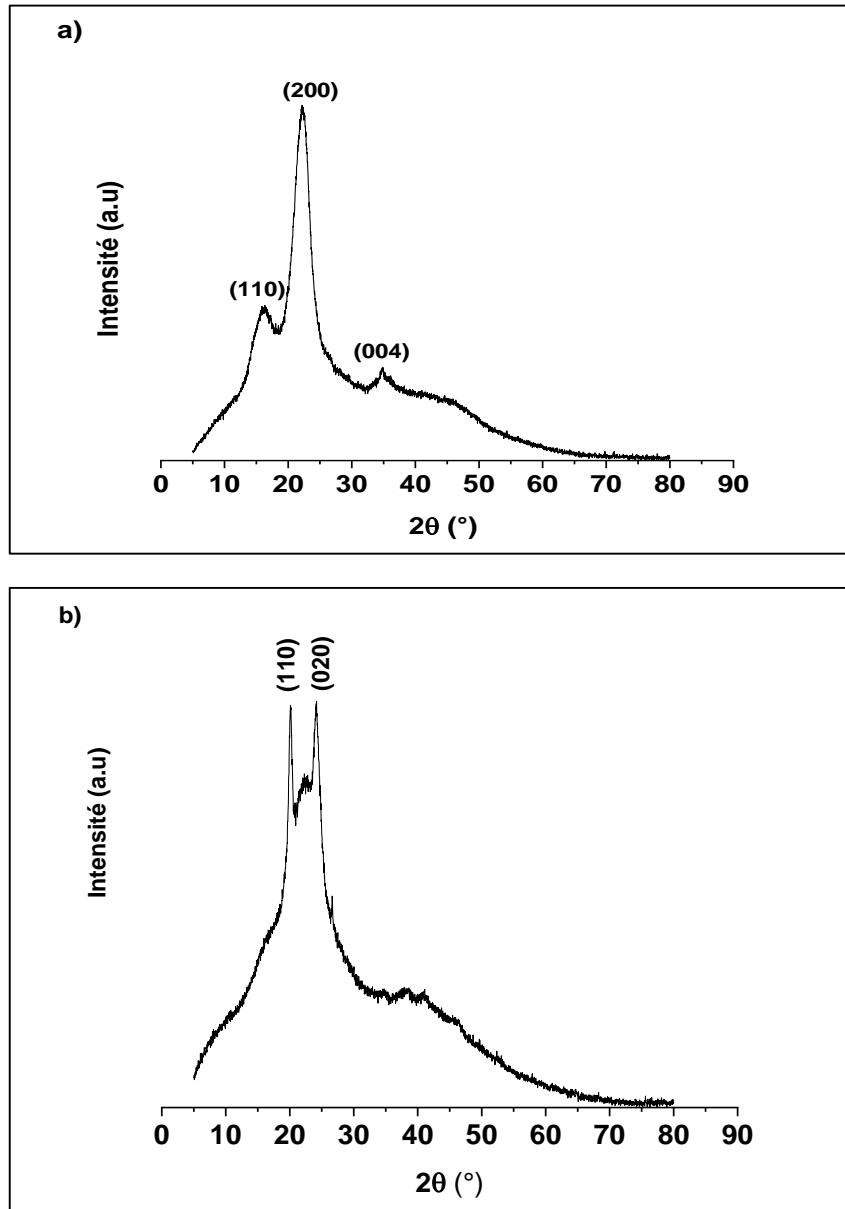


Figure I.10 : Diffractogrammes des matériaux (a) NR et (b) RCA.

Pour le biosorbant modifié RCA (figure I.10.b), il apparaît une disparition des pics à 2θ égale à 16° et 34° , ce qui indique une tendance accrue vers la phase amorphe du matériau. Un déplacement est observé pour le pic à $22,58^\circ$ indiquant la décroissance de la cristallinité du matériau par le traitement à l'acide phosphorique [25]. L'apparition de deux pics à $22,42^\circ$ (plan 110) et $24,18^\circ$ (plan 020) révèle une modification de la structure, correspondant à la présence de la cellulose II qui a été générée après le traitement à l'acide phosphorique [20, 26, 27].

I.6.2 Analyse infrarouge IRTF

Les spectres infrarouges des biosorbants NR et RCA sont représentés dans la figure I.11.a et I.11b, respectivement.

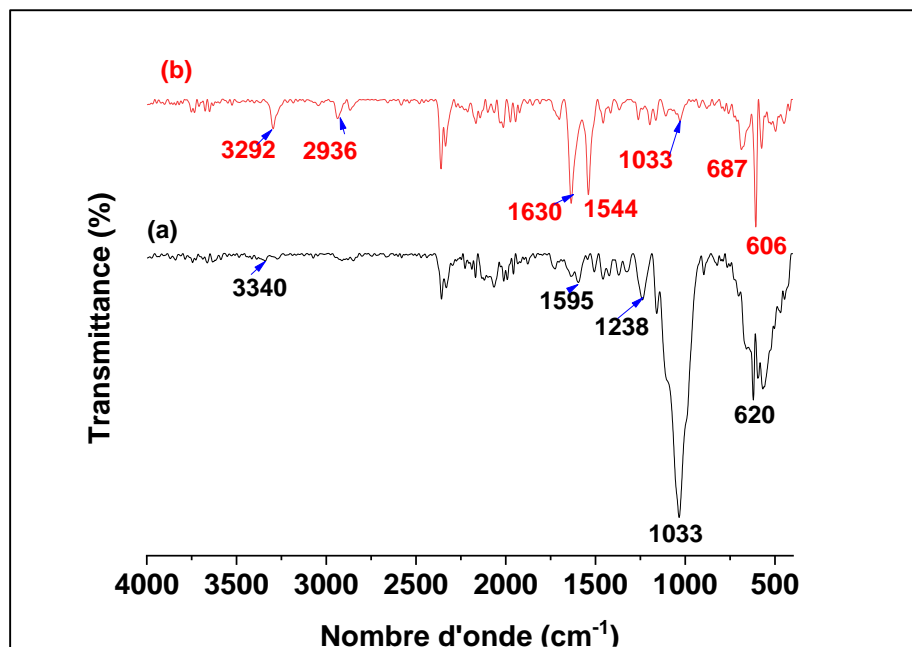


Figure I.11 : Spectres infrarouges des matériaux (a) NR et (b) RCA.

Le spectre du matériau NR est caractérisé par une bande intense à 1033 cm^{-1} attribuée à la présence de nanocellulose naturelle [28]. Les vibrations des liaisons C-O et C-O-C des structures aromatiques de la lignine et de l'hémicellulose apparaissent à 1238 cm^{-1} [29]. La bande à 1595 cm^{-1} est attribuée à la liaison C=C de la lignine [30]. La bande à 3340 cm^{-1} est associée aux modes de vibration de la liaison O-H des groupes hydroxyles présents dans le matériau [31].

La figure I.11.b montre une diminution de l'intensité de la bande située à 1033 cm^{-1} . L'apparition d'une bande à 1630 cm^{-1} peut être attribuée à l'hydrolyse de la lignine par H_3PO_4 [31]. La bande à 2936 cm^{-1} est liée aux vibrations d'étirement des liaisons C-H [19]. La croissance de la bande à 3292 cm^{-1} indique la présence des groupements hydroxyles.

I.6.3 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les images obtenues par microscopie électronique à balayage (MEB) sont présentées dans la figure I.12.a et I.12.b pour les matériaux NR et RCA, respectivement. L'image a.1 montre la nature fibreuse et la surface rugueuse du matériau NR [32]. Ce dernier présente

également une structure en réseau d'alvéoles poreux, caractéristique de l'hétérogénéité naturelle du matériau. Après le traitement chimique, la structure d'origine a été modifiée. La morphologie de RCA prend différentes formes de taille plus petite. La surface de ce matériau présente des pores avec différents diamètres.

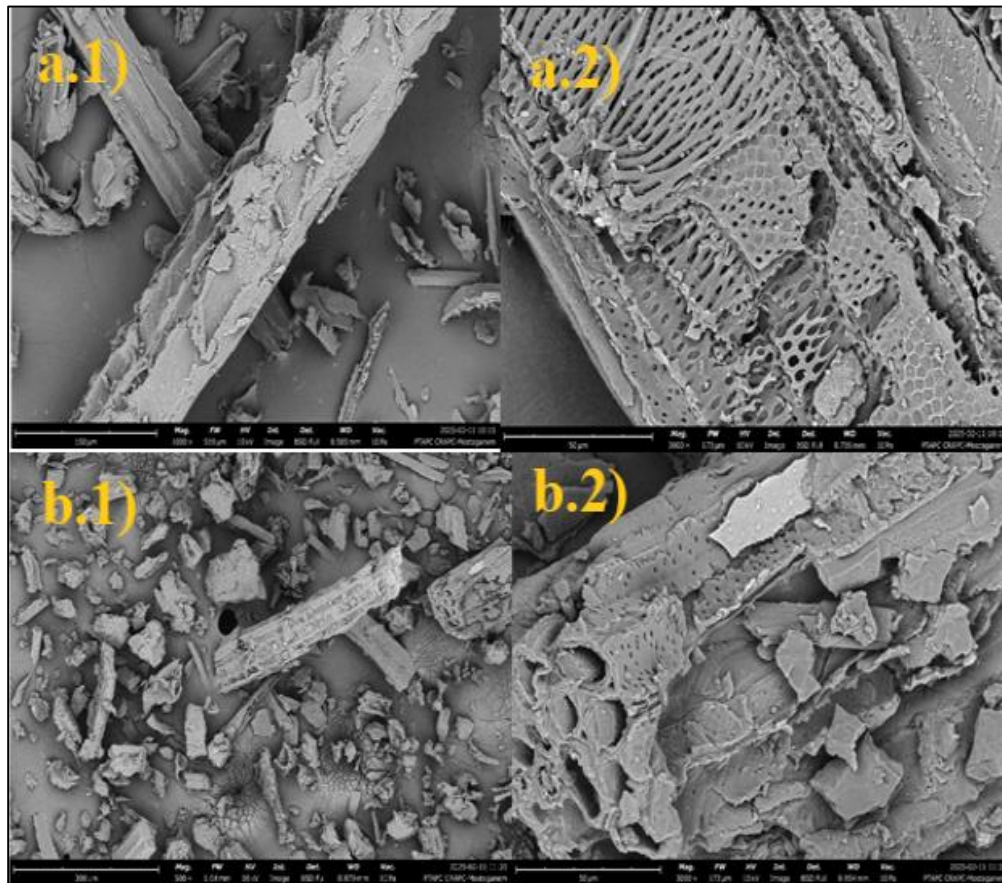


Figure I.12 : Les images MEB de (a) NR et (b) RCA.

I.7 Caractérisations de BiTi-R et BiTi-Rc

I.7.1 Analyse des diffractogrammes DRX

Les différents diffractogrammes des matériaux hybrides avant et après utilisation sont illustrés sur la figure I.13 (a,b,c et d). Le diffractogramme BiTi-HDL est ajouté dans cette figure à titre comparatif.

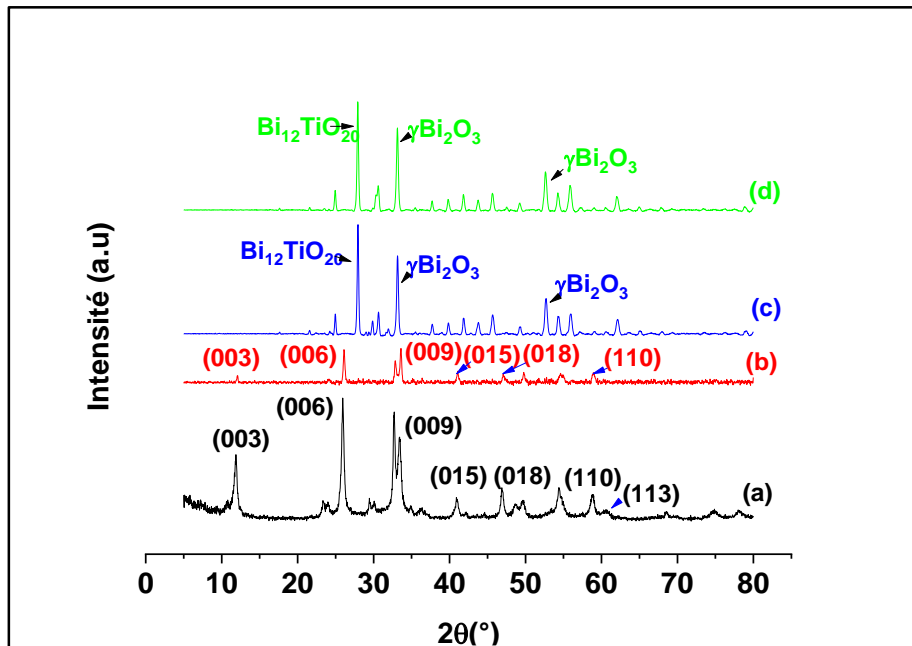


Figure I.13 : Diffractogrammes des matériaux (a) BiTi-HDL, (b) BiTi-R, (c) BiTi-Rc et (d) BiTi-Rc/BE ;

Le diffractogramme de BiTi-R montre des pics fins de faible intensité. Le matériau préparé, a une faible cristallinité. Aux positions 2θ : $11,93^\circ$; $25,83^\circ$; $33,40^\circ$; $40,93^\circ$; $46,86^\circ$; $58,58^\circ$ identiques à celles du matériau BiTi-HDL, ils représentent respectivement les plans (003) ,(006) ,(009), (015), (018), (110) caractéristiques des phases hydrocalcites [33]. Toutefois, il est à noter la disparition du pic (113). Après le traitement thermique à 600°C (figure I.13.c), la cristallinité du matériau est améliorée avec l'apparition des pics plus fins et intenses. La présence de l'oxyde de bismuth $\gamma\text{Bi}_2\text{O}_3$ est indiquée par les pics aux valeurs 2θ : $33,14^\circ$, $52,59^\circ$ (carte JCPD N°01-074-1375) [32]. Le pic le plus intense à 2θ égale $27,93^\circ$ appartient à la phase $\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ (carte JCPDS N°042-0186) [34]. Le diffractogramme du matériau BiTi-Rc/BE réutilisé pour plusieurs cycles avec BE sont identiques à celui avant utilisation indiquant la bonne stabilité du matériau.

I.7.2 Analyse infrarouge IRTF

Les spectres infrarouges des matériaux hybrides sont représentés dans la figure I.14.

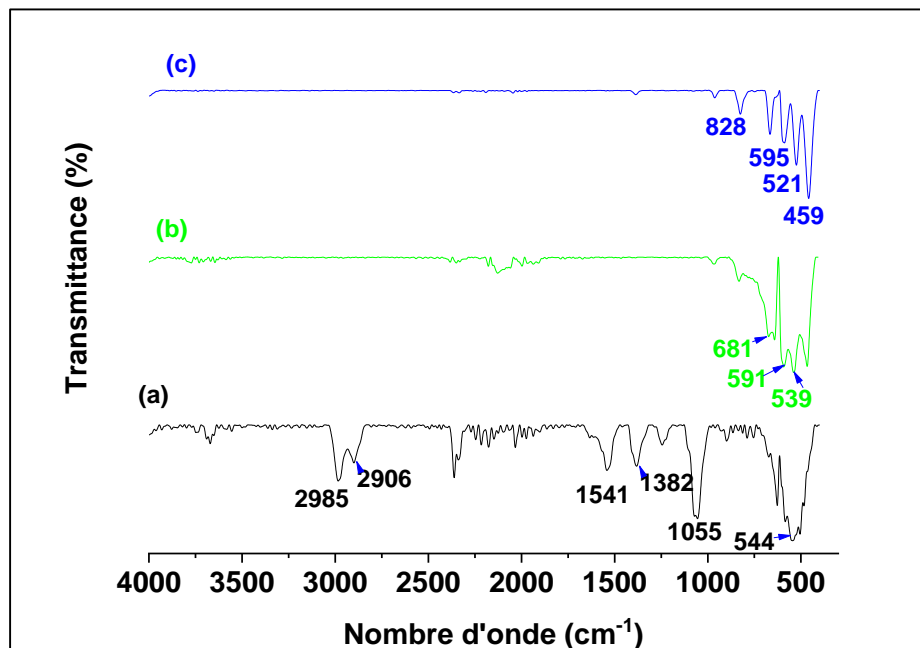


Figure I.14 : Spectres infrarouges des matériaux (a) BiTi-R, (b) BiTi-Rc et (c) BiTi-Rc/BE.

Le spectre IR-TF de BiTi-R présente des bandes à 1055, 1382, et 1541 cm^{-1} attribuées aux vibrations des liaisons C-O-C, C-O, C-H et C=C dans la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine, respectivement [35]. La large bande à 544 cm^{-1} peut être associée à la présence de liaisons oxydo-métalliques. Les bandes à 2985 et 2906 cm^{-1} représentent les vibrations des liaisons C-H. Après calcination, les bandes caractéristiques du biosorbant disparaissent. La bande à 900 cm^{-1} peut correspondre aux vibrations des liaisons oxydo-métalliques ou de résidus de métal ligands [36, 37]. Le changement d'allure de certaines bandes du matériau réutilisé est peut-être dû à l'adsorption de certains sous-produits de la dégradation du bleu d'Evans [38].

I.7.3 Analyse par microscopie électronique à balayage

Les images MEB des différents matériaux hybrides sont regroupées dans la figure I.15. Le matériau BiTi-R possède une surface lisse avec une structure hétérogène de différentes formes et de petites plaquettes enchevêtrées indiquant la présence de la phase hydrotalcite. Après calcination, le matériau devient plus poreux, caractéristique observée dans les biochars [39, 40]. La morphologie du matériau réutilisé ne présente aucun changement notable par rapport à BiTi-Rc.

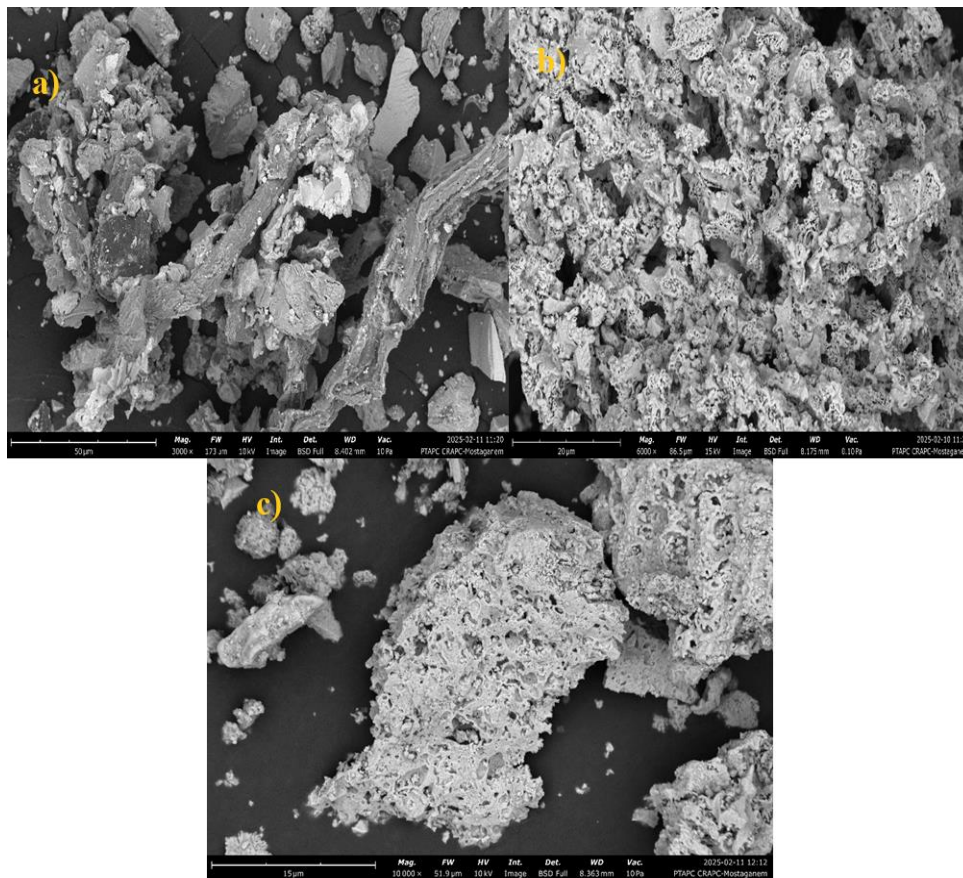


Figure I.15 : Les images MEB des matériaux (a) BiTi-R, (b) BiTi-Rc, (c) BiTi-Rc/BE.

I.8 Conclusion

Dans ce travail, plusieurs nanomatériaux de différentes natures sont synthétisés et caractérisés.

Un photocatalyseur solaire à base de bismuth et titane est préparé par la méthode de co-précipitation avec un rapport molaire égal à 1 « BiTi-HDL », il est calciné à 400°C et désigné « BiTi-OMM ». Les analyses physicochimiques ont révélé que le BiTi-HDL appartient à la famille des hydroxydes doubles lamellaires présentant une morphologie de roses compactes. Cependant, après calcination, les roses sont devenues distinctes tout en gardant la même structure d'origine. La surface spécifique de BiTi-OMM est de l'ordre de 9,18 m²/g. L'analyse UV-Vis a montré que l'énergie de gap est de 3,26 et 2,58 eV pour BiTi-HDL et BiTi-OMM respectivement. Ces matériaux sont utilisés comme des catalyseurs pour la dégradation des polluants de nature organique à savoir la rhodamine B, le cristal violet et le bleu de méthylène sous l'irradiation ultra violette et solaire.

Deux biosorbants ont été également préparés, le premier est naturel et noté NR et le second est obtenu par un traitement chimique avec l'acide phosphorique à 40% du NR et nommé RCA. Ces matériaux sont composés principalement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine.

Les diffractogrammes ont montré que le traitement acide a généré de la cellulose II, les images MEB des biosorbants ont révélé qu'ils ont une morphologie hétérogène et poreuse. Ces biosorbants sont utilisés pour éliminer deux colorants : rhodamine B et bleu d'Evans par adsorption.

Le dernier matériau, noté BiTi-R, est composé d'une partie minérale et une autre organique. Il résulte d'un alliage de la première synthèse et de l'adsorbant RCA. Le DRX a montré que la structure HDL existe, bien qu'elle soit de faible cristallinité. BiTi-R est traité thermiquement à 600°C (BiTi-Rc). Les deux matériaux sont testés comme photocatalyseurs sous les rayons ultraviolets et solaires pour la dégradation de deux colorants : bleu d'Evans et l'indigo carmin.

Chapitre II

**Photodégradation hétérogène des colorants
cationiques sous les rayonnements UV et solaires
avec le matériau BiTi-OMM.**

Chapitre II Photodégradation hétérogène des colorants cationiques sous les rayonnements UV et solaires avec le matériau BiTi-OMM

II.1 Introduction

Les colorants cationiques sont largement utilisés dans différentes industries [41]. Ces colorants ont des structures complexes avec différents groupements fonctionnels [42]. Ils possèdent une solubilité importante dans l'eau et une toxicité variable dans l'environnement en fonction de leur famille, de leur structure et de leur concentration [43]. De plus, leur caractère persistant les rend difficilement biodégradables [44]. La photocatalyse hétérogène est une solution adéquate et efficace dans l'élimination des polluants organiques bio-récalcitrants [45,46, 47]. Cette technique repose sur la photoexcitation d'un semi-conducteur, qui est dans la présente étude le BiTi-OMM [48]. Des électrons vont migrer de la bande de valence à la bande de conduction. Les paires électrons « e⁻ » / trous « h⁺ » réagissent avec le milieu et génèrent des espèces radicalaires hautement oxydantes responsables de la dégradation des polluants [49].

II.2 Matériels et méthodes

Dans ce travail, les matériaux (BiTi-HDL et BiTi-OMM) sont testés dans la photo-oxydation des colorants cationiques, en l'occurrence : la rhodamine B (RhB) et le cristal violet (CV). Afin de voir le potentiel que peut avoir le matériau BiTi-OMM, dans la dégradation de divers polluants organiques, un colorant supplémentaire, le bleu de méthylène est également étudié (les structures des colorants, voir partie I, chapitre I). Ces colorants sont de nature carcinogènes, mutagènes et génotoxiques, responsables de nombreuses altérations chez les êtres vivants [50, 51, 52, 53]. Certains d'entre eux, comme la rhodamine B, sont interdits d'utilisation comme colorants alimentaires dans de nombreux pays [50].

II.2.1 Détermination des longueurs d'onde maximale et équations des droites d'étalonnage des différents colorants

La détermination des longueurs d'onde maximale λ_{\max} , des solutions préparées des colorants : rhodamine B (RhB), cristal violet (CV) et bleu de méthylène (BM), ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre U V -Visible de type Jasco V-730, muni d'une cuve en quartz de 1cm de trajectoire optique. Un balayage, effectué dans un intervalle de longueur d'onde allant de 400 à 800 nm, a permis de déterminer la longueur d'onde λ_{\max} qui correspond à une bande caractéristique très intense dans le domaine du visible. Les droites d'étalonnage suivent la loi



de Beer Lambert avec des coefficients de corrélation R^2 proches de l'unité. Les résultats sont regroupés dans le tableau II-1.

Tableau II-1 : Les différentes équations des droites d'étalonnage des colorants

Colorants	λ (nm)	C_{filles} (mg/L)	Equations	R^2
rhodamine B (RhB)	553	0-8	Abs = 0,1925 C	0,9998
Cristal violet (CV)	600	0-8	Abs = 0,1832 C	0,9992
Bleu de méthylène (MB)	664	0-8	Abs = 0,2005 C	0,9991

II.2.2 Etude de l'adsorption à l'obscurité

L'établissement du temps d'équilibre d'adsorption/désorption et la détermination de la capacité d'adsorption du matériau est déterminé en réalisant des expériences à l'obscurité.

Des masses de 100 mg et de 200 mg du matériau sont dispersées respectivement dans 100 mL des solutions des colorants RhB et CV de concentration de 10 mg/L. Les masses de BiTi-OMM ont été optimisées en effectuant des tests préliminaires. Les suspensions sont laissées sous agitation pendant 90 min avec des prélèvements à des intervalles réguliers. Les échantillons sont centrifugés, et le surnageant est analysé par le spectrophotomètre UV/Visible de type Jasco V-730 à 553, 600 et 664 nm pour RhB, CV et BM respectivement. Le taux d'adsorption et la quantité adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre sont calculés à partir des équations II-1 et II-2 respectivement.

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \quad \text{Eq II-1}$$

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq II-2}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du colorant en (mg/L) ;

C_e : Concentration du colorant à l'équilibre en (mg/L) ;

V : Volume de la solution du colorant en (L) ;

m : Masse de l'adsorbant en (g).

II.2.3 Activité photocatalytique

Les expériences de la photodégradation de la rhodamine B, du cristal violet et du bleu de méthylène ont été effectuées à température ambiante et au pH naturel des solutions des colorants (4,4 pour RhB, 5,9 pour CV et 6,0 pour le BM) en mode batch. Des suspensions de



100 mL contenant la masse optimale de matériau BiTi- OMM sont irradiées avec la lumière ultraviolette et solaire de 0 à 180 minutes après avoir atteint l'équilibre adsorption/désorption à l'obscurité. La chambre UVA est recouverte par des miroirs reflétant les rayonnements vers la solution. Elle est équipée de deux lampes type SYLVANIA de 15 W émettant une longueur d'onde de 368 nm et situées à 15 cm de la surface de la solution. Les suspensions sont exposées aux rayons solaires dans les mois de juin et de juillet de 12h à 18h où leur intensité varie de 0,12 à 0,25 W/m². De plus, la température varie de 27 à 38 °C et le volume moyen d'évaporation de l'eau des suspensions est de 12,2 mL. Les échantillons sont centrifugés et le surnageant est analysé par le spectrophotomètre UV/Visible de type Jasco V-730 à 553, 600 et 664 nm pour RhB, CV et BM respectivement. Les résultats de la cinétique de la photodégradation de RhB et CV ont été modélisés par des modèles non-linéaires (afin d'éviter toutes perturbations lors de la transformation linéaire) : le pseudo premier ordre « PPO » (EqII-3) et le modèle de Langmuir-Hinselwood « L-H » (Eq II-4). Ces deux modèles sont les plus utilisés pour décrire une réaction de photo-oxydation en phase hétérogène [54,55].

$$C = C_0 \exp(-K_1 \times t) \quad \text{EqII-3}$$

$$V_0 = \frac{K_{L-H} \times K_{ads} \times C_0}{1 + K_{ads} \times C_0} \quad \text{Eq II-4}$$

Avec K_1 constante apparente de la dégradation (min⁻¹), C_0 et C , sont les concentrations du colorant après adsorption à l'obscurité et à l'instant t respectivement. K_{L-H} et K_{ads} sont les constantes de Langmuir-Hinshelwood (mg.L⁻¹ min⁻¹) et d'adsorption (L.mg⁻¹) respectivement. La vitesse initiale de la photodégradation V_0 en (mg.L⁻¹min⁻¹) des colorants est calculée par la formule suivante :

$$V_0 = K_1 C_0 \quad \text{EqII-5}$$

II.2.4 Identification des espèces réactives

Pour connaître les espèces radicalaires impliquées dans la photodégradation des colorants, différents agents scavengers reconnus comme piègeurs des espèces radicalaires spécifiques, comme le nitrate d'argent capteurs d'électron, l'éthanol et l'isopropanol capteurs de radical hydroxyle, le dichromate de potassium capteur du radical super oxyde, l'acide acétique capteur de trous positif sont ajoutés aux suspensions [56,57].



II.2.5 Réutilisation du matériau

La stabilité du photocatalyseur BiTi-OMM a été testée en le réutilisant pour huit cycles sous rayonnement solaire dans les mêmes conditions décrites précédemment. Après la première utilisation, le matériau récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol, puis il est séché et réutilisé à nouveau en gardant le même rapport masse/volume (1 et 2 g/L pour le RhB et CV respectivement et $V = 100$ mL).

II.3 Résultats et discussions

II.3.1 Adsorption à l'obscurité

La cinétique et les isothermes d'adsorption de RhB et CV à l'obscurité par le matériau BiTi-OMM (avec un rapport 1 et 2 g/L pour le RhB et CV respectivement et $V = 100$ mL), sont illustrées dans la figure II-1. Le temps d'équilibre est atteint rapidement (5 minutes pour CV et 10 minutes pour RhB), le taux d'élimination devient presque constant. Ces résultats sont en parfaite cohérence avec plusieurs recherches [58, 59].

Selon les résultats obtenus, les suspensions seront agitées pendant 15 min à l'obscurité avant leur exposition aux rayonnements. En outre, la quantité maximale expérimentale adsorbée est de l'ordre de 4,27 et 3,22 mg de RhB et CV respectivement par gramme de BiTi-OMM.



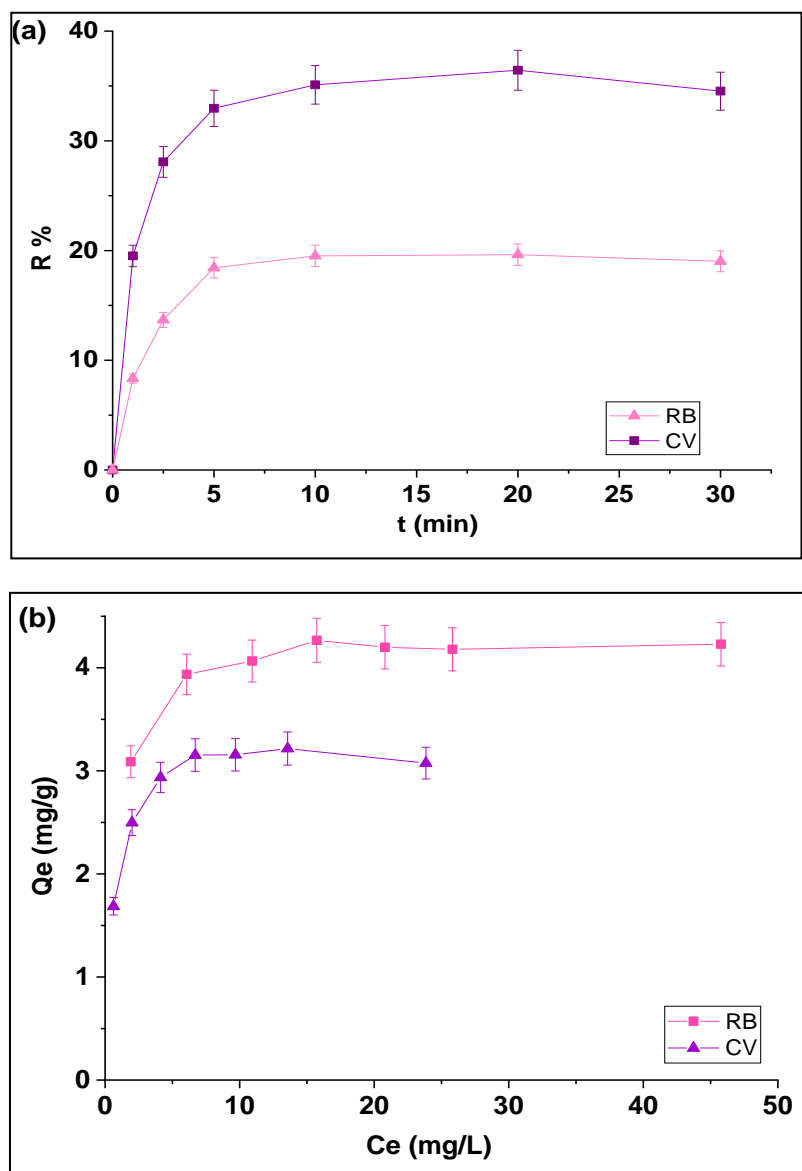


Figure II.1 : (a) Cinétiques et (b) Isothermes d'adsorption des colorants RhB et CV par le matériau BiTi-OMM à l'obscurité.

II.3.2 Etude de la photodégradation catalytique de la rhodamine B, du cristal violet et du bleu de méthylène :

II.3.2.1 Photolyse directe de RhB, CV et BM

Afin d'étudier la persistance et le caractère récalcitrant des trois colorants, des solutions aqueuses de 100 mL des colorants d'une concentration de 10 mg/L ont été exposées aux irradiations solaires et ultraviolettes sans les matériaux (voir la figure II.2).



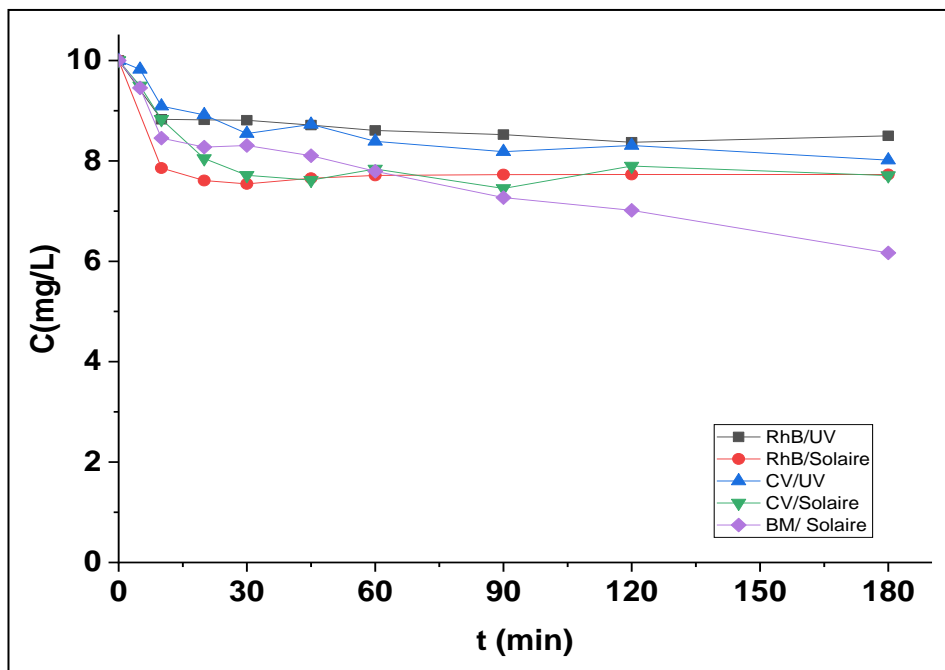


Figure II.2 : Photolyse directe des colorants RhB, CV et BM sous rayonnements UV et solaires.

Après une exposition de 180 minutes, les taux de décoloration des solutions de rhodamine B, sont de l'ordre de 14,8 et 22,7% obtenus sous les rayons UV et solaires respectivement. La photolyse directe de RhB (en juin 2018) a diminué la coloration de la solution par 16,9% [58]. Cet écart est dû aux variations des conditions climatiques. Les solutions de cristal violet atteignent des taux de décoloration de 19,8% sous rayonnement UV et de 22,9% sous rayonnement solaire. L'analyse de ces résultats révèle que la photolyse solaire est plus efficace et meilleure que celle sous les rayonnements UV. L'exposition du bleu de méthylène aux rayonnements solaires réduit son taux de coloration de 38,3%. Ces taux de décoloration n'évoluent pas en prolongeant le temps de traitement. Ces tests mettent en évidence le caractère récalcitrant des trois colorants.

II.3.2.2 Dégradation catalytique sous les rayons UV et solaires

La photodégradation des colorants CV et RhB a été également suivie en présence des matériaux BiTi -HDL et BiTi-OMM sous les deux sources d'irradiation (figure II.3).



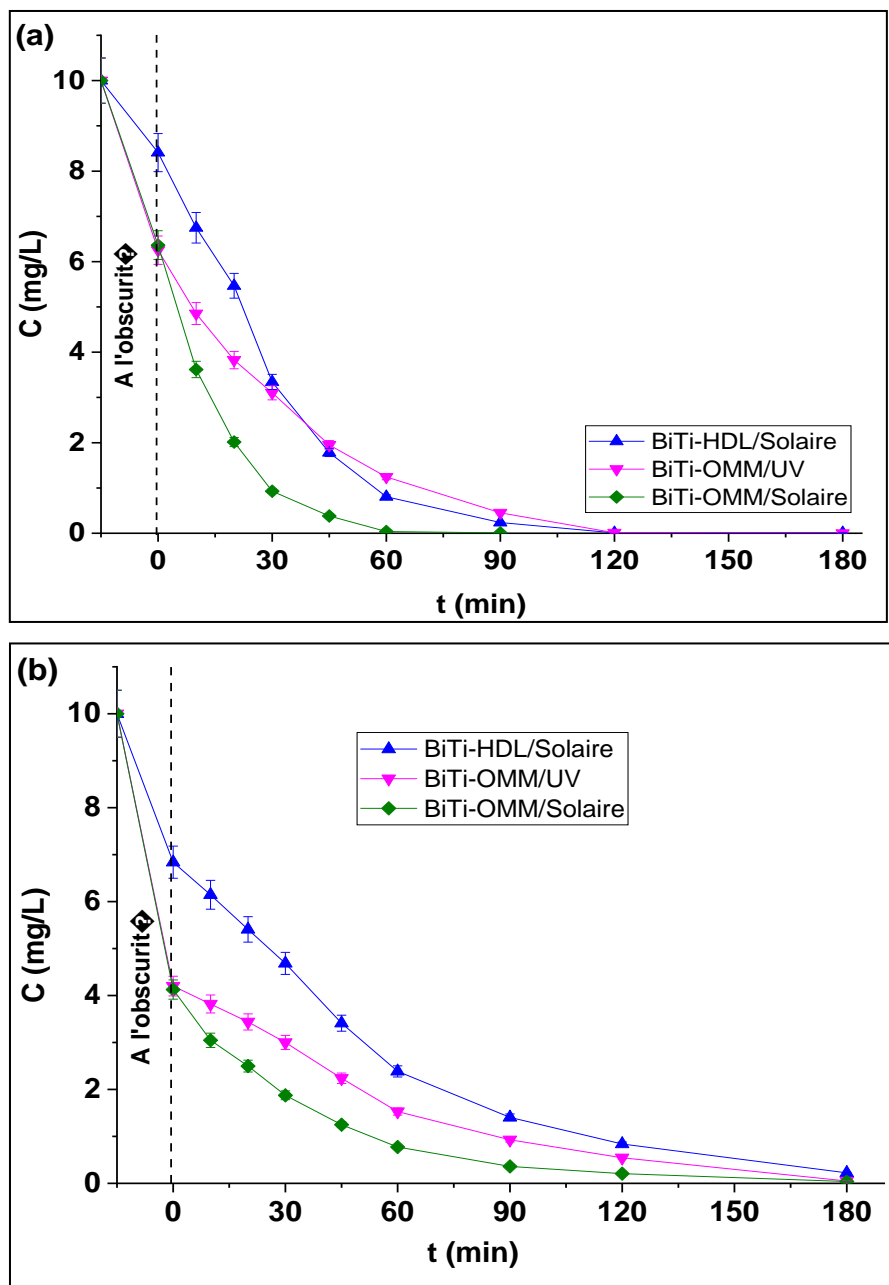


Figure II.3 : Cinétiques de la photodégradation de (a) RhB et (b) CV en présence des matériaux BiTi-HDL et BiTi-OMM sous rayonnements solaires et UV.

La dégradation catalytique du RhB (Figure II.3.a) était totale (99,6%) en présence de BiTi-OMM après 60 min d'exposition au soleil. Par contre, il a fallu doubler ce temps sous l'irradiation UV (120 min) afin d'avoir le même résultat. La décoloration de RhB était complète également (99,9% à 120 min) par le système BiTi-HDL/soleil. Le BiTi-OMM garde son efficacité photocatalytique avec le deuxième colorant CV (Figure II.3.b) où le taux de dégradation est de 97.9 et 94.5% après un traitement de 120 min sous l'irradiation solaire et ultraviolette respectivement. De plus, ce taux vaut 91.6% en présence de BiTi-HDL sous les



rayons solaires. La structure du CV a une résistance à la dégradation photocatalytique supérieure à celle du RhB. Ces résultats montrent également que l'activité photocatalytique du matériau BiTi-OMM est meilleure sous l'irradiation du soleil.

A titre comparatif avec RhB et CV, la photocatalyse solaire du colorant BM a été effectuée en présence de BiTi-OMM. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure II.4.

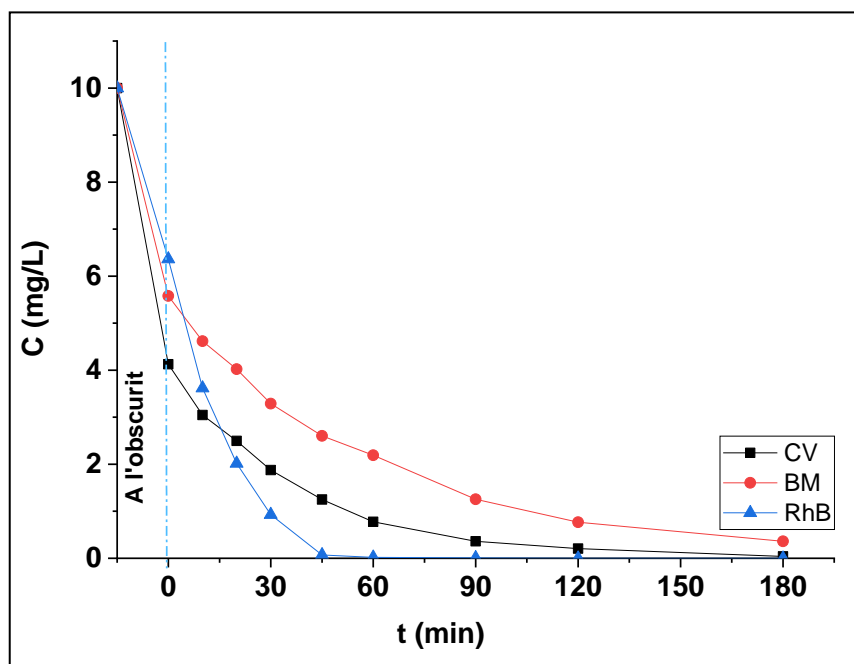


Figure II.4 : Evolution de la concentration résiduelle des colorants RhB, CV et BM traités par le système BiTi-OMM/Soleil.

Après 180 minutes d'exposition solaire en présence de BiTi-OMM le taux de dégradation de BM est de 96,4%. Ce résultat montre le bon potentiel, du matériau BiTi-OMM à dégrader des différents polluants organiques sous les rayons solaires.

II.3.2.3 Evolution spectrale de la dégradation sous rayonnement solaire des colorants par BiTi-OMM

Le suivi spectral de la dégradation des trois colorants par le système BiTi-OMM/soleil illustré dans la figure II.5, montre la diminution progressive de l'intensité des bandes d'absorption dans l'intervalle de 220 à 650 nm pour la rhodamine B (Figure II.5-a), et de 220 à 750 nm pour le CV (Figure II.5-b) et le BM (figure II.5-c). En prolongeant le temps du traitement, ces bandes disparaissent en atteignant des valeurs proches de zéro. Un effet hypsochrome des bandes caractéristiques de RhB, CV et BM dans la région du visible est



Chapitre II Photodégradation hétérogène des colorants cationiques sous les rayonnements UV et solaires avec le matériau BiTi-OMM.

observé au cours de la dégradation après 20 min d'irradiations qui peuvent suggérer un changement dans la structure des colorants et la présence de sous-produits [60,61]. La coloration des solutions diminue avec le temps jusqu'à où la couleur des solutions : rose de RhB, violette de CV et bleu de BM deviennent incolores. Ces résultats indiquent la dégradation de la molécule des colorants.



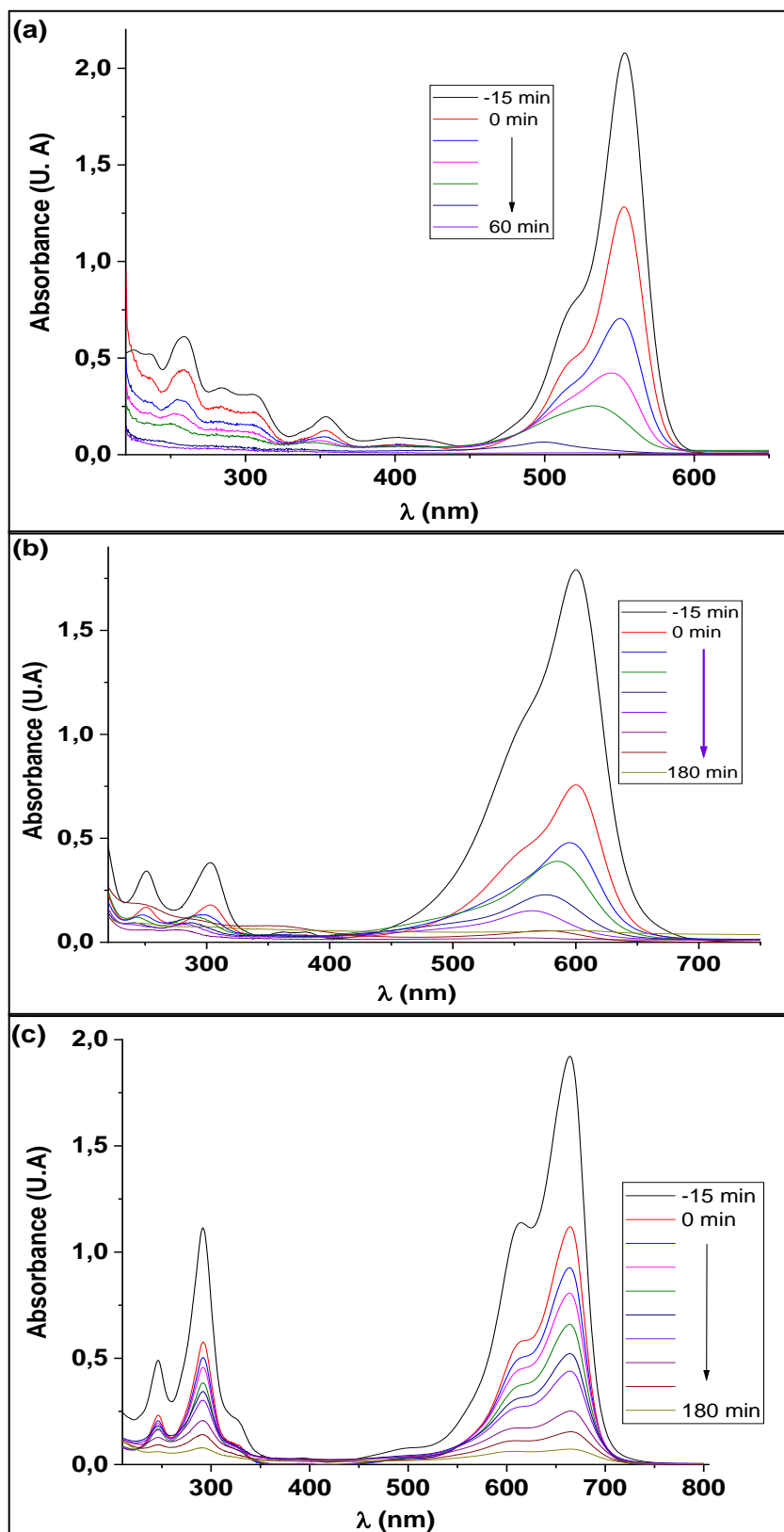


Figure II.5 : Evolution spectrale de dégradation de (a) RhB, (b) CV et (c) BM en présence de BiTi-OMM sous rayonnements solaires.



II.3.2.4 Effet de la concentration initiale des colorants

Afin de connaître les seuils de l'efficacité photocatalytique de BiTi-OMM pour une charge polluante supérieure, une étude de la variation des concentrations initiales est effectuée allant de 5 à 50 mg/L pour le RhB (dose 1 g.L⁻¹) et de 4 à 16 mg.L⁻¹ pour le CV (dose 2 g.L⁻¹). Toutes les suspensions ont été exposées au soleil pendant 180 minutes. Les courbes présentées dans la figure II.6 montrent que le temps de traitement augmente avec la concentration initiale du colorant. Le matériau BiTi-OMM a le potentiel de dégrader des quantités élevées pour les deux colorants.

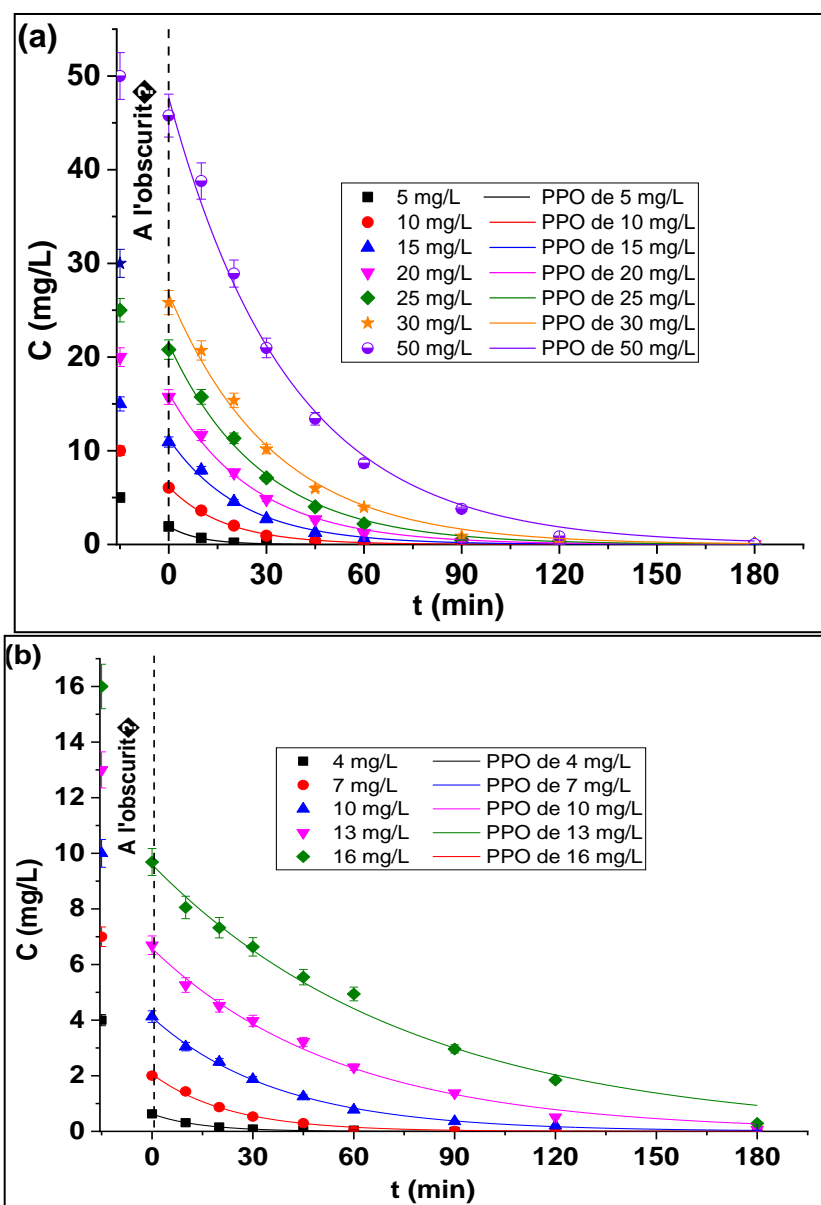


Figure II.6 : Cinétiques de la photodégradation de (a) RhB et (b) CV à différentes concentrations initiales en présence de BiTi-OMM sous rayonnements solaires.



Les résultats de la cinétique de la photodégradation de RhB et CV ont été modélisés par les modèles non-linéaires, du pseudo premier ordre « PPO » (Figure II.6) et le modèle de Langmuir-Hinshelwood « L-H » (Figure II.7) [62].

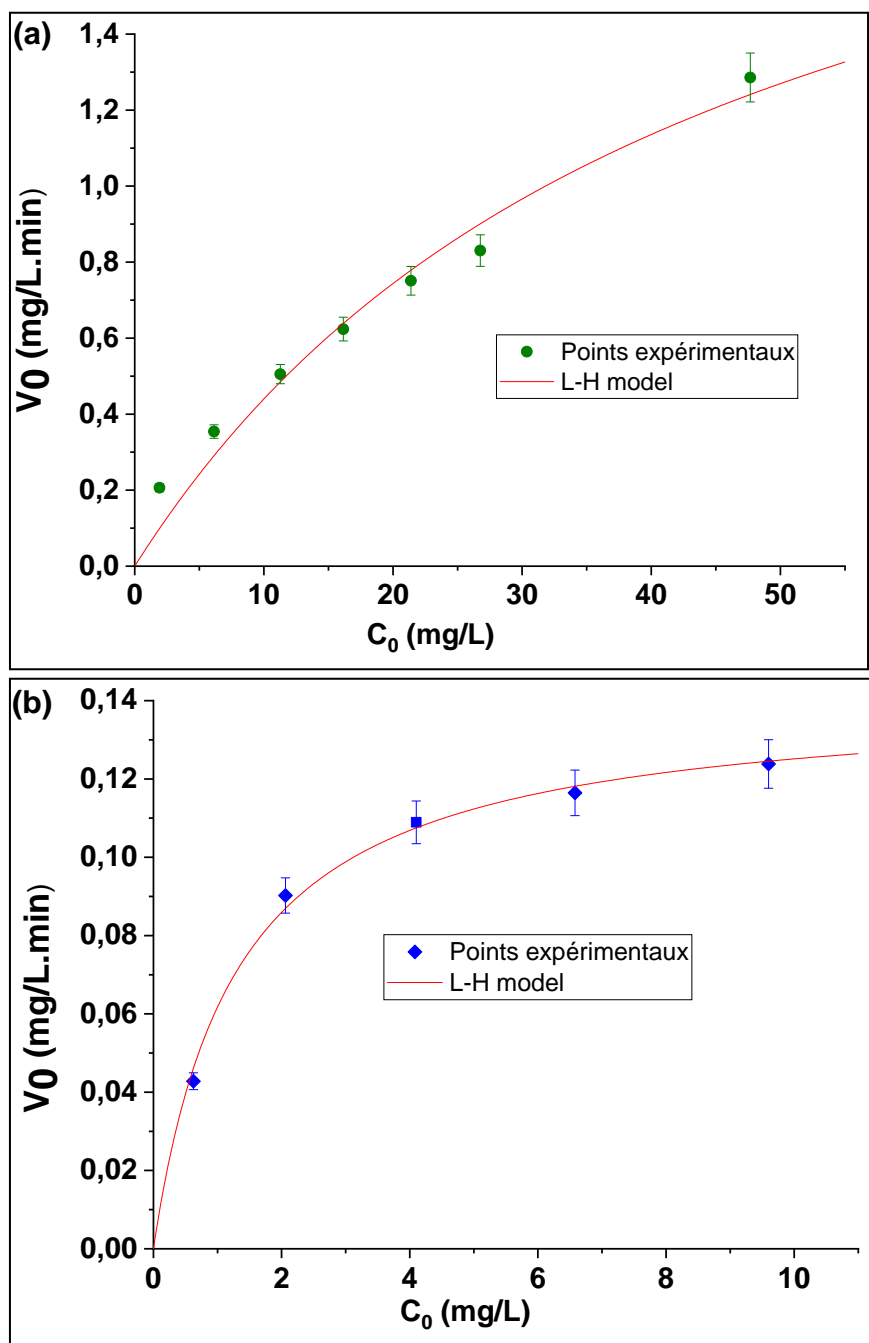


Figure II.7 Application du modèle non linéaire de Langmuir-Hinshelwood aux résultats de la photodégradation de (a) RhB et de (b) CV.



Les paramètres des modèles PPO et L-H ont été déterminés et regroupés dans tableau II-2.

Tableau II-2 : Paramètres des modèles non-linéaires du pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de Langmuir-Hinshelwood « L-H ».

Ci (mg/L)	PPO		Langmuir-Hinshelwood		
	K ₁ (min ⁻¹)	R ²	K _{L-H} (mg/L. min ⁻¹)	K _{ads} (L.mg ⁻¹)	R ²
Rhodamine B					
5	0,10752	0,998	2,403	0,0224	0,968
10	0,05765	0,997			
15	0,04482	0,994			
20	0,03862	0,996			
25	0,03511	0,996			
30	0,03103	0,994			
50	0,02697	0,994			
Cristal violet					
4	0,0685	0,997	0,141	0,777	0,993
7	0,0438	0,992			
10	0,0265	0,998			
13	0,0177	0,993			
16	0,0129	0,988			

Il apparait que les valeurs des coefficients de corrélation sont supérieures à 0,988 indiquant l'adéquation des modèles aux résultats obtenus. Les valeurs de la constante cinétique K₁ diminuent avec l'augmentation de la concentration, ce qui montre un ralentissement de la vitesse de la photodégradation. La constante de L-H de la rhodamine B est largement supérieure à celle obtenue pour le cristal violet ce qui révèle que la molécule du colorant RhB se dégrade rapidement par rapport au CV (tableau II-2). En revanche, la constante d'adsorption est plus élevée pour le cristal violet.

II.3.2.5 Influence simultanée de la concentration et la hauteur de la solution

La pénétration des rayonnements peut être inhibée par une augmentation de la concentration où la coloration devient intense (C) et/ou par la hauteur de la solution des substrats (h). Afin de voir quel paramètre affecte plus le rendement de la photodégradation catalytique, une série d'expériences est réalisée en fixant la quantité initiale du colorant avec variation de C et h (diamètre du photo réacteur = cte). Les cinétiques de la photodégradation de RhB et CV en fonction de C et h, et leur modélisation par le modèle non linéaire du PPO sont



présentés dans la figure II.8. Les paramètres du PPO sont déterminés et rassemblés dans le tableau II-3.

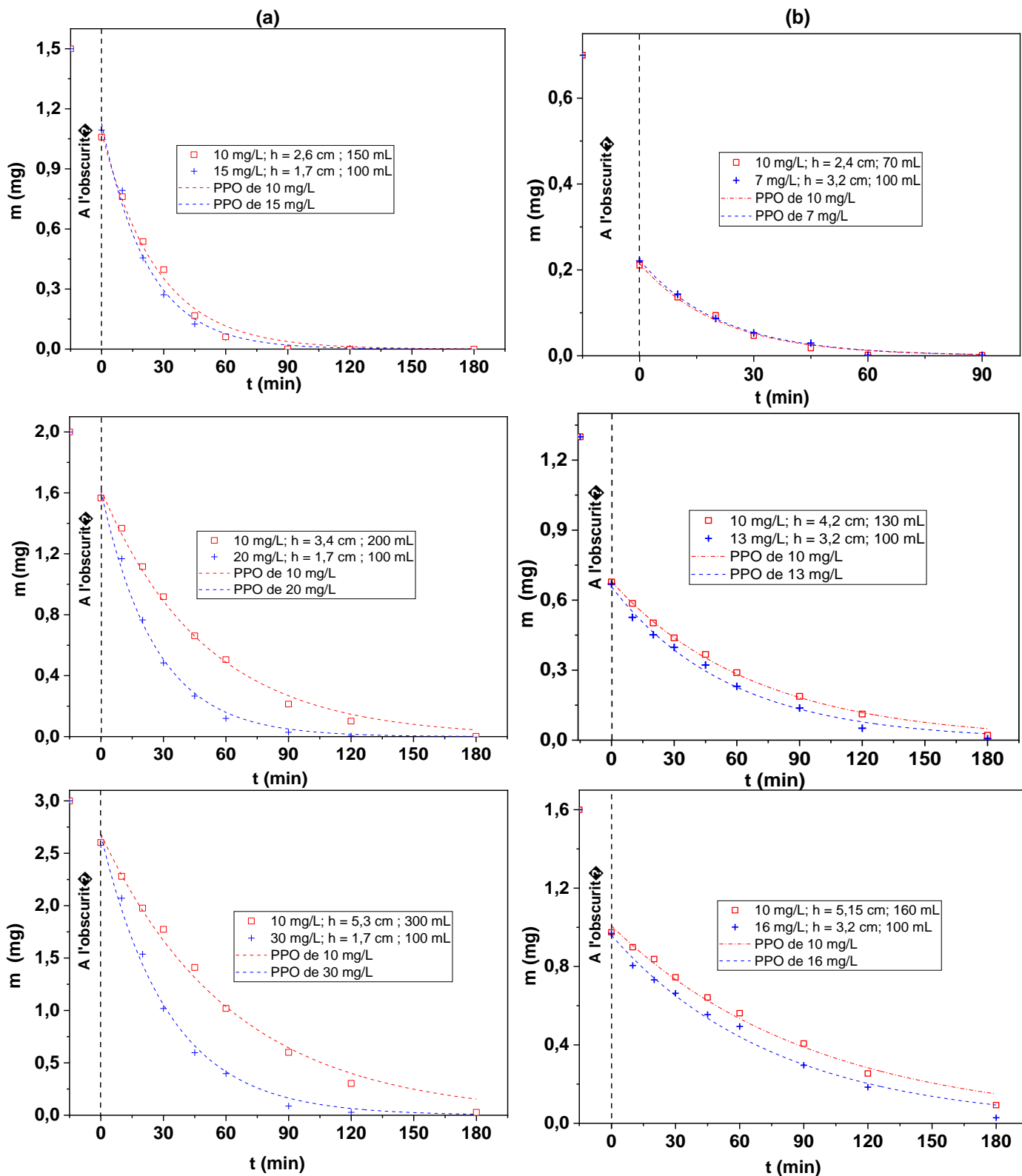


Figure II.8 : Influence de la concentration et de la hauteur de la solution sur la photodégradation solaire de (a) RhB et (b) CV en présence de BiTi-OMM.



L'analyse des résultats obtenus révèle que la photodécoloration des colorants est rapide pour les concentrations élevées, indiquant ainsi que la hauteur de la solution inhibe plus la diffusion de la lumière dans les zones profondes. De plus, l'écart entre les deux K_1 augmente avec Δh puis il diminue progressivement jusqu'à la valeur de zéro (tableau II-3). Cette valeur indique que h et C freinent la pénétration des rayons de la même manière.

Tableau II-3 : Paramètres du modèle du premier pseudo ordre « PPO » pour l'effet de la concentration initiale et de la hauteur.

m_i (mg)	C (mg/L)	h (cm)	Δh (cm)	K_i (min ⁻¹)	ΔK_i (min ⁻¹)	R^2
Rhodamine B						
1,5	10	2,6	0,9	0,0373	0,0075	0,993
	15	1,7		0,0448		0,994
2,0	10	3,4	1,7	0,0200	0,0186	0,995
	20	1,7		0,0386		0,996
3,0	10	5,3	3,6	0,0159	0,0151	0,992
	30	1,7		0,0310		0,994
Cristal violet						
0,7	10	2,4	0,8	0,0476	0,0002	0,991
	07	3,2		0,0474		0,996
1,3	10	4,2	1,0	0,0146	0,0032	0,997
	13	3,2		0,0178		0,993
1,6	10	5,15	1,95	0,0106	0,0023	0,990
	16	3,2		0,0129		0,988

II.3.2.6 Effet de diamètre

La photocatalyse hétérogène peut être affectée par la forme du photo réacteur. Dans cette partie d'étude, la concentration et le volume des solutions de cristal violet sont fixés respectivement à 10 mg/L et 100 mL. Ces dernières sont introduites dans des réacteurs de diamètres différents (4,9 ; 6,3 et 8,3 cm). Les suspensions ont été traitées par le système BiTi-OMM/soleil pendant 180 minutes. Les cinétiques de la photodécoloration du colorant en fonction du diamètre, et leur modélisation par le modèle non linéaire du PPO sont présentées dans la figure II.9. Les paramètres du PPO sont regroupés dans le tableau II-4.



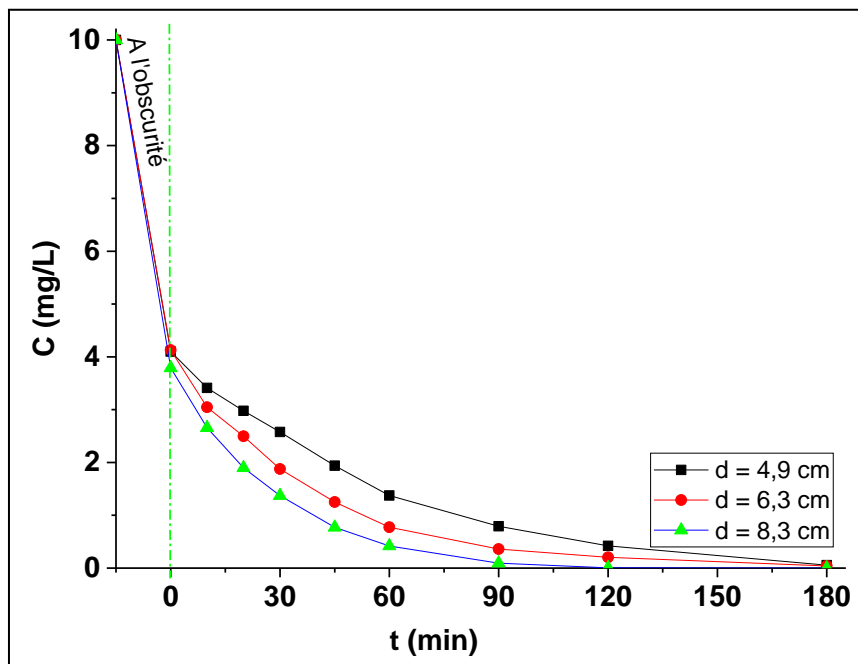


Figure II.9 : Etude de l'effet du diamètre du photo réacteur sur la photodégradation de CV par le système BiTi-OMM/Soleil.

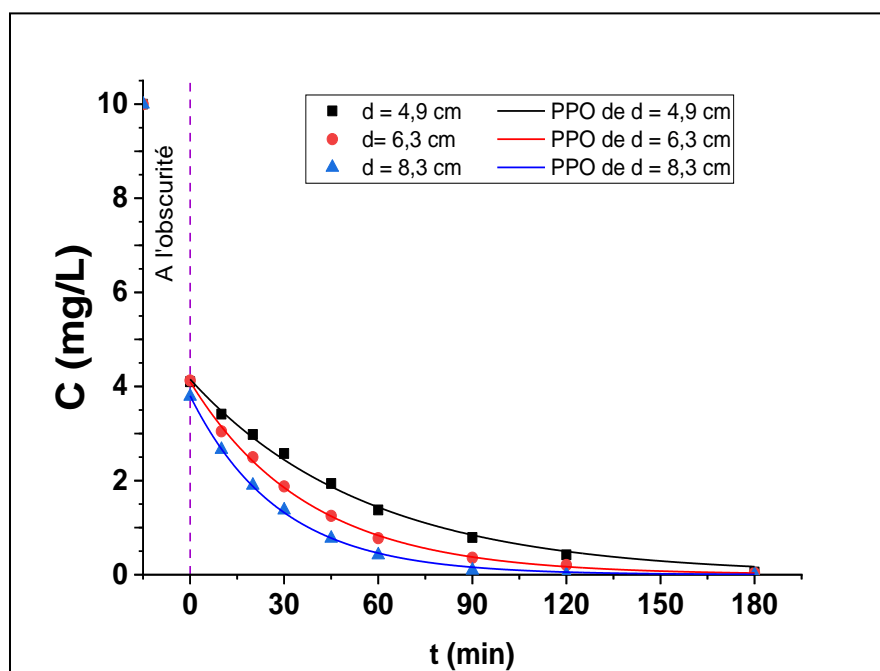


Figure II.10 : Application du modèle « PPO » sur l'effet du diamètre du photo réacteur sur la photodégradation de CV par le système BiTi-OMM/Soleil.

L'allure des courbes montre que l'efficacité du photocatalyseur est étroitement liée au diamètre du photo-réacteur, plus le diamètre est grand, plus la hauteur diminue, ce qui permet



une bonne pénétration des photons et ainsi une augmentation de l'efficacité du semi-conducteur.

Tableau II-4 : Paramètres du modèle du premier pseudo ordre pour l'effet du diamètre.

C (mg/L)	d (cm)	K_i(min⁻¹)	R²
10	4,9	0,0177	0,996
	6,3	0,0265	0,998
	8,3	0,0353	0,999

II.3.3 Effet scavenger [63]

Afin de déterminer la nature des espèces radicalaires participant à l'oxydation de la rhodamine B, des agents scavengers avec de concentrations initiales 0,001M ont été introduits dans les solutions de colorants. Le nitrate d'argent piègeur d'électron (e^-), l'éthanol et l'isopropanol piègeurs des radicaux hydroxyles (OH^\cdot), le bichromate de potassium et l'acide acétique piègeur de superoxyde (O_2^-). Les mêmes expériences ont été refaites avec le deuxième colorant (CV) où les substances introduites sont : l'isopropanol, le dichromate de potassium l'acide formique et le peroxyde d'hydrogène piègeurs : des radicaux hydroxyles (OH^\cdot), du superoxyde (O_2^-), du trou (h^+) et de l'électron (e^-), respectivement avec une concentration de 0,01M.



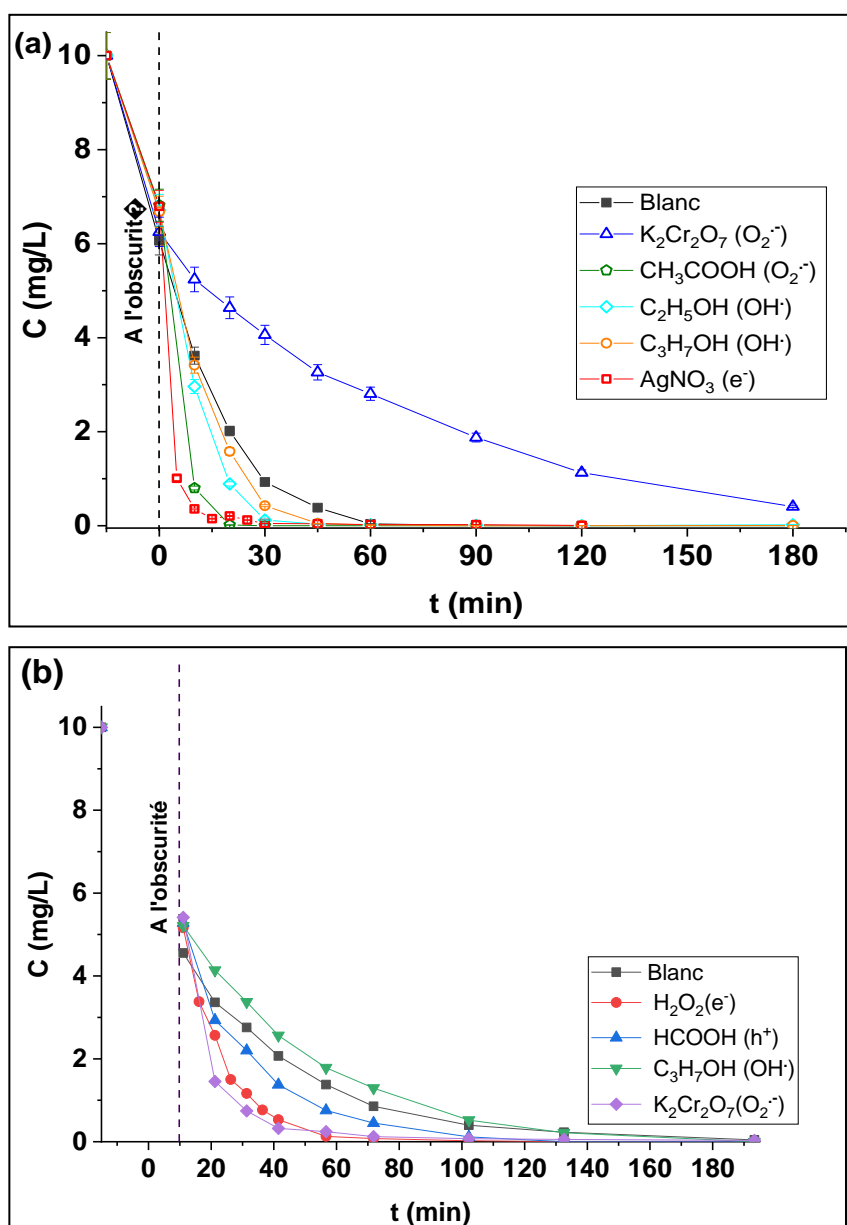


Figure II.11 : Effet scavenger pour la décoloration du (a) RhB et (b) CV.

La figure II.11 a montré que la photodégradation de RhB est améliorée par l'ajout du nitrate d'argent (empêchant la recombinaison de la paire e^- / trou). La présence de l'éthanol et de l'isopropanol n'a pas affecté la cinétique de décoloration du colorant, indiquant ainsi que le radical hydroxyle ne participe pas dans le mécanisme de la photo-oxydation du colorant. En revanche, l'ajout du dichromate de potassium inhibiteur du $O_2^{\cdot-}$ a réduit la vitesse de la photodégradation du RhB de 28,1% ce qui prouve que le radical superoxyde est impliqué dans la réaction de la dégradation. De plus, l'addition de l'acide acétique (un agent scavenger de $O_2^{\cdot-}$.)



n'a pas influencé le rendement de la dégradation. Ce résultat est peut-être expliqué par la faible valeur de sa constante de vitesse de réaction avec des radicaux superoxydes [64,65, 66].

L'addition des agents scavengers peroxyde d'hydrogène, dichromate de potassium et l'acide formique à la solution de cristal violet pour piéger respectivement l'électron, le superoxyde et le trou n'a pas induit une limitation de la photodégradation (figure II.10.b). L'introduction de l'isopropanol à la solution de colorant a ralenti la vitesse de dégradation, ce qui peut expliquer l'implication du radical OH[•] dans le processus de dégradation. Ces résultats suggèrent la présence d'autres radicaux responsables de la dégradation du cristal violet.

II.3.4 Stabilité et réutilisabilité de BiTi-OMM

La réutilisation du photocatalyseur a un intérêt économique et écologique. La stabilité de BiTi-OMM pour la dégradation des colorants a été testée pour huit utilisations consécutives sous les rayons du soleil. La figure II-12 a montré les histogrammes du taux de décoloration de RhB et CV atteignant les 100% indiquant l'invariabilité de l'efficacité du photocatalyseur BiTi-OMM. De plus, la constante cinétique du modèle non linéaire PPO de chaque réutilisation diminue légèrement pour le colorant RhB (de 0,077 à 0,038 min⁻¹). Par contre, pour le deuxième colorant CV, la valeur de K₁ reste presque inchangée (de 0,038 à 0,034 min⁻¹). Le matériau BiTi-OMM a une bonne stabilité et garde son efficacité photocatalytique après plusieurs cycles de réutilisation.



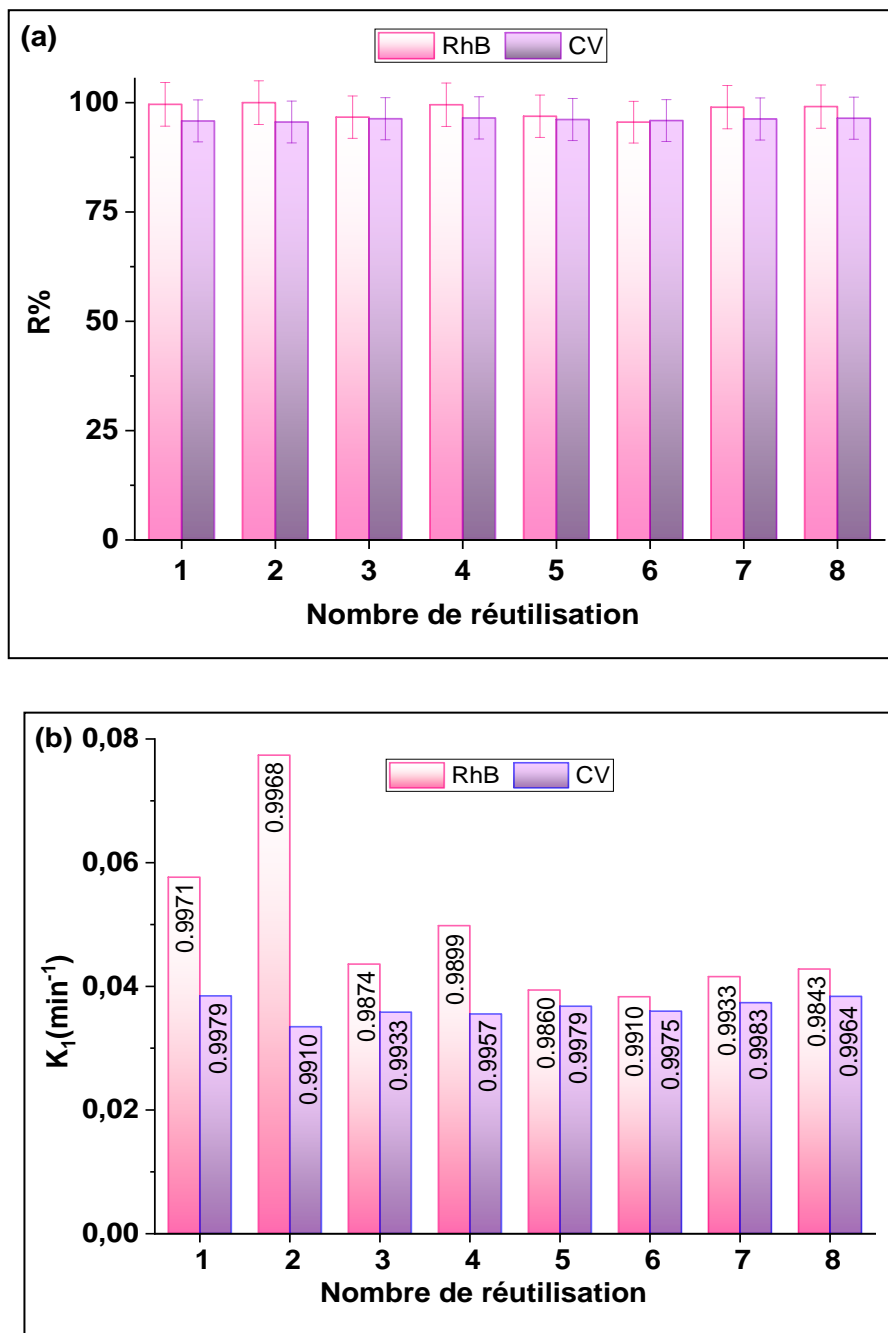


Figure II.12 : Etude de la stabilité de BiTi-OMM pour 8 cycles à la photodégradation de RhB et CV après 90 minutes sous rayonnements solaires.



II.4 Conclusion

Le matériau HDL « BiTi-HDL » et son produit calciné « BiTi-OMM » sont synthétisés et utilisés comme des photocatalyseurs pour la dégradation des polluants organiques en solution aqueuse en l'occurrence la rhodamine B, le cristal violet et le bleu de méthylène, sous l'irradiation ultra violette et solaire. L'étude a montré que BiTi-OMM possède une efficacité photocatalytique meilleure sous l'irradiation solaire, où les taux de la décoloration du RhB, CV et BM sont de l'ordre de 99,6, 97,9 et 96,4% après 120 min de traitement respectivement. L'oxydation du RhB était plus rapide par rapport au CV et au BM. La cinétique de la photodégradation des colorants en présence du catalyseur suit les modèles non linéaires du pseudo premier ordre et de Langmiur-Hinshelwood. L'absence du radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ a diminué le taux de la décoloration du RhB de 28,1% ce qui indique sa participation dans le mécanisme de l'oxydation de ce colorant. Les agents scavengers ajoutés dans la solution du CV n'ont pas eu d'effet sur la réaction de la photodégradation. Cette étude a montré également que les solutions les plus concentrées se dégradent plus rapidement que les diluées avec des profondeurs élevées pour la même quantité initiale du colorant. Il a été démontré que la cinétique de photodégradation de CV augmente avec l'augmentation du diamètre du photo-réacteur. La stabilité du matériau BiTi-OMM a été testée pour huit cycles où il garde ses performances photocatalytiques pour les deux colorants.



**Chapitre III Elimination des
colorants cationique et anionique par
des biosorbants.**

Chapitre III Elimination des colorants cationique et anionique par des biosorbants.

III.1 Introduction

Les utilisations excessives et intensives des colorants de synthèse dans différents domaines, rendent leurs effets nuisibles plus graves pour l'environnement, d'où la nécessité de traiter les rejets colorés par les méthodes adaptées [67]. L'adsorption est l'une des techniques conventionnelles les plus utilisées dans l'élimination des substances colorées afin de remédier et/ou de limiter leurs risques sanitaires [68,69]. Les matériaux adsorbants ont des origines variées, telles que : naturelle (les argiles, le charbon actif et les zéolites), synthétique (les zéolites synthétiques, les résines échangeuses d'ions, etc.), minérale, et dérivée des déchets ou de la biomasse (biochar, coquilles de différents aliments, etc.). De nombreuses études présentent des travaux de valorisation des déchets agricoles en les transformant en biosorbants efficaces dans l'élimination des colorants [70,71].

Dans cette étude deux biosorbants issus de la valorisation de déchet agricole ont été exploités : le premier est naturel ou brut noté NR et le second est modifié chimiquement, désigné RCA. Ils sont utilisés dans l'étude de la rétention de deux colorants, qui sont : la rhodamine B (RhB ; colorant cationique) et le bleu d'Evans (BE ; colorant anionique).

III.2 Matériels et méthodes

La rhodamine B est un colorant qui a fait l'objet de nombreuses applications, certaines études ont pointé du doigt la toxicité de ce colorant [72]. La rhodamine B est un colorant alimentaire prohibé dans plusieurs pays à cause de son effet cumulatif dans le système digestif, ce qui peut créer de nombreux problèmes médicaux [73,74]. Le colorant bleu d'Evans est répertorié comme un colorant toxique qui altère la fonction pulmonaire, le foie, les reins, la peau et les intestins. Il est également reconnu comme étant génotoxique et cancérigène [75,76].

III.2.1 Détermination du pH correspondant au point de charge zéro PCZ [77]

La nature des charges à la surface d'un adsorbant joue un rôle important dans le procédé d'adsorption. Elle régit les interactions électrostatiques à la surface de l'adsorbant avec le substrat. La surface de l'adsorbant est considérée comme neutre lorsque le $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pcz}}$ car la densité des anions est plus ou moins égale à celle des cations. La surface est chargée

négativement lorsque le pH est supérieur au pH_{pcz} et positive dans le cas contraire ($pH < pH_{pcz}$). Une masse de 150 mg des matériaux RCA et NR est dispersée dans une série de béchers contenant 50 mL d'une solution de NaCl (0,1M) qui ont différents pH_i initiaux. Les suspensions sont mises sous agitation pendant 48 heures, à la fin de ce temps les pH_f finaux des suspensions sont mesurés.

III.2.2 Effet du pH sur l'adsorption des colorants

Dans de nombreux travaux sur l'adsorption, la variation de pH a un impact direct sur la capacité d'adsorption d'un matériau [78]. L'influence du pH sur l'adsorption de RhB et du BE a été étudiée dans des solutions à différents pH allant de 2 à 12. Une masse de 20 mg de matériau est mise en suspension dans une solution de colorant de concentration de 25 mg/L. Après 24 heures de contact, les suspensions sont centrifugées (4000 tr/min) durant 30 minutes, la concentration finale résiduelle dans le surnageant est déterminée grâce à un spectrophotomètre UV- visible.

Le taux d'élimination (R%) est calculé suivant la formule ci-dessous :

$$R\% = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \times 100 \quad \text{Eq III-1}$$

Avec :

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/L)

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre du soluté dans la solution aqueuse (mg/L)

III.2.3 Etude de la cinétique d'adsorption des colorants

Cette étude permet de déterminer le temps de contact optimum pour atteindre l'équilibre adsorption/désorption (le moment où la quantité adsorbée n'évolue plus) et de déterminer l'ordre apparent de la vitesse d'adsorption des colorants.

Cette quantité adsorbée est calculée par l'équation suivante :

$$Q_e = \frac{(C_i - C_e)}{m} \times V \quad \text{Eq III-2}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

C_i : Concentration initiale du soluté (mg/L) ;

C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre du soluté dans la solution aqueuse (mg/L) ;

m : masse du matériau (g);

V : volume de la solution (L).

L'étude cinétique d'élimination des colorants RhB et BE a été faite en mode batch, à température ambiante et au pH naturel de la solution de colorant. Dans des solutions de 25 mL, de concentration de colorant de 25 mg/L, est introduite une masse de 20 mg de matériau, sous agitation continue pendant des durées comprises entre 25 min et 8 heures. La détermination de la concentration résiduelle est effectuée avec le même protocole décrit précédemment.

❖ **Modélisation de la cinétique**

Il existe de nombreux modèles mathématiques qui décrivent la cinétique du procédé d'adsorption [79]. Les cinétiques d'adsorption des colorants étudiés sont modélisées par les modèles du pseudo premier et second ordre, et par le modèle d'Elovich (voir tableau III-1).

Tableau III-1 : Différents modèles cinétiques appliqués à l'adsorption de RhB et BE par RCA et NR.

Modèle cinétique	Equation	paramètres
Pseudo premier ordre	$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 \times t})$	K_1 : constante du premier ordre.
Pseudo second ordre	$q_t = \frac{k_2 \times q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times q_e \times t}$	K_2 : constante du second ordre.
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \times \beta \times t)$	α, β : les constantes d'Elovich.

III.2.4 Isothermes d'adsorption

L'étude d'adsorption des colorants RhB et BE a été effectuée par le matériau brut NR et modifié RCA, dans le but de comparer leur efficacité dans la sorption des colorants. L'étude des isothermes a été effectuée avec le même rapport solide/solution (0,8 g/L) pour les deux matériaux à des valeurs de concentrations variables atteignant 60 mg/L. Les suspensions sont maintenues sous agitation continue pendant 6 heures. La lecture des concentrations résiduelles

se fera sur spectrophotomètre UV- visible après centrifugation en suivant les étapes décrites précédemment.

❖ **Modèles des isothermes appliqués à l'adsorption de RhB et BE**

De nombreux modèles d'isothermes sont connus et utilisés par différentes études d'adsorption [80]. Le tableau III-2 regroupe les modèles choisis et appliqués aux résultats de l'élimination de RhB et BE par les biosorbants.

Tableau III-2 : Les modèles d'isothermes appliqués à la sorption de RhB et BE par RCA et NR.

Les modèles d'isothermes	Equations	Paramètres
Langmuir	$q_e = \frac{Q_{max} \times k_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e}$	Q_{max} : Quantité maximale adsorbée. K_L : Constante de Langmuir.
Freundlich	$q_e = K_f \times C_e^{1/n_f}$	K_f, n_f : les constantes de Freundlich.
Redlich Peterson	$q_e = \frac{A_{RP} \times C_e}{1 + B_{RP} \times C_e^g}$	A_{RP}, B_{RP} : les constantes de Redlich peterson g : exposant reflétant la nature hétérogène du biosorbant.
Temkin	$q_e = B \times \ln(A \times C_e)$	A et B : respectivement les constantes de liaison et de la chaleur d'adsorption à l'équilibre.

III.2.5 Effet de température sur la sorption des colorants

La température du milieu est un facteur important dans le processus d'adsorption. Cette étude a été effectuée à différentes température : 298, 308, 318 et 328 K en utilisant RCA comme adsorbant. Les suspensions ont le même rapport solide/solution (0,8 g/L) avec une concentration de 30 mg/L. Ces dernières placées dans un bain marie réglé à la température désirée, sous agitation continue pendant 6 heures.

III.3 Résultats et discussions

III.3.1 Influence du pH sur la longueur d'onde λ_{\max} , et la détermination de la droite d'étalonnage de la rhodamine B et du bleu d'Evans

Un balayage des longueurs d'ondes (400 – 800 nm) a été effectué pour des solutions de la rhodamine B et du bleu d'Evans à des concentrations de 06 mg/L à 20 mg/L respectivement, à différents pH. Les spectres obtenus ont été réalisés 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, (figure III.1).

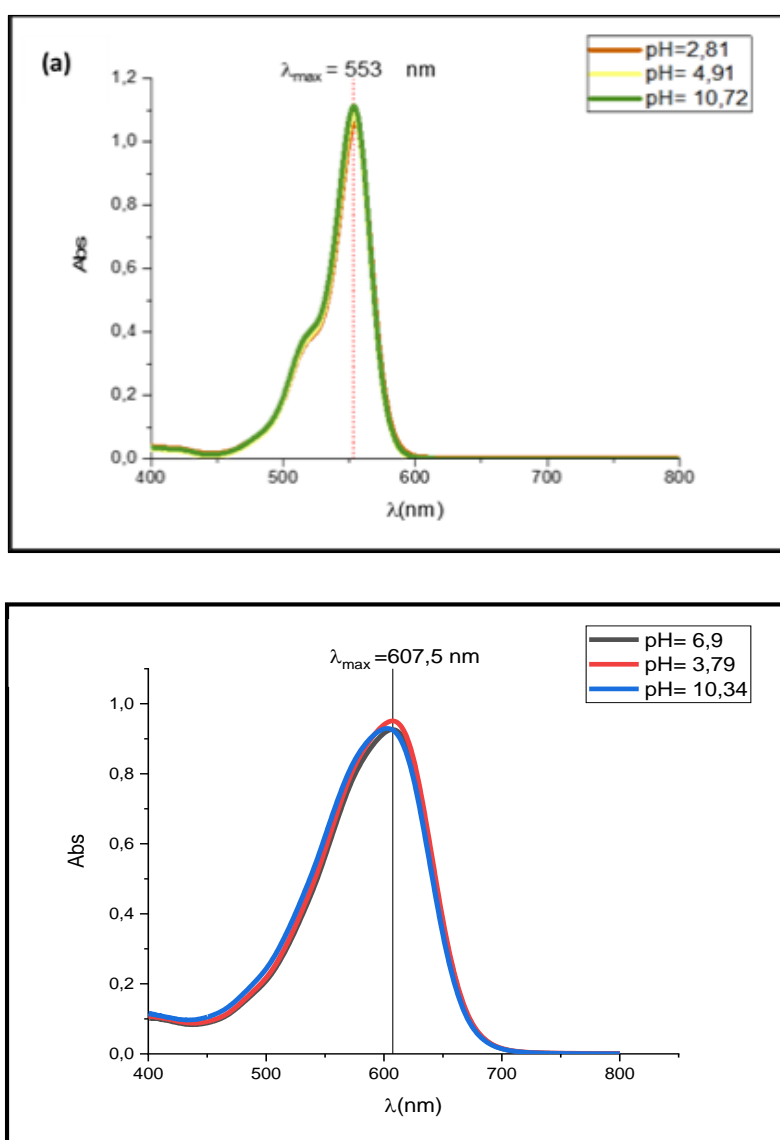


Figure III.1 : Longueur d'onde maximale de (a) RhB et (b) de BE à différents pH.

Chapitre III Elimination des colorants cationique et anionique par les biosorbants.

Aux valeurs λ_{\max} trouvées : 553 nm pour la rhodamine B et 607,5 nm pour le bleu d'Evans. Les équations des courbes d'étalonnage sont regroupées dans le tableau III-3, ci-dessous.

Tableau III-3 : Les équations des droites d'étalonnage de RhB et BE

Colorant	λ_{\max}	$C_{\text{file}} \text{ (mg/L)}$	Equation	R^2
rhodamine B	553	0 - 7	Abs = 0,1925 C	0,9998
Bleu d'Evans	607,5	0 - 25	Abs = 0,0514 C	0,9998

III.3.2 Détermination du pH_{PCZ} des biosorbants RCA et NR

Les résultats obtenus montre que les valeurs du pH_{PCZ} des biosorbants CRA et NR sont respectivement égales à 3,7 et 7,05 comme l'illustre la figure II.2.

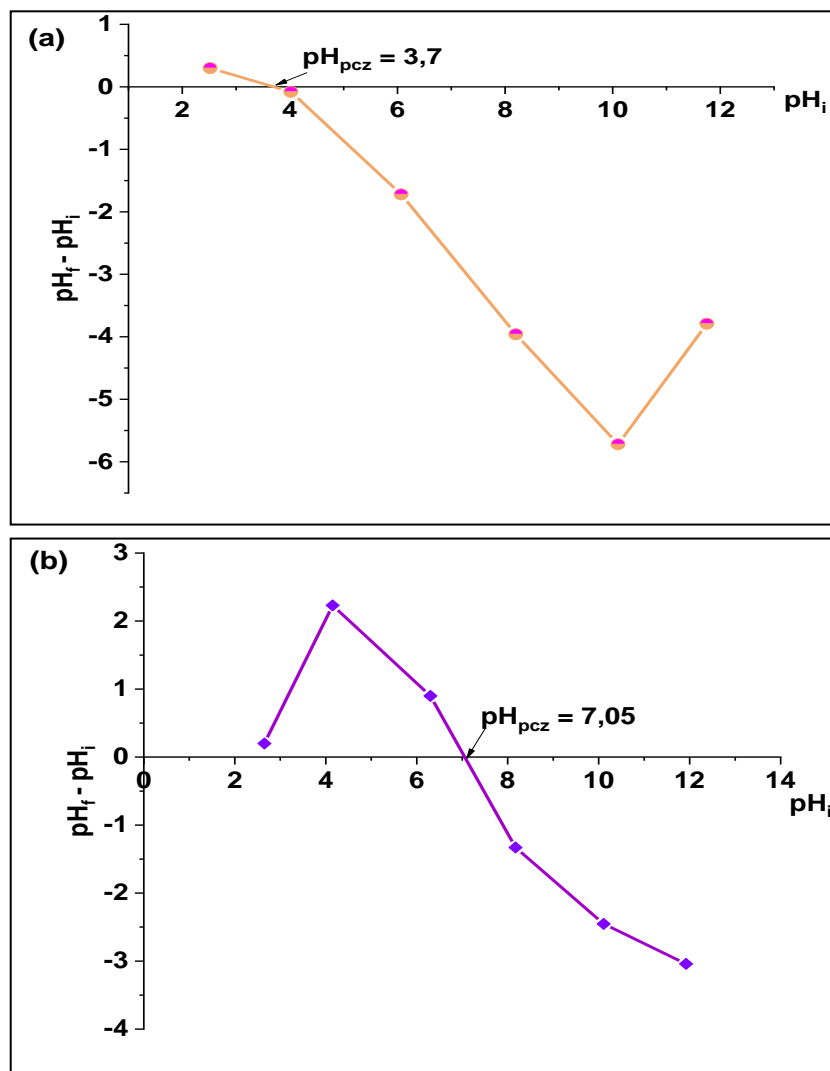


Figure III.2 : pH du point de charge zéro de (a) RCA et (b) NR.

Le biosorbant RCA est chargé positivement à sa surface aux pH inférieurs à 3,7 et négativement aux pH supérieurs à cette valeur. Par contre, la surface du biosorbant brut NR prend la charge positive aux pH inférieurs à 7,05 et négative au-delà de 7,05.

III.3.3 Effet du pH sur l'adsorption des colorants par RCA et NR

La figure III.3 montre que l'influence de la variation du pH initial des solutions de colorants sur la capacité d'adsorption des deux matériaux.

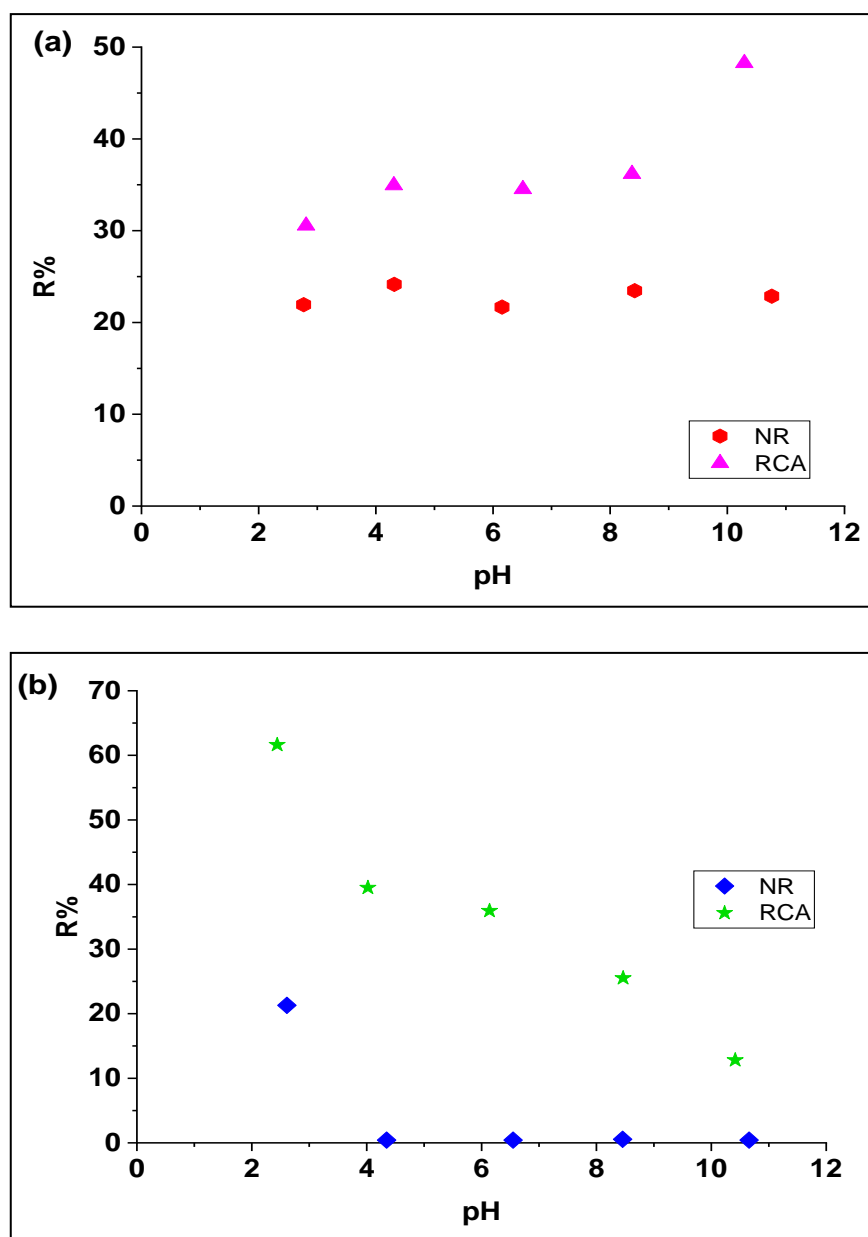


Figure III.3 : Effet de pH sur l'adsorption de (a) RhB et (b) BE par RCA et NR.

L'analyse des résultats présentés dans la figure II.3 montre que la sorption du RhB (de valence égale à +1) est plus importante au pH basique où la surface du matériau RCA est chargée négativement. En revanche, le taux d'élimination de ce colorant est presque stable avec le matériau NR. De plus, il a été observé que l'adsorption du BE (de valence égale à -4) est favorable au milieu acide avec les deux biosorbants où les forces d'attractions sont plus intenses. Durant cette étude, la sorption des deux colorants est effectuée aux pH naturels des solutions (RhB à $pH_i = 4,4$ et BE à $pH_i = 6,9$).

III.3.4 Cinétique de l'élimination de RhB et BE par les biosorbants RCA et NR

La figure III.4 présente les cinétiques d'adsorption des polluants RhB et BE par les matériaux RCA et NR.

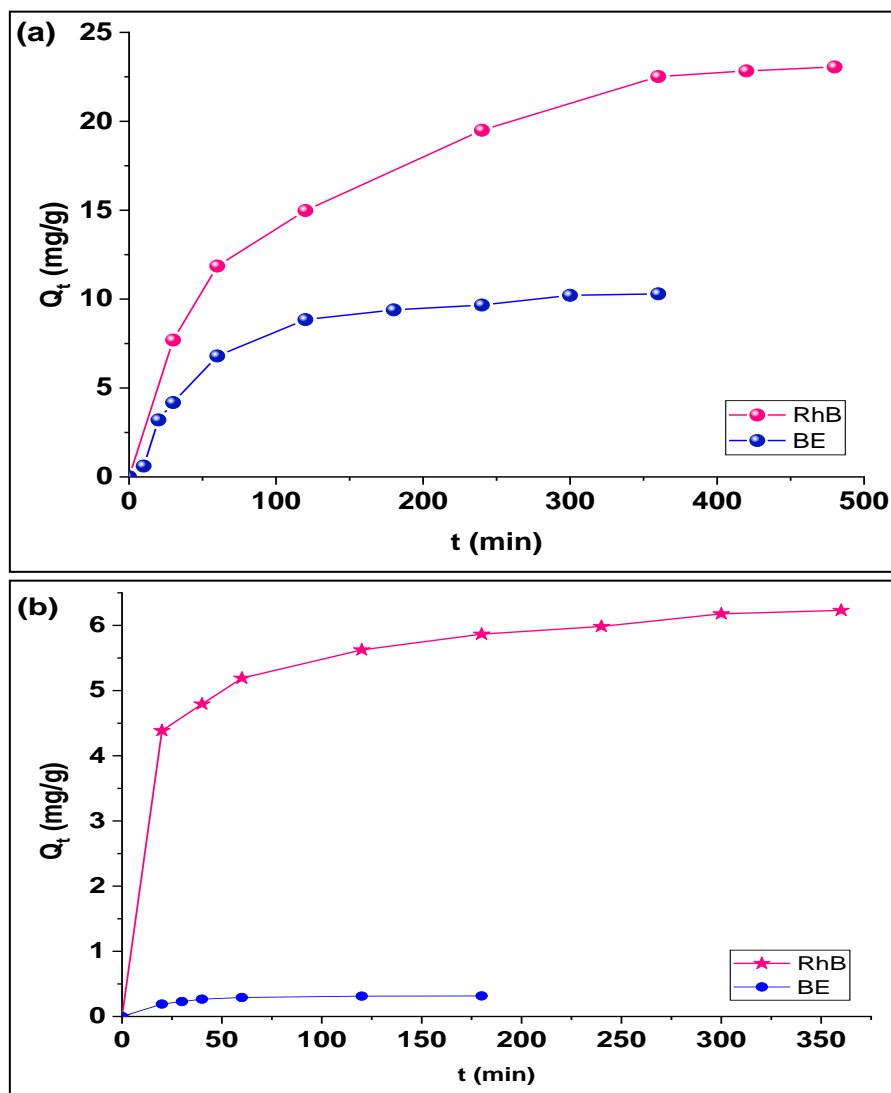


Figure III.4 : Evolution de la sorption des colorants RhB et BE avec (a) RCA et (b) NR.

Les courbes présentées dans la figure III.4 révèlent que l'équilibre de sorption de RhB avec les deux matériaux est atteint après 6 heures, dont les quantités adsorbées sont de l'ordre de 23,05 mg/g pour RCA et de 6,23 mg/g pour NR. Par contre, pour le deuxième colorant BE, le palier d'équilibre est atteint après 4 heures avec une capacité d'adsorption égale à 10,26 mg/g pour RCA et 0,315 mg/g pour NR. Ces résultats montrent que le biosorbant modifié est plus performant que le brut dans les conditions naturelles et il présente une bonne affinité envers les polluants cationiques où la quantité éliminée du RhB est plus de deux fois supérieure à celle du BE.

❖ Modélisation de la cinétique

L'application des différents modèles cinétiques sur nos résultats est illustrée dans les figures III.5 et III.6. Les différents paramètres ainsi que les coefficients de corrélation de ces modèles sont exposés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Les paramètres et coefficients de corrélation des différents modèles de cinétique appliqués à la rétention du RhB et BE par RCA et NR.

Colorants/ Adsorbant	Modèles cinétique		
	Pseudo premier ordre	Pseudo second ordre	Elovich
RB/RCA $q_{eExp} = 23,05$ mg/g	$R^2 = 0,9837$ $q_{ecal} = 22,60$ mg/g $K_1 = 0,0108$ min ⁻¹	$R^2 = 0,9954$ $q_{ecal} = 27,056$ mg/g $K_2 = 4,43 \cdot 10^{-4}$ g/mg.min	$R^2 = 0,9977$ $\alpha = 0,536$ mg/g.min $\beta = 0,158$ g/mg
RB/NR $q_{eExp} = 6,23$ mg/g	$R^2 = 0,9701$ $q_{ecal} = 5,869$ mg/g $K_1 = 0,0556$ min ⁻¹	$R^2 = 0,9932$ $q_{ecal} = 6,24$ mg/g $K_2 = 0,0159$ g/mg.min	$R^2 = 0,9994$ $\alpha = 28,72$ mg/g.min $\beta = 1,540$ g/mg
BE/RCA $q_{eExp} = 10,26$ mg/g	$R^2 = 0,9906$ $q_{ecal} = 10,10$ mg/g $K_1 = 0,0173$ min ⁻¹	$R^2 = 0,9849$ $q_{ecal} = 12,20$ mg/g $K_2 = 0,0015$ g/mg.min	$R^2 = 0,9665$ $\alpha = 0,306$ mg/g.min $\beta = 0,3275$ g/mg
BE/NR $q_{eExp} = 0,315$ mg/g	$R^2 = 0,9990$ $q_{ecal} = 0,3144$ mg/g $K_1 = 0,0451$ min ⁻¹	$R^2 = 0,9939$ $q_{ecal} = 0,3525$ mg/g $K_2 = 0,1844$ g/mg.min	$R^2 = 0,9804$ $\alpha = 0,1144$ mg/g.min $\beta = 17,75$ g/mg

En se basant sur les valeurs de R^2 , la cinétique d'adsorption de la rhodamine B suit le modèle d'Elovich avec des coefficients de corrélation égale à 0,9994 pour NR et 0,9977 pour RCA. Le modèle d'Elovich est un modèle empirique qui décrit l'hétérogénéité des sites d'adsorption, et peut indiquer la nature de chimisorption [81, 82]. En observant la quantité adsorbée expérimentale de RhB par RCA, on remarque que le modèle du pseudo premier ordre peut être appliqué au processus. Le modèle du pseudo second ordre peut aussi être appliqué à l'adsorption de RhB par le biosorbant NR vu que la quantité adsorbée calculée est proche de la quantité adsorbée expérimental, avec R^2 égale à 0,9954 pour 0,9932. Ce modèle est adapté à la sorption de la rhodamine B par les biosorbants [83, 84]. Les résultats d'adsorption du bleu d'Evans sont mieux décrits par le modèle du pseudo premier ordre avec des R^2 égale à 0,9990 pour NR et 0,9906 pour RCA. Ce modèle est élaboré par Lagergren et exprime la dépendance de la quantité adsorbée à la vitesse d'adsorption [84].

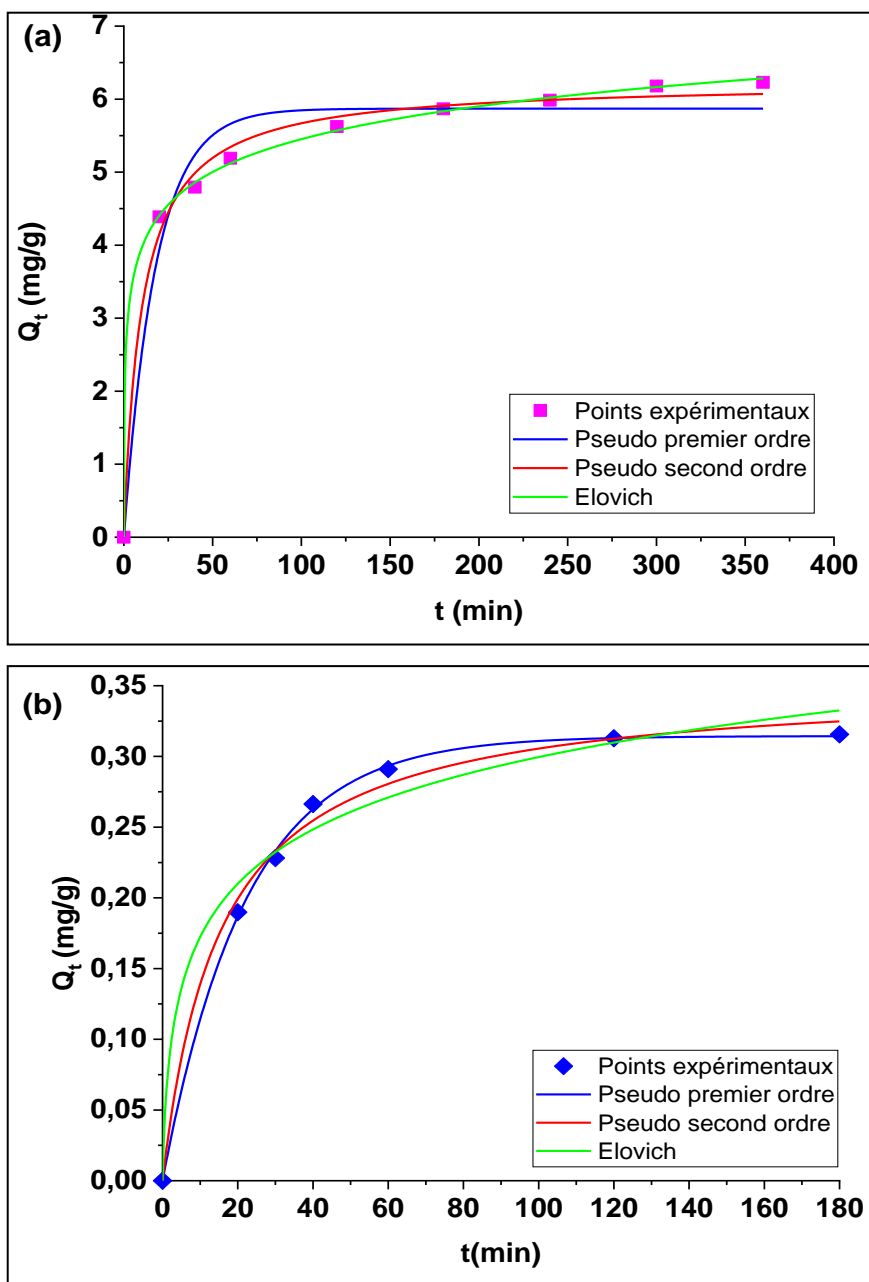


Figure III.5 : Modélisation des résultats de la cinétique d'adsorption de (a) RhB et (b) BE par NR.

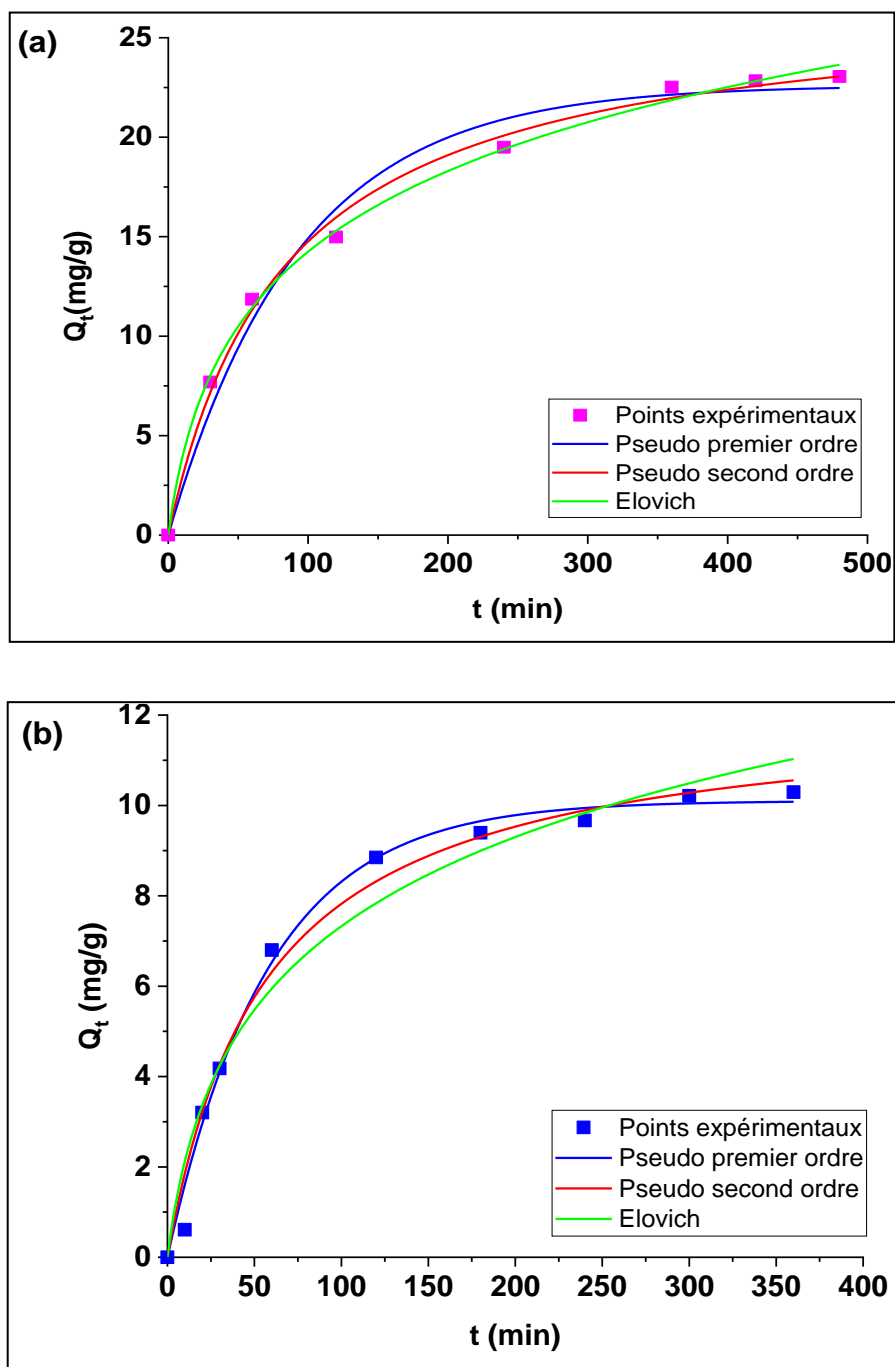


Figure III.6 : Application des modèles cinétiques sur l'adsorption de (a) RhB et (b) BE par RCA.

III.3.5 Etude des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles d'isothermes sont appliqués à cette étude (voir les figures III.7 et III.8). Les paramètres des différentes isothermes ont été déterminés et rassemblés dans le tableau III-5.

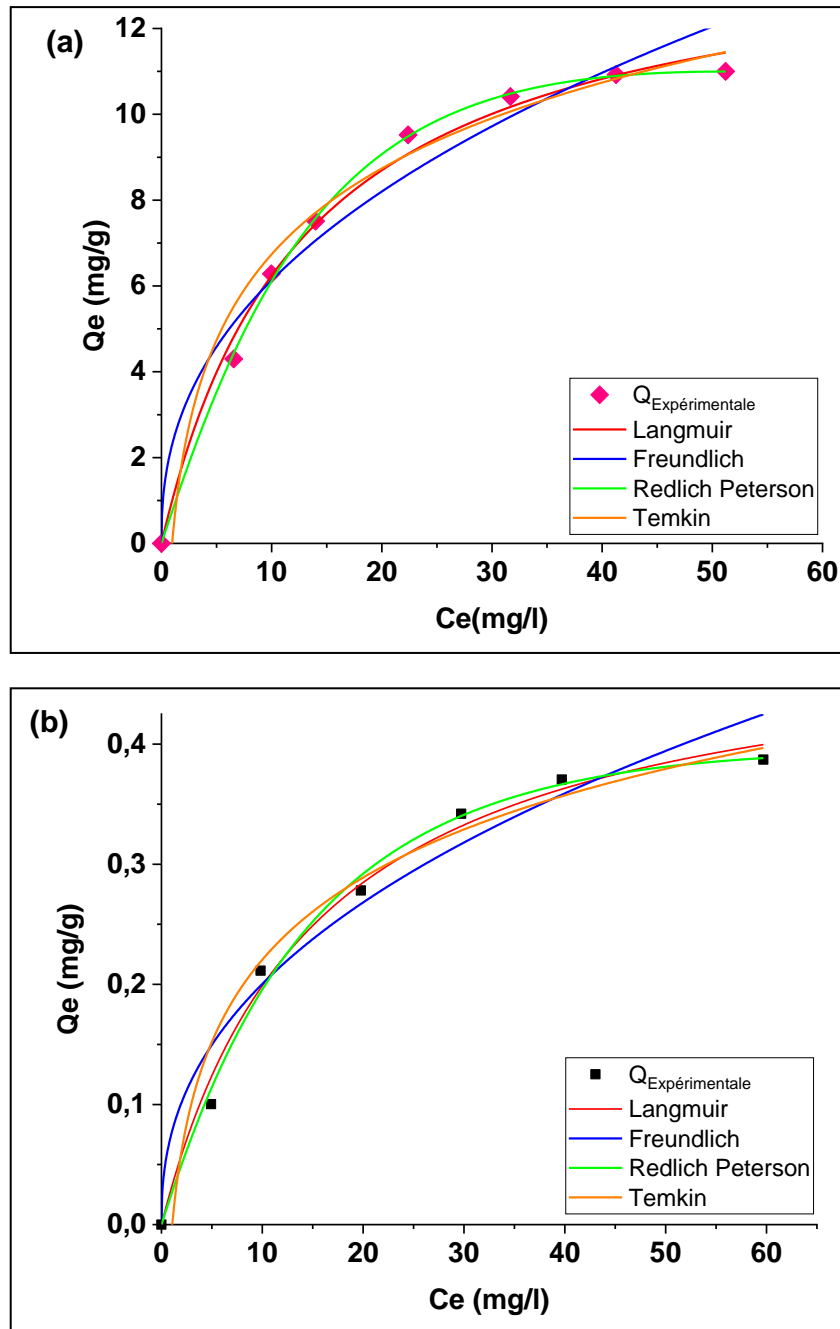


Figure III.7 : Application des modèles non linéaire sur les isothermes d'adsorption de (a) RhB et (b) BE par le NR.

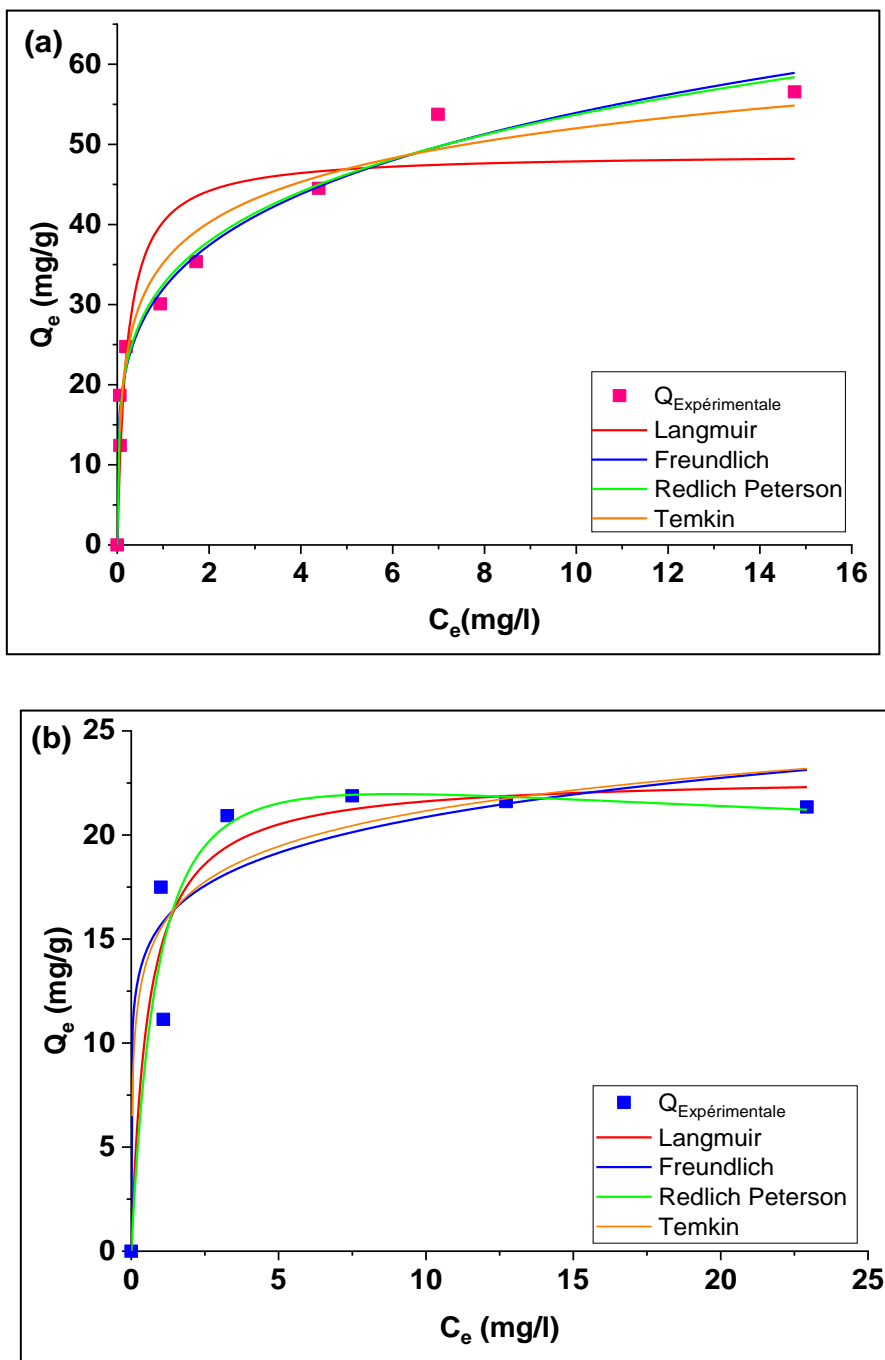


Figure III.8 : Modélisation non linéaire des isothermes d'élimination de (a) RhB et (b) BE par le RCA.

Tableau III-5 : Paramètres et coefficients de corrélation des modèles d'isothermes appliqués à l'adsorption de RhB et BE

Colorants/ Adsorbant	Modèles d'isothermes			
	Langmuir	Freundlich	Redlich-Peterson	Temkin
RB/RCA $Q_{exp} =$ 57,80 mg/g	$R^2 = 0,8774$ $Q_{max} = 48,89 \text{ mg/g}$ $K_L = 4,698 \text{ l/mg}$	$R^2 = 0,9800$ $K_f = 31,94$ $n_f = 4,396$	$R^2 = 0,9807$ $A_{RP} = 2579,81 \text{ L/g}$ $B_{RP} = 78,31(\text{L/mg})^g$ $g = 0,789$	$R^2 = 0,9691$ $B = 7,310$ $A = 123,05 \text{ L/mg}$
RB/NR $Q_{exp} =$ 14,12 mg/g	$R^2 = 0,9931$ $Q_{max} = 14,34 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,077 \text{ l/mg}$	$R^2 = 0,9708$ $K_f = 2,333$ $n_f = 2,383$	$R^2 = 0,9994$ $A_{RP} = 0,780 \text{ L/g}$ $B_{RP} = 0,0116 (\text{L/mg})^g$ $g = 1,3791$	$R^2 = 0,9428$ $B = 1,031$ $A = 1,031 \text{ L/mg}$
BE/RCA $Q_{exp} =$ 21,79 mg/g	$R^2 = 0,9326$ $Q_{max} = 22,85 \text{ mg/g}$ $K_L = 1,748 \text{ l/mg}$	$R^2 = 0,9016$ $K_f = 15,67$ $n_f = 8,047$	$R^2 = 0,9398$ $A_{RP} = 26,42 \text{ L/g}$ $B_{RP} = 0,871(\text{L/mg})^g$ $g = 1,103$	$R^2 = 0,7009$ $B = 2,456$ $A = 549,70 \text{ L/mg}$
BE/NR $Q_{exp} =$ 0,5657 mg/g	$R^2 = 0,9917$ $Q_{max} = 0,502 \text{ mg/g}$ $K_L = 0,0657 \text{ l/mg}$	$R^2 = 0,9709$ $K_f = 0,076$ $n_f = 2,377$	$R^2 = 0,9948$ $A_{RP} = 0,0262 \text{ L/g}$ $B_{RP} = 0,0204(\text{L/mg})^g$ $g = 1,223$	$R^2 = 0,9516$ $B = 0,0987$ $A = 0,9335 \text{ L/mg}$

Il apparait que pour les quatre isothermes, le R^2 du modèle de Redlich Peterson est le meilleur en les comparant avec les autres modèles où leurs valeurs sont respectivement : 0,9807 ; 0,9994 ; 0,9398 et 0,9948 pour RhB/RCA, RhB/NR, BE/RCA et BE/NR. Redlich Peterson est un modèle empirique qui représente la combinaison des hypothèses des modèles de Langmuir et Freundlich [85]. Ce modèle est adapté pour décrire une adsorption hybride monocouche et multicouches, et il est applicable à une large gamme de concentrations d'adsorbat. Les valeurs du paramètre g peuvent être utilisées pour prédire quel modèle d'isotherme est le plus approprié entre Langmuir ($g \approx 1$) et Freundlich ($g \approx 0$) [86]. Les valeurs obtenues de g suggèrent que les données expérimentales correspondent mieux au modèle d'isotherme de Langmuir pour RhB/NR, BE/RCA et BE/NR et de Freundlich pour RhB/RCA.

III.3.6 Effet de température

L'étude de l'effet de la température permet de connaître les paramètres thermodynamiques du processus de sorption à savoir : l'énergie de Gibbs (ΔG°), l'énergie d'Enthalpie (ΔH°) et l'énergie d'entropie (ΔS°) [87]. Les équations (III-3, III-4 et III-5) décrivent les relations entre les différents paramètres thermodynamiques.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq III-3}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Eq III-4}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq III-5}$$

Avec :

T : Température absolue (K).

R : Constante des gaz parfaits, R= 8,314 J/mol.K.

K_d : Constante de distribution qui décrit les liaisons à la surface de l'adsorbant.

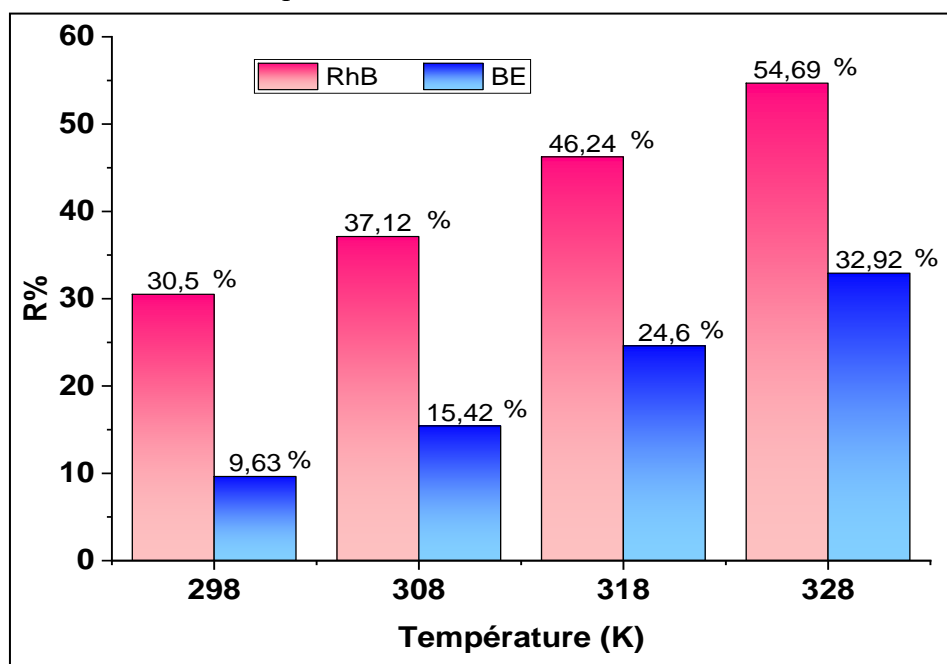


Figure III.9 : Taux d'élimination du RhB et du BE par le RCA à différentes températures.

Les histogrammes présentés dans la figure III.9 montrent que l'augmentation de la température favorise l'adsorption des deux colorants par le RCA où le taux d'élimination atteint une valeur maximale de 54,69% pour RhB et 32,92% pour BE à 328 K.

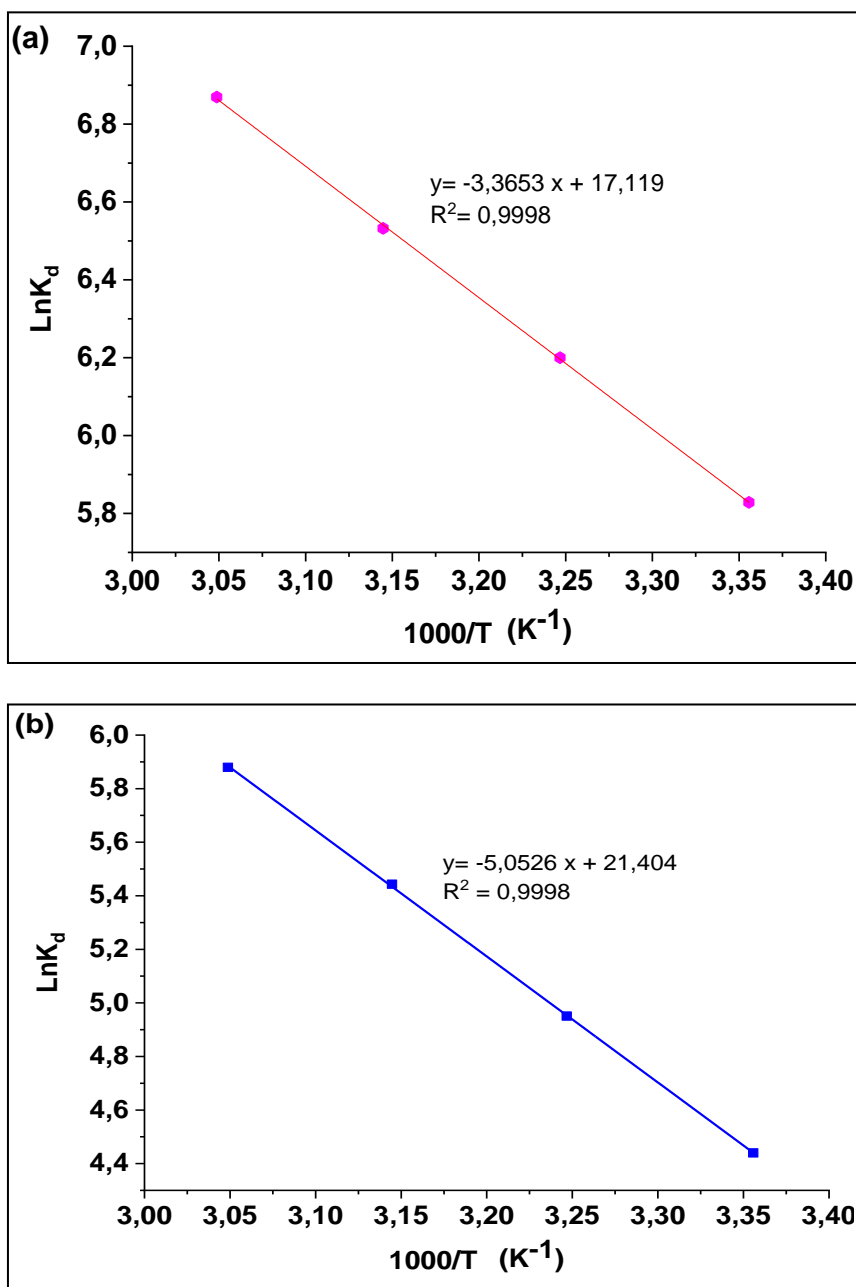


Figure III.10 : Equation de Van't Hoff de l'adsorption de RhB et BE par RCA.

La figure III.10 présente la droite de l'équation de Van't Hoff de l'adsorption des colorants de RhB et BE par RCA. Les valeurs des paramètres thermodynamiques calculées sont regroupées dans le tableau III-6.

Tableau III-6 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de RhB et BE par RCA.

Colorants	ΔS°	ΔH°	ΔG° (KJ/mol)			
	(KJ/mol.K)	(KJ/mol)	298	308	318	328
RB	0,1433	27,66	-14,76	-16,18	-17,61	-19,03
BE	0,1780	42,01	-9,60	-12,80	-14,59	-16,36

La variation de l'enthalpie ΔH° du système pour les deux polluants organiques est positive. Cela augure d'un processus de sorption endothermique [88]. Les faibles valeurs de ΔH° sont inférieures à 80 KJ/mole et indiquent que la fixation des colorants est probablement de type physisorption [89]

Les valeurs de ΔG° étant négatives indiquent que le processus d'élimination est spontané [90]. L'entropie $\Delta S^\circ > 0$ peut être employée pour décrire l'aspect aléatoire et désordonné à l'interface solide- solution pendant le phénomène de sorption.

III.4 Conclusion

Dans cette étude, deux adsorbants ont été préparés : le matériau brut est obtenu à partir des déchets agricoles, noté NR, et le second obtenu par un traitement chimique à l'acide phosphorique et désigné RCA. Ces matériaux ont été testés dans l'élimination de deux polluants organiques, la rhodamine B et le bleu d'Evans. Les différents résultats ont montré l'efficacité du matériau modifié par rapport au naturel. Les valeurs du pH_{PCZ} sont de l'ordre de 7,05 et de 3,7 pour NR et RCA respectivement. L'adsorption du RhB est favorable au pH basique, tandis que la rétention du BE est meilleure dans les pH acides. De plus, l'étude de la cinétique d'adsorption de RhB par les deux biosorbants est mieux décrite par les modèles d'Elovich, les quantités adsorbées montrent l'adéquation du modèle du pseudo premier ordre avec le processus d'adsorption de RhB par RCA et celui du second ordre avec NR. Alors que le modèle du pseudo premier ordre est plus adapté à l'élimination du BE avec les deux biosorbants. L'adsorption des deux colorants par les matériaux NR et RCA est bien décrite par l'isotherme de Redlich-Peterson. L'effet de la température a montré que le processus est de nature endothermique et spontanée. Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent que la sorption des colorants est physique. Le traitement à l'acide a amélioré la capacité d'adsorption de RCA avec les deux colorants.

Chapitre IV

**Photodégradation hétérogène des colorants
anioniques par les matériaux hybrides BiTi-R
et BiTi-Rc.**

Chapitre IV Photodégradation hétérogène des colorants anioniques par les matériaux hybrides BiTi-R et BiTi-Rc.

IV.1 Introduction

L'industrialisation a fait immerger des polluants réfractaires résistant aux traitements biologiques classiques [91]. Ce qui a poussé les chercheurs et les scientifiques à inventer des méthodes appropriées, à savoir les procédés d'oxydations avancées (POA) [92].

La photocatalyse hétérogène est une technique de POA qui nécessite l'utilisation d'un semi-conducteur comme le TiO_2 et le ZnO [93]. Ces derniers présentent plusieurs inconvénients, dont les principaux sont : une large bande interdite (*band gap*) et une séparation difficile en fin de traitement. En conséquence, de nouveaux photocatalyseurs ont été développés afin de pallier ces limites et d'augmenter l'efficacité du procédé, tels que les oxydes métalliques mixtes et les matériaux hybrides (organiques et minéraux) [94, 95, 96, 97, 98].

Dans cette étude, un matériau hybride a été synthétisé à partir d'un hydroxyde double lamellaire et d'un biosorbant modifié chimiquement (partie B, chapitre I), noté « BiTi-R ». Après un traitement thermique, on obtient un oxyde métallique mixte/biochar nommé « BiTi-Rc ». Les performances de ces matériaux sont exploitées dans la dégradation de colorants anioniques tels que le bleu d'Evans et l'indigo carmin. L'effet de plusieurs paramètres a également été déterminé.

IV.2 Matériels et méthodes

Cette partie concerne la photodégradation du colorant bleu d'Evans (BE) et de l'indigo carmin (IC) par les matériaux hybrides synthétisés BiTi-R et BiTi-Rc sous les rayons ultraviolets et solaires (les structures des colorants, voir partie A, section I.2.4.2). Le bleu d'Evans est un colorant anionique azoïque, très soluble dans l'eau [99, 100]. Cette famille de colorants possède une structure dense composée de plusieurs cycles aromatiques, qui résiste à la dégradation biologique. Ils ont un grand potentiel de toxicité une fois rejetés dans la nature [101, 102]. Tandis que l'indigo carmin, de structure plus simple que celle du BE, est utilisé dans de nombreux secteurs et présente plusieurs effets nuisibles, tels que : l'hypertension, l'hypotension, des irritations cutanées ou des troubles gastro-intestinaux [103].



IV.2.1 Détermination des longueurs d'onde maximales et équations des droites d'étalonnage des différents colorants

Une série de solutions étalons de concentrations adéquates des colorants BE et IC ont été préparées. Ensuite, un balayage est réalisé pour chaque solution dans un intervalle de longueur d'onde compris entre 400 et 800 nm à l'aide d'un spectrophotomètre U V -Visible utilisé précédemment (Partie B, chapitre II.2.1). Les droites d'étalonnage sont en adéquation avec la loi de Beer Lambert où les coefficients de corrélation R^2 sont proches à l'unité. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IV-1.

Tableau IV-1 : Equations des droites d'étalonnage des colorants BE et IC.

Colorants	λ (nm)	C_{filles}(mg/L)	Equation	R^2
Bleu d'Evans	607,5	0-25	Abs = 0,0514 C	0,9998
Indigo carmin	610	0-30	Abs = 0,0389 C	0,9997

IV.2.2 Etude de l'adsorption à l'obscurité

Avant d'entamer le procédé de la photocatalyse hétérogène, il est indispensable d'établir le temps d'équilibre d'adsorption/désorption et de déterminer la capacité d'adsorption du matériau [104]. 160 mg de matériau BiTi-Rc est dispersé dans 80 mL de solution du colorant BE de concentration de 15 mg/L. La masse de BiTi-Rc a été optimisée par des tests préliminaires effectués en amont de l'étude. La suspension est mise sous agitation pendant 90 min à l'abri de la lumière avec des prélèvements effectués aux temps désirés. Après centrifugation, la concentration résiduelle en colorant dans le surnageant est déterminée par un spectrophotomètre UV/Visible à 607,5 et 610 nm pour BE et IC respectivement. La quantité adsorbée est calculée selon l'équation II-2 de la partie B chapitre II.

IV.2.3 Activité photocatalytique

Les différentes expériences de la photocatalyse hétérogène par les matériaux hybrides ont été réalisées à la température ambiante et au pH naturel des solutions de colorants (pH = 6,9 pour BE et pH = 6,1 pour IC) en mode batch. Des suspensions de 80 mL contenant 120 mg du matériau BiTi-Rc sont exposées aux rayonnements ultraviolets et solaires dans un laps de temps allant de 0 à 180 minutes après avoir atteint l'équilibre adsorption/désorption à l'obscurité. Les expérimentations sous les rayons UV ont été effectuées dans la chambre UV décrite dans le chapitre II-partie B. Les concentrations des échantillons sont déterminées selon

les mêmes étapes. Les résultats de la cinétique de la photodégradation des polluants ont été modélisés par des modèles non-linéaires : le pseudo premier ordre « PPO » et le modèle de Langmuir-Hinshelwood « L-H » (voir les équations dans la section II.2.3 de la partie B) [54, 105]. Ces deux modèles sont les plus utilisés pour décrire une réaction de photo-oxydation en phase hétérogène.

IV.2.4 Identification des espèces réactives

Afin d'avoir une idée sur les espèces radicalaires participant aux réactions d'oxydation des colorants, différents agents scavengers ont été introduits dans le processus [106] tels que : le nitrate d'argent, l'éthanol et le dichromate de potassium piégeant respectivement l'électron, le radical hydroxyle et le super oxyde.

IV.2.5 Réutilisation du matériau

Le matériau BiTi-Rc a été réutilisé plusieurs fois sous rayonnement solaire dans le but de monter sa stabilité. Après la première utilisation, le matériau récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée et à l'éthanol, puis il est séché et réutilisé à nouveau en gardant le même rapport masse/volume (1,5 g/L pour BE et $V = 80$ mL).

IV.3 Résultats et discussions

IV.3.1 Adsorption à l'obscurité

La cinétique et les isothermes d'adsorption de BE par BiTi-Rc présentés dans la figure IV-1 montre que le temps d'équilibre est atteint après 20 minutes. Suivant ces résultats, les suspensions seront agitées pendant 30 min en absence de la lumière avant de les exposer aux rayonnements. De plus, la quantité maximale expérimentale adsorbée est de l'ordre de 0,62 mg/g.

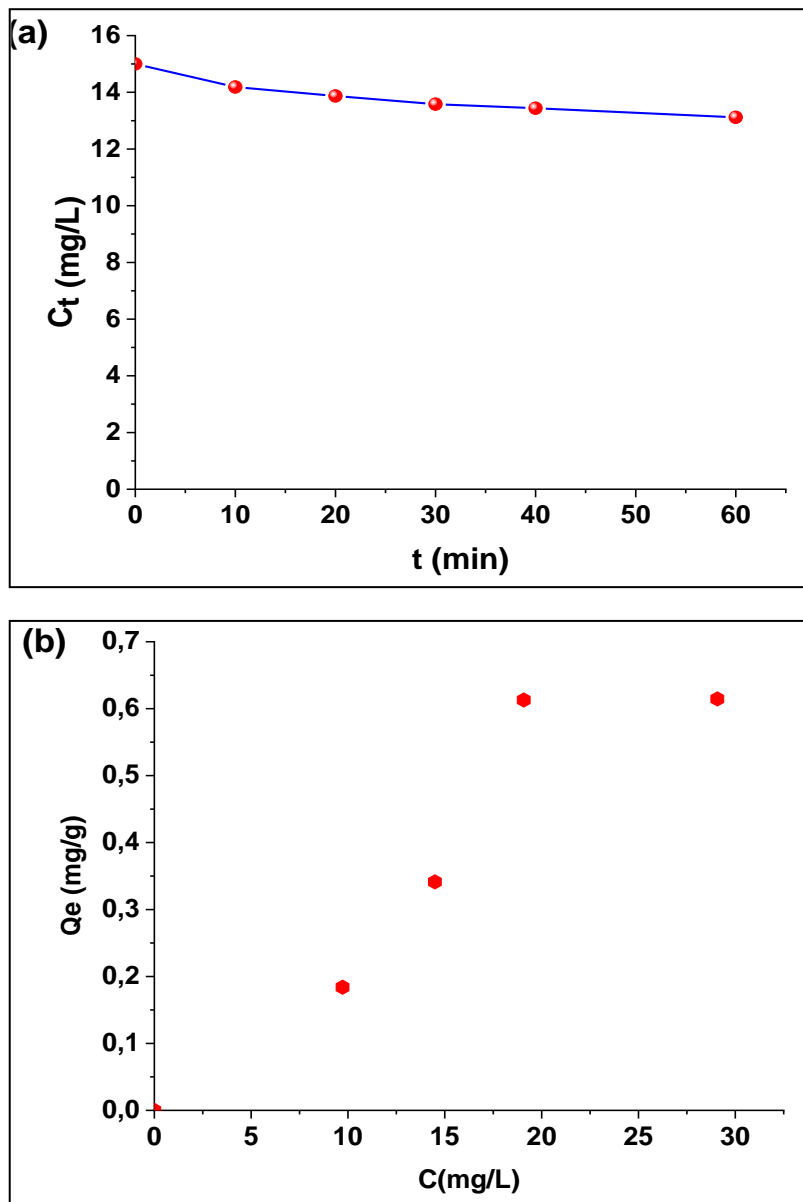


Figure IV.1 : (a) Cinétiques et (b) Isotherme d'adsorption des colorants BE par BiTi-Rc à l'obscurité.

IV.3.2 Etude de la dégradation catalytique du bleu d'Evans et de l'indigo carmin sous les rayons UV et solaires

IV.3.2.1 Photolyse directe du bleu d'Evans et de l'indigo carmin

La photolyse directe est un moyen de connaître la persistance du colorant. Un volume de 80 mL des colorants BE et IC à une concentration de 15 mg/L est soumis aux irradiations solaire et ultraviolette en absence du photocatalyseur pendant 180 min. La cinétique de décoloration des deux colorants est illustrée dans la figure IV.2.

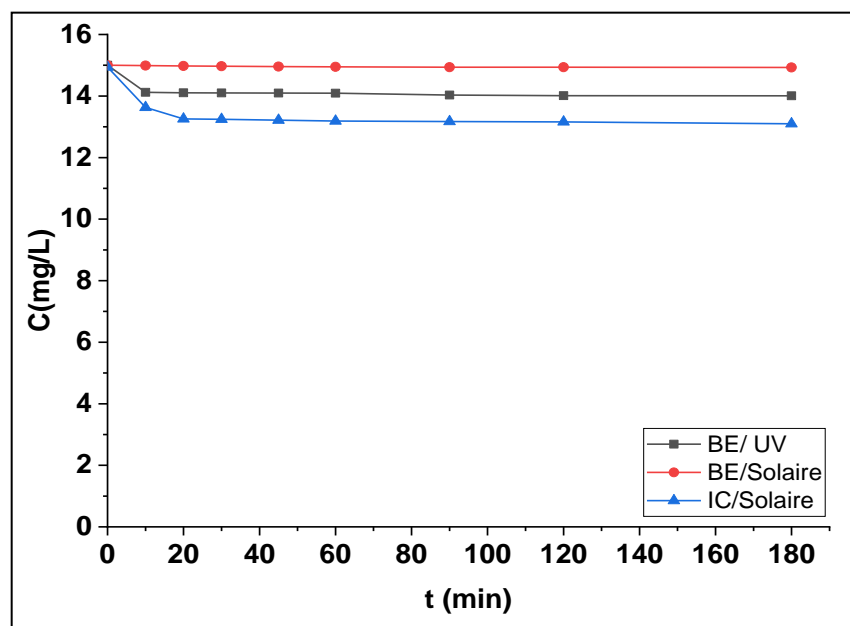


Figure IV.2 Photolyse directe des colorants BE et IC sous irradiations solaires et ultraviolettes.

D'après les résultats enregistrés, les taux de décoloration des solutions restent inchangés après 10 min de traitement pour le BE avec une valeur de 0,5 et de 6,62% sous les rayons UV et solaires respectivement. Le pourcentage de décoloration du deuxième colorant (IC) est de 12,68% après 20 min d'exposition aux irradiations solaires. Ces taux n'évoluent pas quel que soit le temps d'exposition indiquant la propriété réfractaire de ces deux polluants.

IV.3.2.2 Photocatalyse sous les rayons UV et solaires

L'efficacité des photocatalyseurs préparés BiTi-R et BiTi-Rc, a été évaluée en présence du colorant bleu d'Evans sous les deux sources d'irradiations. Les courbes d'évolution de la décoloration sont représentées dans la figure IV.3.

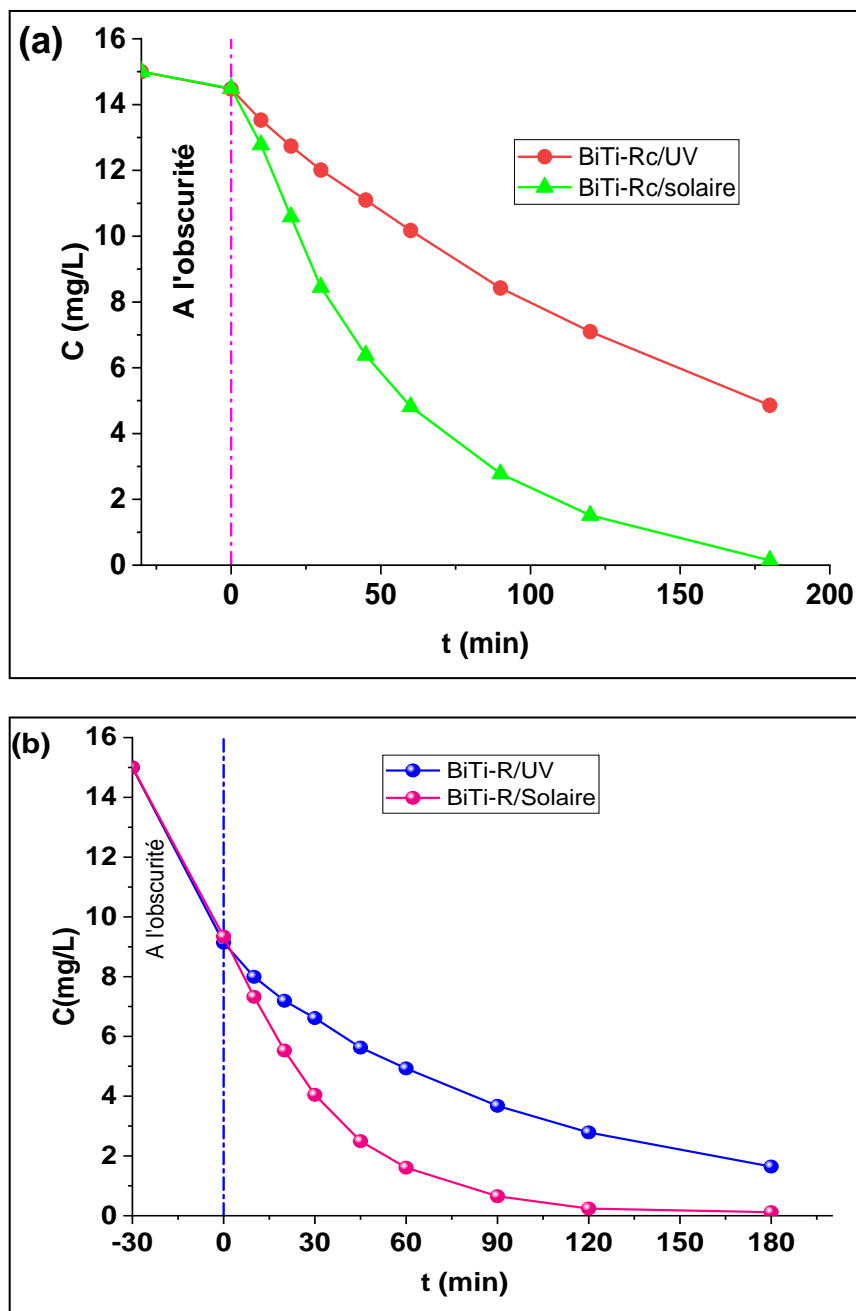


Figure IV.3 : Cinétiques de la photodégradation de BE en présence des matériaux (a) BiTi-Rc et (b) BiTi-R sous rayonnements solaires et UV.

Le taux de dégradation catalytique de BE (Figure IV.3.a) est de 99% en présence de BiTi-Rc et BiTi-R après 180 et 120 min respectivement sous les rayons du soleil. Il a été constaté que la différence entre les deux matériaux est dans la première phase de l'adsorption à l'obscurité où la capacité d'adsorption enregistrée avec BiTi-R est de 3,91 mg/g, une quantité

supérieure à celle obtenue avec le BiTi-Rc. La concentration de BE restante en solution à dégrader, après adsorption avec le BiTi-R, est largement inférieure par rapport à BiTi-Rc. Sous les irradiations ultraviolettes le taux est de 68% et de 89,06% respectivement pour BiTi-Rc et BiTi-R. Ces résultats suggèrent que probablement la bande interdite du BiTi-Rc est réduite sous l'effet du traitement thermique [107]. Les deux matériaux présentent une bonne efficacité photocatalytique sous les rayons solaires. Vu que l'objectif de cette partie est d'appliquer la photocatalyse hétérogène, l'étude a été poursuivie avec BiTi-Rc. Les taux de décoloration du bleu d'Evans enregistrés durant ces expériences sont supérieurs à certains résultats présentés dans la littérature [108, 109].

L'efficacité catalytique du BiTi-Rc sous les rayons solaires a été testée avec un autre colorant qui est l'indigo carmin. Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.4.

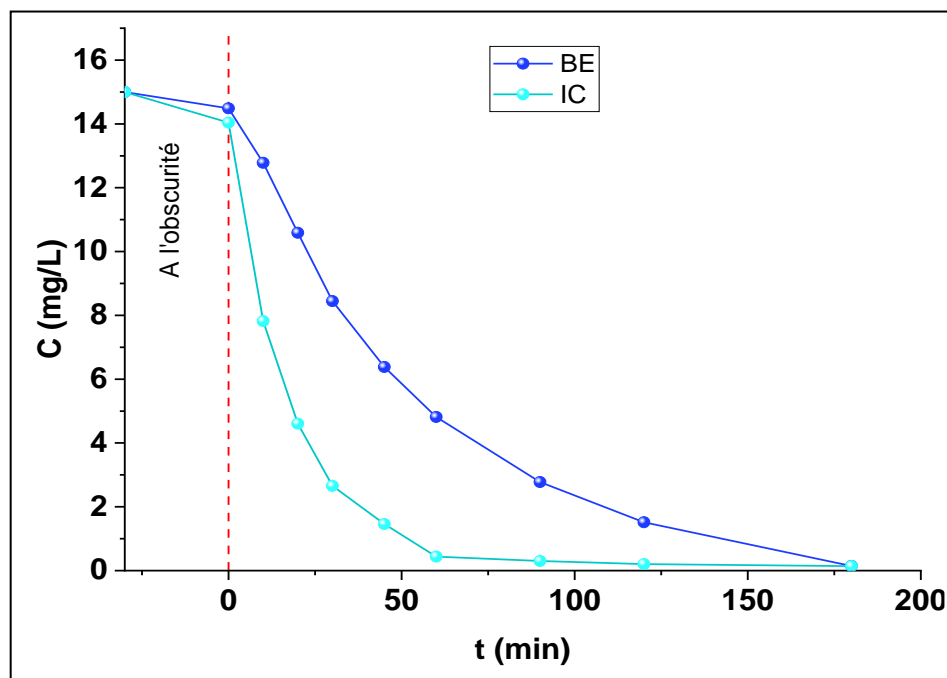


Figure IV.4 : Evolution de la concentration résiduelle des colorants BE et IC traités par le système BiTi-Rc/Soleil.

L'analyse des courbes présentées dans la figure IV.4 révèle que l'indigo carmin se dégrade plus rapidement que le BE où une décoloration presque totale est obtenue après 90 minutes d'exposition solaire avec BiTi-Rc. Il apparaît que le colorant BE résiste plus que le

IC à la dégradation par la photocatalyse hétérogène. Le matériau calciné est donc capable de dégrader différents polluants organiques.

IV.3.2.3 Evolution spectrale de la dégradation sous rayonnement solaire des colorants par BiTi-Rc

L'évolution de la phase de la dégradation photocatalytique avec le matériau calciné des colorants BE et IC est suivie par spectroscopie et les résultats sont illustrés dans la figure IV.5. Il apparaît que l'intensité des bandes d'absorption caractéristiques des deux colorants dans l'intervalle de 220 à 650 nm diminue graduellement jusqu'à ce qu'elle atteigne des valeurs minimales (proches du zéro pour la bande absorbée dans le visible) [110, 111]. Les solutions bleues deviennent incolores pour les deux colorants. Ces résultats indiquent la dégradation de la molécule de BE et de IC [112, 113]. L'analyse spectrale de BE (figure IV.5 a) est similaire à celle décrite dans les travaux de Jithendra Kumara [113].

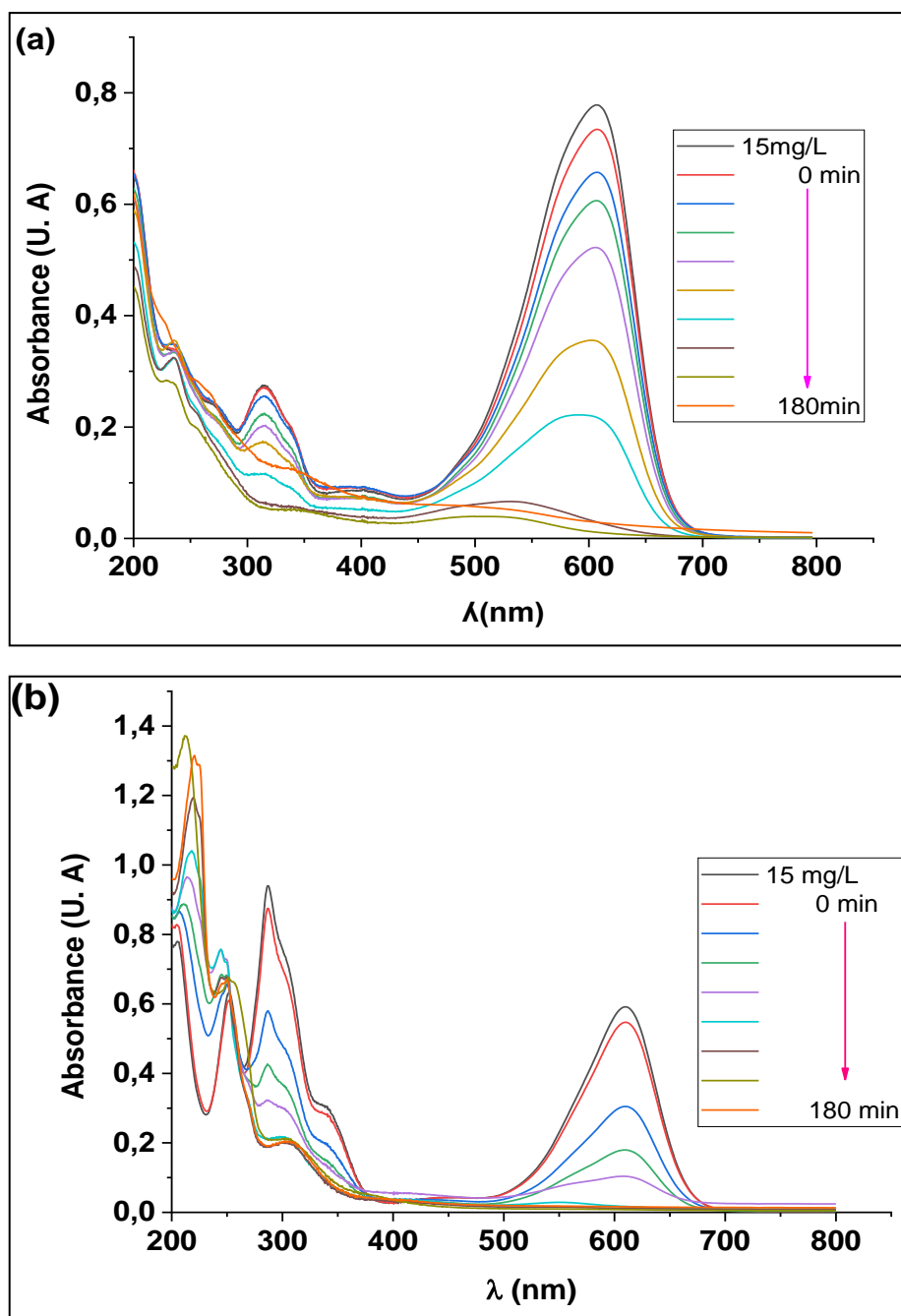


Figure IV.5 : Evolution spectrale de dégradation de (a) BE et de (b) IC en présence de BiTi-Rc sous rayonnements solaire.

IV.3.2.4 Effet de la concentration initiale des colorants

Afin de tester les limites photocatalytiques de BiTi-Rc, une étude de la variation des concentrations initiales de 10 à 50 mg/L avec une dose $1,5 \text{ g.L}^{-1}$ est effectuée pendant 180



minutes et les suspensions sont irradiées par les rayons solaires. Les courbes obtenues sont présentées dans la figure IV.6.

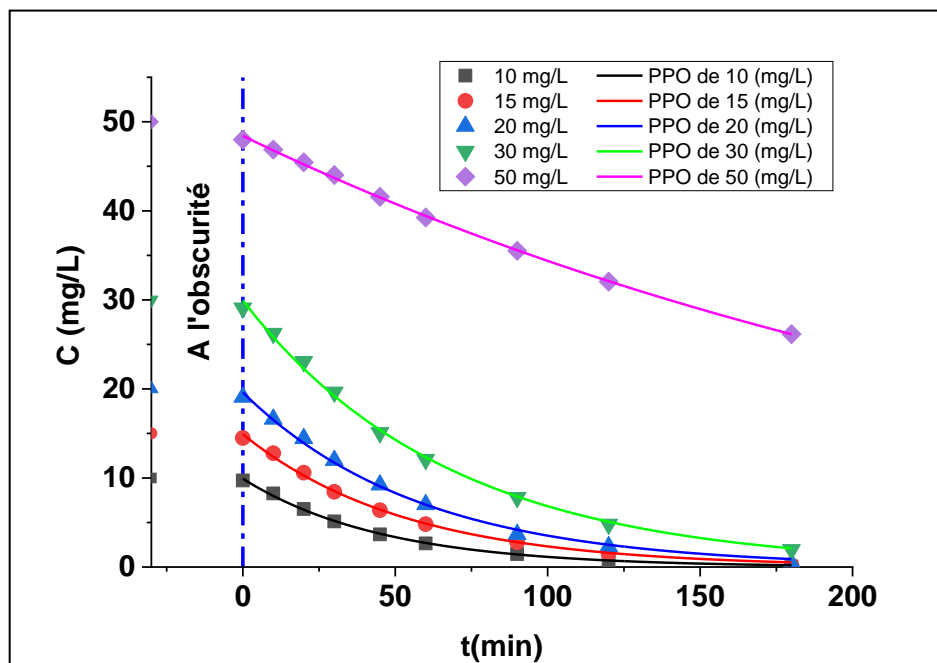


Figure IV.6 : Cinétiques de la photodégradation de BE à différentes concentrations initiales en présence de BiTi-Rc sous rayonnement solaire.

La figure IV.6 montre que l'augmentation de la concentration initiale à 50 mg/L fait décroître le taux de dégradation. La raison de ce phénomène est, tout d'abord, que la quantité de catalyseur a été maintenue constante, la charge polluante à traiter augmente et l'intensité de la couleur devient plus forte, ce qui inhibe la pénétration des photons et réduit l'efficacité du photocatalyseur [113].

Les résultats de la cinétique de la photodégradation de BE ont été modélisés par les modèles non-linéaires, du pseudo premier ordre « PPO » (Figure IV.6) et du modèle de Langmuir-Hinshelwood « L-H » (Figure II.7) [114, 62].

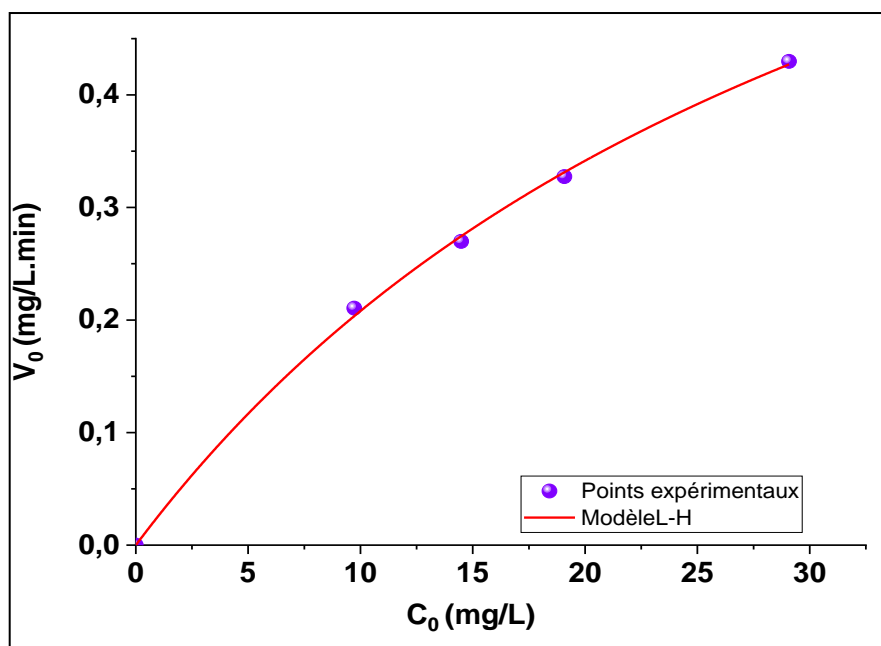


Figure IV.7 : Application du modèle non linéaire de Langmuir- Hinshelwood aux résultats de la photodégradation de BE.

Les paramètres des modèles PPO et L-H ont été déterminés et regroupés dans le tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Paramètres des modèles non-linéaires du pseudo premier ordre « PPO » et du modèle de Langmuir-Hinshelwood « L-H ».

Ci (mg/L)	PPO		Langmuir -Hinshelwood		
	K_1 (min^{-1})	R^2	K_{L-H} (mg/L. min)	K_{ads} (L.mg ⁻¹)	R^2
10	0,02081	0,93369	0,9536	0,0279	0,999
15	0,02019	0,95618			
20	0,01737	0,97622			
30	0,01333	0,9609			
50	0,00353	0,97622			

Les valeurs des coefficients de corrélation R^2 varient entre 0,933 et 0,976 indiquant l'adéquation des modèles aux résultats obtenus. Les valeurs de la constante cinétique K_1 diminuent avec l'augmentation de la concentration, ce qui montre un ralentissement de la vitesse de la photodégradation. La constante K_{L-H} est supérieure à la constante d'adsorption K_{ads} de la dégradation du bleu d'Evans [115, 116].

IV.3.3 Effet scavenger [117]

Des agents chimiques piègeurs ont été choisis afin de découvrir les espèces radicalaires qui jouent un rôle dans le mécanisme de la photodégradation du bleu d'Evans (voir tableau IV-3). La figure IV.8 représente les courbes de la variation de la concentration restante en fonction du temps pour chaque type de scavenger.

Tableau IV-3 : Les agents scavengers choisis pour cette étude.

Agent scavenger	Espèce radicalaire à piéger	Concentration
AgNO ₃	Electron	10 ⁻³ M
C ₂ H ₅ OH	OH·	10 ⁻³ M
K ₂ Cr ₂ O ₇	O ₂ ⁻	10 ⁻³ M

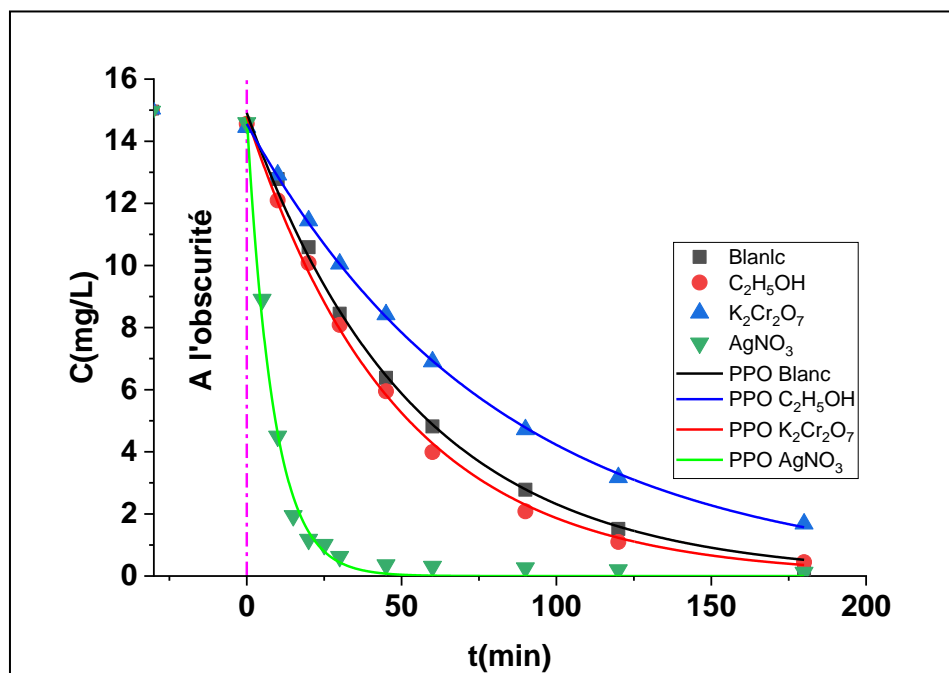


Figure IV.8 : Effet scavenger pour la photocatalyse de BE

La figure IV.8 montre que la cinétique de photodégradation de BE croît avec l'ajout du nitrate d'argent qui empêche la recombinaison électrons/trous. La présence de l'éthanol n'a pas eu d'effet significatif sur la cinétique de dégradation du colorant, indiquant ainsi que le radical hydroxyle ne participe pas dans le mécanisme de la photo-oxydation. Cependant l'ajout du bichromate de potassium piègeur du (O₂⁻) réduit le taux de dégradation à 88,8% ce qui prouve que le radical superoxyde est impliqué dans la réaction de la dégradation.

IV.3.4 Stabilité et réutilisabilité de BiTi-Rc

L'étude de la stabilité du photocatalyseur pour la dégradation du BE a été réalisée pour quatre utilisations consécutives sous irradiation solaire et est représentée par les histogrammes illustrés dans la figure IV.9. Le taux de décoloration varie entre 97 et 99% ce qui montre l'efficacité et la stabilité de la structure de BiTi-Rc jusqu'au quatrième cycle. Le matériau préparé a prouvé son effet photocatalyseur sous une source de rayonnement gratuite et il est capable de dégrader plusieurs espèces polluantes.

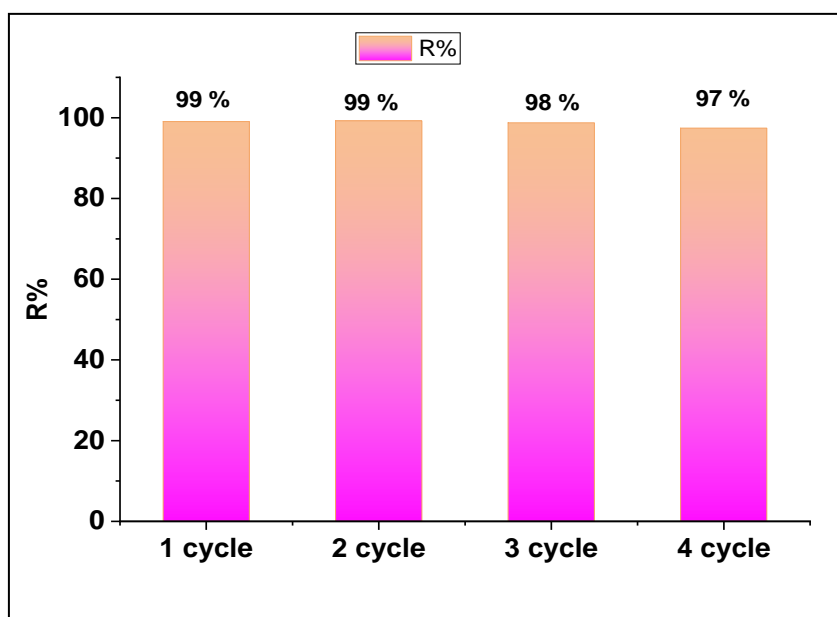


Figure IV.9 : Taux de la décoloration du BE pour 4 cycles consécutifs traités par le système BiTi-Rc/Solaire (t = 180 min).

IV.4 Conclusion

Un matériau hybride « BiTi-R » et son produit calciné « BiTi-Rc » sont synthétisés et utilisés comme des photocatalyseurs pour la photodégradation des colorants en solution aqueuse : qui sont le bleu d'Evans et l'indigo carmin, sous les rayonnements ultraviolets et solaires. La photolyse directe des colorants montre le caractère récalcitrant des deux colorants. En utilisant les photocatalyseurs BiTi-R et BiTi-Rc, le taux de dégradation est nettement amélioré atteignant 99% après 180 min de traitement pour le BE et l'IC sous les rayonnements solaires. La cinétique de la photodégradation de BE par le BiTi-Rc suit les modèles non linéaires du pseudo premier ordre et de Langmiur-Hinshelwood. En absence du radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ le taux de la décoloration du BE est de 88,8 % ce qui indique son implication dans le mécanisme d'oxydation du colorant. Le matériau BiTi-Rc a gardé son efficacité photocatalytique durant les quatre réutilisations.



Référence

- [1] Rahman F, Yang X, Motswaiso F, et al. Effective synthesis of ethylene urea from CO₂ adsorbed cerium doped Mg–Al layered double hydroxide. *J Clean Prod* 2024; 434: 140191.
- [2] Campos WEO, Lopes ASC, Monteiro WR, et al. Layered double hydroxides as heterostructure LDH@Bi₂WO₆ oriented toward visible-light-driven applications: synthesis, characterization, and its photocatalytic properties. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 2020; 131: 505–524.
- [3] Evans DG, Slade RCT. Structural aspects of layered double hydroxides. *Struct Bond* 2005; 119: 1–87.
- [4] Jiang J, Zou J, Anjum MN, et al. Synthesis and characterization of wafer-like BiFeO₃ with efficient catalytic activity. *Solid State Sci* 2011; 13: 1779–1785.
- [5] Dhiman N, Singh B, Gathania A. Synthesis and characterization of dye-doped TiO₂-SiO₂ core-shell composite microspheres. *J Nanophotonics* 2012; 2: 6.
- [6] Kargar F, Bemani A, Sayadi MH, et al. Synthesis of modified beta bismuth oxide by titanium oxide and highly efficient solar photocatalytic properties on hydroxychloroquine degradation and pathways. *J Photochem Photobiol A Chem*; 419. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2021.113453.
- [7] Yang J, Xie T, Liu C, et al. Facile fabrication of dumbbell-like β-Bi₂O₃/ graphene nanocomposites and their highly efficient photocatalytic activity. *Materials (Basel)*; 11. Epub ahead of print 2018. DOI: 10.3390/ma11081359.
- [8] Karami Z, Jouyandeh M, Ali JA, et al. Epoxy/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites: Synthesis, characterization, and Excellent cure feature of nitrate anion intercalated Zn-Al LDH. *Prog Org Coatings*; 136. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2019.105218.
- [9] Bagwasi S, Niu Y, Nasir M, et al. The study of visible light active bismuth modified nitrogen doped titanium dioxide photocatalysts: Role of bismuth. *Applied Surface Science* 2013; 264: 139–147.

- [10] Afsar MF, Rafiq MA, Jamil A, et al. Development of High-Performance Bismuth Sulfide Nanobelts Humidity Sensor and Effect of Humid Environment on its Transport Properties. *ACS Omega* 2019; 4: 2030–2039.
- [11] Bárdos E, Márta VA, Fodor S, et al. Hydrothermal crystallization of bismuth oxychlorides (BiOCl) using different shape control reagents. *Materials (Basel)*; 14. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.3390/ma14092261.
- [12] Schuh K, Kleist W, Høj M, et al. Bismuth molybdate catalysts prepared by mild hydrothermal synthesis: Influence of pH on the selective oxidation of propylene. *Catalysts* 2015; 5: 1554–1573.
- [13] Nogueira AE, Longo E, Leite ER, et al. Synthesis and photocatalytic properties of bismuth titanate with different structures via oxidant peroxo method (OPM). *J Colloid Interface Sci* 2014; 415: 89–94.
- [14] Khan SA, Khan SB, Asiri AM. Layered double hydroxide of Cd-Al/C for the Mineralization and De-coloration of Dyes in Solar and Visible Light Exposure. *Scientific Reports*; 6. Epub ahead of print 2016. DOI: 10.1038/srep35107.
- [15] Yang C, Gao G, Guo Z, et al. Two-step hydrothermal synthesis of novel hierarchical $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$ p-n heterojunction composite photocatalyst with enhanced visible light photocatalytic activity. *Appl Surf Sci* 2017; 400: 365–374.
- [16] Wang L, Li H, Zhang S, et al. One-step synthesis of $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}/\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{Bi}_{12}\text{TiO}_{20}$ spherical ternary heterojunctions with enhanced photocatalytic properties via sol-gel method. *Solid State Sci*; 100. Epub ahead of print 2020. DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2019.106098.
- [17] Solís-Casados DA, Escobar-Alarcón L, Arrieta-Castañeda A, et al. Bismuth-titanium oxide nanopowders prepared by sol-gel method for photocatalytic applications. *Mater Chem Phys* 2016; 172: 11–19.
- [18] Wang C, Tan C, Lv W, et al. Coherent $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ hetero-junction material through oriented growth as an efficient photo-catalyst for methyl orange degradation. *Mater Today Chem* 2018; 8: 36–41.



- [19] Zhao X, Wang M, Shang K, et al. Enhanced toughness of reed (*Phragmites australis*) stalk with polyethylene glycol. *BioResources* 2020; 15: 7127–7142.
- [20] Thakur M, Sharma A, Ahlawat V, et al. Process optimization for the production of cellulose nanocrystals from rice straw derived α -cellulose. *Mater Sci Energy Technol* 2020; 3: 328–334.
- [21] Li R, Sun Y, Zhou Y, et al. A novel decrystallizing protein CxEXL22 from *Arthrobotrys* sp. CX1 capable of synergistically hydrolyzing cellulose with cellulases. *Bioresour Bioprocess*; 8. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1186/s40643-021-00446-7.
- [22] Terinte N, Ibbett R, Schuster KC. Overview on native cellulose and microcrystalline cellulose I structure studied by X-ray diffraction (WAXD): Comparison between measurement techniques overview on native cellulose and microcrystalline cellulose i structure studied by x-ray diffraction . 2017; 89: 118–131.
- [23] Couret L, Irle M, Belloncle C, et al. Extraction and characterization of cellulose nanocrystals from post-consumer wood fiberboard waste. *Cellulose* 2017; 24: 2125–2137.
- [24] Segal L, Creely JJ, Martin AE, et al. An Empirical Method for Estimating the Degree of Crystallinity of Native Cellulose Using the X-Ray Diffractometer. *Text Res J* 1959; 29: 786–794.
- [25] Zhang J, Zhang J, Lin L, et al. Dissolution of microcrystalline cellulose in phosphoric acid-molecular changes and kinetics. *Molecules* 2009; 14: 5027–5041.
- [26] French AD. Idealized powder diffraction patterns for cellulose polymorphs. *Cellulose* 2014; 21: 885–896.
- [27] Mahmud MM, Perveen A, Jahan RA, et al. Preparation of different polymorphs of cellulose from different acid hydrolysis medium. *Int J Biol Macromol* 2019; 130: 969–976.
- [28] Ogunjobi JK, Adewale AI, Adeyemi SA. Cellulose nanocrystals from Siam weed: Synthesis and physicochemical characterization. *Heliyon* 2023; 9: e13104.
- [29] Nurhayati L, Minerva RT, Susanty D, Arrisujaya D, Ariesta N, Yahya A, et al. Eco-

- Friendly Nanocellulose from Coconut Fiber: Optimizing Cellulase Enzymes for Sustainable Production. *Asian J Green Chem.* 2025;9(1):115–28.
- [30] Jose S, Mishra L, Basu G, et al. Study on Reuse of Coconut Fiber Chemical Retting Bath. Part II---Recovery and Characterization of Lignin. *J Nat Fibers* 2017; 14: 510–518.
- [31] Moulefera I, García-Mateos FJ, Benyoucef A, et al. Effect of Co-solution of Carbon Precursor and Activating Agent on the Textural Properties of Highly Porous Activated Carbon Obtained by Chemical Activation of Lignin With H₃PO₄. *Front Mater* 2020; 7: 1–14.
- [32] Ait A, Zineb B, Mehdi K, et al. Extraction , characterization and chemical functionalization of phosphorylated cellulose derivatives from Giant Reed Plant. *Cellulose*; 6. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.1007/s10570-021-03842-6.
- [33] Bouraada M, Hassiba B, De Ménorval L. Removal of Evans Blue and Yellow thiazole dyes from aqueous solution by Mg-Al-CO₃ Layered Double Hydroxides as anion-exchanger. *Mediterr J Chem* 2014; 3: 894–906.
- [34] Zhou J, Zou Z, Ray AK, et al. Preparation and Characterization of Polycrystalline Bismuth Titanate Bi₁₂TiO₂₀ and Its Photocatalytic Properties under Visible Light Irradiation. 2007; 2: 745–749.
- [35] Zhuang J, Li M, Pu Y, et al. Observation of potential contaminants in processed biomass using fourier transform infrared spectroscopy. *Appl Sci* 2020; 10: 1–13.
- [36] Nayan M, Krishnegowda J, Abhilash M, et al. Comparative Study on the Effects of Surface Area, Conduction Band and Valence Band Positions on the Photocatalytic Activity of ZnO-M_xO_y Heterostructures. *J Water Resour Prot* 2019; 11: 357–370.
- [37] Hosny N, Hassan N, Mahmoud H, et al. Synthesis, characterization and cytotoxicity of new 2-isonicotinoyl-N-phenylhydrazine-1-carbothioamide and its metal complexes. *Appl Organomet Chem*; 33. Epub ahead of print 29 May 2019. DOI: 10.1002/aoc.4998.
- [38] El Akeb K, Bessaha H, Aguedal H, et al. BiTi-oxides semiconductor: Advanced UV and solar photocatalysts for the aqueous oxidation of organic pollutants rhodamine B and crystal violet. *J Water Process Eng* 2024; 65: 105866.



- [39] Wongrod S, Watcharawittaya A, Vinitnantharat S. Recycling of nutrient-loaded biochars produced from agricultural residues as soil promoters for *Gomphrena* growth. *IOP Conf Ser Earth Environ Sci* 2020; 463: 12099.
- [40] Kuang P, Cui Y, Zhang Z, et al. Increasing Surface Functionalities of FeCl₃-Modified Reed Waste Biochar for Enhanced Nitrate Adsorption Property. *Processes* 2023; 11: 1740.
- [41] Liu Y, Zhao Y, Cheng W, et al. Targeted reclaiming cationic dyes from dyeing wastewater with a dithiocarbamate-functionalized material through selective adsorption and efficient desorption. *J Colloid Interface Sci* 2020; 579: 766–777.
- [42] Bosson J, Gouin J, Lacour J. Cationic triangulenes and helicenes: Synthesis, chemical stability, optical properties and extended applications of these unusual dyes. *Chem Soc Rev* 2014; 43: 2824–2840.
- [43] Babu MJ, Botsa SM, Rani SJ, et al. Enhanced photocatalytic degradation of cationic dyes under visible light irradiation by CuWO₄-RGO nanocomposite. *Adv Compos Hybrid Mater* 2020; 3: 205–212.
- [44] Shanker U, Rani M, Jassal V. Degradation of hazardous organic dyes in water by nanomaterials. *Environ Chem Lett* 2017; 15: 623–642.
- [45] Salehi G, Abazari R, Mahjoub AR. Visible-Light-Induced Graphitic-C₃N₄@Nickel-Aluminum Layered Double Hydroxide Nanocomposites with Enhanced Photocatalytic Activity for Removal of Dyes in Water. *Inorg Chem* 2018; 57: 8681–8691.
- [46] Li C-B, Xiao F, Xu W, et al. Efficient self-photo-degradation of cationic textile dyes involved triethylamine and degradation pathway. *Chemosphere* 2021; 266: 129209.
- [47] Arcanjo GS, Mounteer AH, Bellato CR, et al. Heterogeneous photocatalysis using TiO₂ modified with hydrotalcite and iron oxide under UV-visible irradiation for color and toxicity reduction in secondary textile mill effluent. *J Environ Manage* 2018; 211: 154–163.
- [48] Hitam CNC, Jalil AA. A review on exploration of Fe₂O₃ photocatalyst towards degradation of dyes and organic contaminants. *J Environ Manage* 2020; 258: 110050.



- [49] Chiu Y-H, Chang T-FM, Chen C-Y, et al. Mechanistic Insights into Photodegradation of Organic Dyes Using Heterostructure Photocatalysts. *Catalysts*; 9. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.3390/catal9050430.
- [50] Cheng Y-Y, Tsai T-H. Pharmacokinetics and Biodistribution of the Illegal Food Colorant Rhodamine B in Rats. *J Agric Food Chem* 2017; 65: 1078–1085.
- [51] Mani S, Bharagava RN. Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety BT - Reviews of Environmental Contamination and Toxicology Volume 237. In: de Voogt WP (ed). Cham: Springer International Publishing, pp. 71–104.
- [52] de Aragão Umbuzeiro G, Freeman HS, Warren SH, et al. The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River. *Chemosphere* 2005; 60: 55–64.
- [53] Huffaker C. Sarkar, Ajoy K.: The Fairchild Books dictionary of textiles. *CHOICE Curr Rev Acad Libr* 2022; 59: 1206–1208.
- [54] Yusuff AS, Taofeek Popoola L, Aderibigbe EI. Solar photocatalytic degradation of organic pollutants in textile industry wastewater by ZnO/pumice composite photocatalyst. *J Environ Chem Eng* 2020; 8: 103907.
- [55] Vishnuganth MA, Remya N, Kumar M, et al. Photocatalytic degradation of carbofuran by TiO₂-coated activated carbon: Model for kinetic, electrical energy per order and economic analysis. *J Environ Manage* 2016; 181: 201–207.
- [56] Honorio LMC, Oliveira ALM de, Silva Filho EC da, et al. Supporting the photocatalysts on ZrO₂: An effective way to enhance the photocatalytic activity of SrSnO₃. *Appl Surf Sci* 2020; 528: 146991.
- [57] Molla MAI, Tateishi I, Furukawa M, et al. Evaluation of reaction mechanism for photocatalytic degradation of dye with self-sensitized TiO₂ under visible light irradiation. *Open J Inorg non-metallic Mater* 2017; 7: 1–7.
- [58] Belhalfaoui BF, Bessaha H, Benkhemkhem KN, et al. Photocatalytic oxidation of cationic dyes in single and binary solutions in presence of Zn-Cd oxides obtained from calcined LDH. *Environ Sci Pollut Res* 2021; 28: 56092–56104.

- [59] González-Crisostomo JC, López-Juárez R, Petranovskii V. Photocatalytic Degradation of Rhodamine B Dye in Aqueous Suspension by ZnO and M-ZnO (M = La³⁺, Ce³⁺, Pr³⁺ and Nd³⁺) Nanoparticles in the Presence of UV/H₂O₂. *Processes*; 9. Epub ahead of print 2021. DOI: 10.3390/pr9101736.
- [60] Liu T, Wang L, Lu X, et al. Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: adsorption, active species, and pathways. *RSC Adv* 2017; 7: 12292–12300.
- [61] Djeda R, Mailhot G, Prevot V. Porous Layered Double Hydroxide / TiO₂ Photocatalysts for the Photocatalytic Degradation of Orange II.
- [62] Benalioua B, Mansour M, Bentouami A, Boury B, Elandaloussi EH. The layered double hydroxide route to Bi-Zn co-doped TiO₂ with high photocatalytic activity under visible light. *J Hazard Mater* [Internet]. 2015;288:158–67. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2015.02.013>
- [63] Ilyas A, Rafiq K, Abid MZ, et al. Growth of villi-microstructured bismuth vanadate (Vm-BiVO₄) for photocatalytic degradation of crystal violet dye. *RSC Adv* 2023; 13: 2379–2391.
- [64] Zeghioud H, Assadi AA, Khellaf N, et al. Photocatalytic performance of Cu_xO/TiO₂ deposited by HiPIMS on polyester under visible light LEDs: Oxidants, ions effect, and reactive oxygen species investigation. *Materials (Basel)*; 12. Epub ahead of print 2019. DOI: 10.3390/ma12030412.
- [65] Zeghioud H, Assadi AA, Khellaf N, et al. Reactive species monitoring and their contribution for removal of textile effluent with photocatalysis under UV and visible lights: Dynamics and mechanism. *J Photochem Photobiol A Chem* 2018; 365: 94–102.
- [66] Mamba G, Kiwi J, Pulgarin C, et al. Evidence for the degradation of an emerging pollutant by a mechanism involving iso-energetic charge transfer under visible light. *Appl Catal B Environ* 2018; 233: 175–183.
- [67] Millbern Z, Trettin A, Wu R, et al. Synthetic dyes: A mass spectrometry approach and applications. *Mass Spectrom Rev* 2024; 43: 327–344.



- [68] Yagub MT, Sen TK, Afroze S, et al. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Adv Colloid Interface Sci* 2014; 209: 172–184.
- [69] Zhou Y, Lu J, Zhou Y, et al. Recent advances for dyes removal using novel adsorbents: A review. *Environ Pollut* 2019; 252: 352–365.
- [70] Mishra S, Cheng L, Maiti A. The utilization of agro-biomass/byproducts for effective bio-removal of dyes from dyeing wastewater: A comprehensive review. *J Environ Chem Eng* 2021; 9: 104901.
- [71] Lee LY, Gan S, Yin Tan MS, et al. Effective removal of Acid Blue 113 dye using overripe Cucumis sativus peel as an eco-friendly biosorbent from agricultural residue. *J Clean Prod* 2016; 113: 194–203.
- [72] Skjolding LM, Jørgensen L vG., Dyhr KS, et al. Assessing the aquatic toxicity and environmental safety of tracer compounds Rhodamine B and Rhodamine WT. *Water Res* 2021; 197: 117109.
- [73] Arabi M, Ostovan A, Bagheri AR, et al. Hydrophilic molecularly imprinted nanospheres for the extraction of rhodamine B followed by HPLC analysis: A green approach and hazardous waste elimination. *Talanta* 2020; 215: 120933.
- [74] Sun Y, Li W, Zhao L, et al. Simultaneous SERS detection of illegal food additives rhodamine B and basic orange II based on Au nanorod-incorporated melamine foam. *Food Chem* 2021; 357: 129741.
- [75] Jinendra U, Bilehal D, Nagabhushana BM, et al. Nano-catalytic behavior of highly efficient and regenerable mussel-inspired Fe₃O₄@CFR@GO and Fe₃O₄@CFR@TiO₂ magnetic nanospheres in the reduction of Evans blue dye. *Heliyon* 2021; 7: e06070.
- [76] Malaowalla AM, Fong C. Toxicity of evans blue dye in the monkey and tracing of it in the tooth pulp. *Oral Surgery, Oral Med Oral Pathol* 1962; 15: 1259–1263.
- [77] Agassin STR, Dognini J, Paulino AT. Raw rice husk biochar as a potential valuable industrial byproduct for the removal of rhodamine B from water. *water (Switzerland)*; 15. Epub ahead of print 2023. DOI: 10.3390/w15213849.
- [78] Rezak N, Bahmani A, Bettahar N. Adsorptive removal of P(V) and Cr(VI) by calcined

- Zn-Al-Fe ternary LDHs. *Water Sci Technol* 2021; 83: 2504–2517.
- [79] Wang J, Guo X. Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods. *J Hazard Mater* 2020; 390: 122156.
- [80] Wang J, Guo X. Adsorption isotherm models: Classification, physical meaning, application and solving method. *Chemosphere* 2020; 258: 127279.
- [81] Wu F-C, Tseng R-L, Juang R-S. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems. *Chem Eng J* 2009; 150: 366–373.
- [82] da Rosa ALD, Carissimi E, Dotto GL, et al. Biosorption of rhodamine B dye from dyeing stones effluents using the green microalgae *Chlorella pyrenoidosa*. *J Clean Prod* 2018; 198: 1302–1310.
- [83] Selvakumar A, Rangabhashiyam S. Biosorption of rhodamine B onto novel biosorbents from *kappaphycus alvarezii*, *gracilaria salicornia* and *gracilaria edulis*. *Environ Pollut* 2019; 255: 113291.
- [84] Lin J, Wang L. Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon. *Front Environ Sci Eng China* 2009; 3: 320–324.
- [85] Shahul Hameed K, Muthirulan P, Meenakshi Sundaram M. Adsorption of chromotrope dye onto activated carbons obtained from the seeds of various plants: Equilibrium and kinetics studies. *Arab J Chem* 2017; 10: S2225–S2233.
- [86] Vargas AMM, Cazetta AL, Kunita MH, et al. Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (*Delonix regia*): Study of adsorption isotherms and kinetic models. *Chem Eng J* 2011; 168: 722–730.
- [87] Ciobanu AA, Bulgariu D, Ionescu IA, et al. Evaluation of Thermodynamic Parameters for Cu(II) Ions Biosorption on Algae Biomass and Derived Biochars. *Symmetry (Basel)* 2023; 15: 1–15.
- [88] Wang B-E, Hu Y-Y, Xie L, et al. Biosorption behavior of azo dye by inactive CMC immobilized *Aspergillus fumigatus* beads. *Bioresour Technol* 2008; 99: 794–800.

- [89] Ghosal PS, Gupta AK. An insight into thermodynamics of adsorptive removal of fluoride by calcined Ca-Al-(NO₃) layered double hydroxide. *RSC Adv* 2015; 5: 105889–105900.
- [90] Mohammed NAS, Abu-Zurayk RA, Hamadneh I, et al. Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and thermodynamics studies. *J Environ Manage* 2018; 226: 377–385.
- [91] Shan R, Lu L, Gu J, et al. Materials Science in Semiconductor Processing Photocatalytic degradation of methyl orange by Ag / TiO₂ / biochar composite catalysts in aqueous solutions. *Mater Sci Semicond Process* 2020; 114: 105088.
- [92] Khader EH, Muslim SA, Saady NMC, et al. Recent advances in photocatalytic advanced oxidation processes for organic compound degradation: A review. *Desalin Water Treat* 2024; 318: 100384.
- [93] Bethi B, Sonawane SH, Bhanvase BA, et al. Nanomaterials-based advanced oxidation processes for wastewater treatment: A review. *Chem Eng Process - Process Intensif* 2016; 109: 178–189.
- [94] Guan K, Zhou P, Zhang J, et al. Synthesis and characterization of ZnO@RSDBC composites and their Photo-Oxidative degradation of Acid Orange 7 in water. *J Mol Struct* 2020; 1203: 127425.
- [95] Salehi G, Bagherzadeh M, Abazari R, et al. Visible Light-Driven Photocatalytic Degradation of Methylene Blue Dye Using a Highly Efficient Mg–Al LDH@g-C₃N₄@Ag₃PO₄ Nanocomposite. *ACS Omega* 2024; 9: 4581–4593.
- [96] Silvestri S, Gonçalves M, Veiga P, et al. TiO₂ supported on *Salvinia molesta* biochar for heterogeneous photocatalytic degradation of Acid Orange 7 dye. *J Environ Chem Eng* 2019; 7: 102879.
- [97] Gholami P, Dinpazhoh L, Khataee A, et al. Sonocatalytic activity of biochar-supported ZnO nanorods in degradation of gemifloxacin: Synergy study, effect of parameters and phytotoxicity evaluation. *Ultrason Sonochem* 2019; 55: 44–56.
- [98] Chen X-L, Li F, Chen H, et al. Fe₂O₃/TiO₂ functionalized biochar as a heterogeneous catalyst for dyes degradation in water under Fenton processes. *J Environ Chem Eng*



- 2020; 8: 103905.
- [99] Benkhaya S, M'rabet S, El Harfi A. Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes. *Heliyon* 2020; 6: e03271.
- [100] Adarsha JR, Ravishankar TN, Manjunatha CR, et al. Green synthesis of nanostructured calcium ferrite particles and its application to photocatalytic degradation of Evans blue dye. *Mater Today Proc* 2022; 49: 777–788.
- [101] Tkaczyk A, Mitrowska K, Posyniak A. Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review. *Sci Total Environ* 2020; 717: 137222.
- [102] Alderete BL, da Silva J, Godoi R, et al. Evaluation of toxicity and mutagenicity of a synthetic effluent containing azo dye after Advanced Oxidation Process treatment. *Chemosphere* 2021; 263: 128291.
- [103] Ristea M, Zarnescu O. Indigo Carmine: Between Necessity and Concern. *J Xenobiotics* 2023; 13: 509–528.
- [104] Aziz YSA, Sanad MMS, Abdelhameed RM, et al. In-situ construction of Zr-based metal-organic framework core-shell heterostructure for photocatalytic degradation of organic pollutants. 2023; 1–20.
- [105] Ould Brahim I, Belmedani M, Hadoun H, et al. The photocatalytic degradation kinetics of food dye in aqueous solution under UV/ZnO system. *React Kinet Mech Catal* 2021; 133: 1075–1095.
- [106] Puga F, Navío JA, Hidalgo MC. A critical view about use of scavengers for reactive species in heterogeneous photocatalysis. *Appl Catal A Gen* 2024; 685: 119879.
- [107] Zhang M, Zhang Y, Yang C, et al. Facile synthesis of recyclable laccase-mineral hybrid complexes with enhanced activity and stability for biodegradation of Evans Blue dye. *Int J Biol Macromol* 2021; 188: 783–789.
- [108] Karthik K, Shashank M, Revathi V, et al. Facile microwave-assisted green synthesis of NiO nanoparticles from *Andrographis paniculata* leaf extract and evaluation of their photocatalytic and anticancer activities. *Mol Cryst Liq Cryst* 2019; 673: 70–80.



- [109] Paliwal A, Ameta R, Ameta SC. Enhancing photocatalytic activity of bismuth ferrite by doping enhancing photocatalytic activity of bismuth ferrite by doping with cobalt and its use for. Epub ahead of print 2017. DOI: 10.17628/ecb.2017.6.120-124.
- [110] Naik MM, Vinuth M, Karthik K, et al. Photocatalytic degradation of dyes by cobalt ferrite nanoparticles synthesized by sol-gel method. *AIP Conf Proc* 2020; 2274: 40004.
- [111] Tao C, Jia Q, Han B, et al. Tunable selectivity of radical generation over TiO₂ for photocatalysis. *Chem Eng Sci* 2020; 214: 115438.
- [112] Pavanelli S, Bispo G, Nascentes N, et al. Degradation of Food Dyes by Zero-Valent Metals Exposed to Ultrasonic Irradiation in Water Medium: Optimization and Electrospray Ionization Mass Spectrometry Monitoring. *J Braz Chem Soc* 2011; 22: 111–119.
- [113] Kumara KSJ, Krishnamurthy G, Walmik P, et al. Synthesis of reduced graphene oxide decorated with Sn / Na doped TiO₂ nanocomposite : a photocatalyst for Evans blue dye degradation. 2021; 457–468.
- [114] Zolfaghari A, Riazian M, Ashjari M. Preparation and photodeposition of Fe-S/TiO₂@PEG nanoparticles for methylene blue and Evans blue. *Res Chem Intermed* 2021; 47: 1809–1828.
- [115] Sapawe N, Jalil AA, Triwahyono S, et al. applied catalysis B: Environmental isomorphous substitution of Zr in the framework of aluminosilicate HY by an electrochemical method : Evaluation by methylene blue decolorization. *Applied Catal B, Environ* 2012; 125: 311–323.
- [116] Sapawe N. Effective solar-based iron oxide supported HY zeolite catalyst for the decolorization of organic and simulated dyes. *New J Chem*. Epub ahead of print 2015. DOI: 10.1039/C5NJ00890E.
- [117] Charles A, Khan MR, Ng KH, et al. Facile synthesis of CaFe₂O₄ for visible light driven treatment of polluting palm oil mill effluent: Photokinetic and scavenging study. *Sci Total Environ* 2019; 661: 522–530.



CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Ce modeste travail a pour objectif de développer de nouveaux nanomatériaux destinés à des applications dans le domaine de l'environnement, plus particulièrement pour l'élimination des polluants organiques persistants. Les contaminants modèles choisis sont les substances colorantes. Leur présence dans l'eau représente un réel danger, car leur toxicité et leur impact sur la santé ont été démontrés dans de nombreuses études.

Différents matériaux ont été synthétisés et caractérisés, et leurs performances en tant qu'adsorbants ou photocatalyseurs ont été évaluées pour l'élimination des colorants cationiques et anioniques.

Le premier matériau est synthétisé à partir de bismuth et de titane par la méthode de co-précipitation, et est nommé BiTi-HDL. L'analyse par DRX a montré la formation d'une structure lamellaire presque similaire aux matériaux de type hydroxydes doubles lamellaires. Après calcination à 400 °C, la structure d'origine est détruite, et le matériau se transforme en un oxyde métallique mixte, nommé BiTi-OMM. L'énergie de la bande interdite (E_{gap}) a été déterminée à partir de l'analyse UV-Vis, avec des valeurs de 3,26 eV pour BiTi-HDL et de 2,58 eV pour BiTi-OMM. Ces matériaux ont été utilisés comme photocatalyseurs pour la dégradation des colorants cationiques, à savoir : la rhodamine B (RhB), le cristal violet (CV) et le bleu de méthylène (BM), sous irradiations ultraviolettes et solaires. Le traitement par photolyse directe de ces polluants a démontré leur caractère récalcitrant, avec un faible taux de décoloration enregistré. En revanche, l'ajout du semi-conducteur BiTi-OMM a permis d'augmenter considérablement ce taux, atteignant des valeurs de 99,6 %, 97,9 % et 96,4 % après 120 minutes d'exposition aux rayons solaires pour la RhB, le CV et le BM, respectivement. L'efficacité photocatalytique du BiTi-OMM s'est avérée plus performante sous les rayons solaires et supérieure à celle obtenue avec le matériau BiTi-HDL. La dégradation de la rhodamine B était plus rapide par rapport au CV et au BM. La cinétique de la photodégradation des colorants en présence du catalyseur suit les modèles non linéaires du pseudo premier ordre et de Langmiur-Hinshelwood. L'effet scavenger a montré que l'absence du radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ a diminué le taux de la décoloration du RhB de 28,1% ce qui indique son implication dans le mécanisme de dégradation. L'ajout des agents scavengers à la solution de CV n'a pas influencé le processus du traitement. L'effet simultané de la concentration et la



hauteur de la solution a montré que ce dernier inhibe plus le taux de dégradation du colorant. L'importance des dimensions du réacteur a été démontrée avec l'effet du diamètre. La cinétique de la photodégradation de CV augmente avec l'augmentation du diamètre du photo-réacteur. La réutilisation BiTi-OMM a montré une bonne stabilité du photocatalyseur durant huit utilisations consécutives.

Le matériau suivant est issu d'un déchet végétal et appartient à la famille des biosorbants. Il est nommé NR. Après un traitement chimique de ce dernier avec de l'acide phosphorique à 40% on obtient RCA. Les images MEB ont révélé une morphologie hétérogène et poreuse des deux matériaux. L'analyse IRTF et DRX ont démontré la présence de la hemicellulose et la lignine. Ils sont utilisés pour éliminer deux colorants : la rhodamine B (RhB) et le bleu d'Evans (BE) par adsorption. Les résultats de l'étude montrent la performance de RCA comme adsorbant. Les valeurs du pH_{PCZ} sont égales aux valeurs 7,05 et 3,5 respectivement pour NR et RCA. L'adsorption du RhB est favorable au pH basique, tandis que la rétention du BE est meilleure dans les pH acides. De plus, l'étude de la cinétique d'adsorption de RhB par les deux biosorbants est mieux décrite par les modèles d'Elovich, les quantités adsorbées montrent l'adéquation du modèle du pseudo premier ordre avec le processus d'adsorption de RhB par RCA et celui du second ordre avec NR, alors que le modèle du pseudo premier ordre est plus adapté à l'élimination du BE. L'isotherme de Redlich Peterson décrit l'adsorption des deux colorants par NR et RCA. L'effet de la température a montré que le processus est de nature endothermique et spontanée. Les valeurs des paramètres thermodynamiques indiquent une physisorption.

Le dernier matériau, noté BiTi-R résulte d'un alliage de la première synthèse et du biosorbant RCA. Le DRX a prouvé l'existence de la phase HDL, bien qu'elle soit de faible cristallinité. BiTi-R est calciné à 600°C afin d'obtenir un semi-conducteur à base d'oxyde métallique mixte et il est nommé BiTi-Rc. Ces matériaux sont utilisés comme photocatalyseurs sous irradiations ultraviolettes et solaires pour la dégradation de deux colorants anioniques, en l'occurrence : bleu d'Evans (BE) et l'indigo carmin (IC). En utilisant BiTi-R et BiTi-Rc, le taux de dégradation des colorants est de 99% après 180 min de traitement pour le BE et IC sous les rayons solaires. La cinétique de la photodégradation du matériau BiTi-Rc suit les modèles non linéaires du pseudo premier ordre et de Langmiur-Hinshelwood. L'inhibition du radical superoxyde $O_2^{\bullet-}$ par un agent scavenger diminue le taux de la décoloration du colorant BE qui

atteint 88,8 % indiquant sa participation au processus photocatalytique. Après quatre cycles de réutilisation, le matériau BiTi-Rc garde son efficacité photocatalytique.

En perspective, nous envisageons d'étudier l'efficacité de ces matériaux avec d'autres types de polluants organiques, d'établir le mécanisme de dégradation jusqu'à la minéralisation, et d'améliorer la cristallinité et les performances des matériaux synthétisés en optimisant certains facteurs de synthèse.