

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité: Chimie Industrielle

THEME

**ETUDE DE LA DEGRADATION SONOPHOTOCATALYTIQUE DE
DEUX COLORANTS SYNTHETIQUES DANS L'EAU**

Présenté par

LABIB Issma

Devant le jury composé de:

Mr. O. BOURAS	Professeur, U. Blida 1	Président
M ^{me} . N. BELHANECHÉ	Professeur, ENP - Alger	Examinatrice
Mr. M. KREA	Professeur, U.Y.F - Médéa	Examineur
Mr. O. BENKORTBI	Professeur, U.Y.F - Médéa	Examineur
Mr. H. BOUTOUMI	Professeur, U. Blida 1	Rapporteur
Mr. H. KHALAF	Professeur, U. Blida 1	Invité

Blida, 28 Avril 2021

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير المحفزات الضوئية على أساس المونتموريلونايت المكلس بطريقتين مختلفتين هما الطريقة التقليدية (التكليس بالفرن) والطريقة غير التقليدية (التكليس بالميكروويف) وتطبيقاتها لتحلل محلولين ملونين لصبغين هما أصفر مباشر (DY106) 106(صبغة أزو) وبنفسجي مبعثر 1 (DV1) (صبغة أنثراكينون) مع عمليات أكسدة متقدمة: التحفيز الضوئي، التحفيز فوق الصوتي و ازدواج تقنيي التحفيز الضوئي والموجات فوق الصوتية.

تمت معاينة المحفزات الضوئية المركبة بتقنيات مختلفة مثل: إنكسار الأشعة السينية (DRX)، الأشعة السينية الضوئية (FRX)، المجهر الإلكتروني (MEB)، قياس المساحة النوعية باستعمال طريقة BET، التحلل الحراري (TG/ATD) و نقطة تحميل صفر (pH_{pzc}).

تمت مقارنة أداء هذه المحفزات الضوئية تحت الأشعة فوق البنفسجية وتحت الموجات فوق الصوتية والاقتران بين الاثنين (التحفيز الضوئي الصوتي).

أظهر المحفز الضوئي Mt-TiO₂/MO أداء تحفيزياً أفضل. كانت نتائج التحلل التحفيزي الضوئي 60% و 70,3%، بينما كانت نتائج التحفيز فوق الصوتي 50% و 45% فقط، مقارنة بنتائج التحلل التحفيزي الضوئي الذي بلغ 97% و 86% على التوالي لـ DY106 و DV1، وبالتالي إحداث تأثير تآزري بين العمليتين التحفيزية.

علاوة على ذلك، تم إثبات النشاط التحفيزي الجيد لـ Mt-TiO₂/MO من خلال ثلاثة استخدامات متتالية، بالإضافة إلى اختبارات التحلل التحفيزي الضوئي المقارن باستخدام TiO₂ Degussa P25.

الكلمات المفتاحية: المونتموريلونايت ، التكلس ، ثنائي أكسيد التيتانيوم المعمد ، أصفر مباشر 106، بنفسجي مبعثر 1، التحفيز الضوئي، التحفيز الصوتي، ازدواج تقنيي التحفيز الضوئي والموجات فوق الصوتية.

RESUME

L'objectif de ce travail était la préparation de photocatalyseurs à base de la montmorillonite calcinée par deux méthodes différentes, à savoir la méthode conventionnelle (calcination au four) et la méthode non conventionnelle (calcination aux micro-ondes) et leurs applications pour la dégradation de solutions aqueuses à base de deux colorants, l'un azoïque, le Jaune Direct (DY106) et l'autre anthraquinonique, le Disperse Violet 1 (DV1) avec des procédés d'oxydation avancée: la photocatalyse, la sonocatalyse et la sonophotocatalyse.

Les photocatalyseurs synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse: DRX, FRX, MEB, BET, TG/ATD et pH_{pzc} .

Les performances de ces photocatalyseurs ont été comparées sous irradiations UV, sous ultrasons et le couplage des deux (sonophotocatalyse).

Le photocatalyseur Mt-TiO₂/MO a montré des performances catalytiques meilleures. Les résultats de la dégradation photocatalytique étaient de 60% et 70,3%, alors que celles de la sonocatalyse n'étaient que de 50% et 45%, comparés à celles de la dégradation sonophotocatalytique, qui avaient atteintes, les 97% et 86% respectivement pour le DY106 et le DV1, induisant par conséquent un effet synergique entre les deux procédés catalytiques.

Par ailleurs, la bonne activité catalytique du Mt-TiO₂/MO a été prouvée aussi par trois utilisations successives, ainsi que tests comparatifs de dégradation sonophotocatalytiques avec le TiO₂ Degussa P25.

Mots clés: Montmorillonite, calcination, Mt-TiO₂, Jaune Direct 106, Disperse Violet 1, photocatalyse, sonocatalyse, sonophotocatalyse.

ABSTRACT

The objective of this work was the preparation of photocatalysts based on montmorillonite calcined by two different methods, namely the conventional method (oven calcination) and the unconventional method (microwave calcination) and their applications for degradation aqueous solutions based on two dyes, one azo, Direct Yellow (DY106) and the other anthraquinone, Disperse Violet 1 (DV1) with advanced oxidation processes: photocatalysis, sonocatalysis and sonophotocatalysis.

The synthesized photocatalysts have been characterized by different analytical techniques: DRX, FRX, SEM, BET, TG/DTA and pH_{pzc} .

The performances of these photocatalysts were compared under UV irradiation, under ultrasound and the coupling of the two (sonophotocatalysis).

The $\text{TiO}_2\text{-Mt/MO}$ photocatalyst showed better catalytic performance. The results of photocatalytic degradation were 60% and 70,3%, while those of sonocatalysis were only 50% and 45%, compared to those of sonophotocatalytic degradation, which had reached 97% and 86% respectively for DY106 and DV1, thereby inducing a synergistic effect between the two catalytic processes.

Moreover, the good catalytic activity of $\text{TiO}_2\text{-Mt/MO}$ has also been proved by three successive uses, as well as comparative sonophotocatalytic degradation tests with TiO_2 Degussa P25.

Keywords: Montmorillonite, calcination, $\text{TiO}_2\text{-Mt}$, Direct Yellow 106, Disperse Violet 1, photocatalysis, sonocatalysis, sonophotocatalysis.

REMERCIEMENTS

Ce travail de recherche qui a fait l'objet de cette thèse, a été effectué au sein du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de l'Université Blida 1, sous la direction de Pr. Hocine BOUTOUMI et Pr. Hussein KHALAF.

En premier lieu, je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers Pr. Hussein KHALAF, le directeur de thèse initialement avant de prendre retraite. Je lui suis extrêmement reconnaissant pour sa patience, ses conseils avisés, son soutien en toutes circonstances, son guide tout au long de la réalisation de ma thèse et jusqu'à son aboutissement, il été de même pour le mémoire de magister. Ses qualités à la fois scientifiques et humaines ont été autant d'atouts pour mener à bien cette étude.

J'étais très honorée que Pr. Hocine BOUTOUMI, ais accepté de s'engager dans la co-direction, puis la direction de cette thèse par la suite. Merci pour la confiance que vous m'avez accordée malgré toutes les difficultés rencontrées et pour votre professionnalisme. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.

Je souhaite ensuite faire part de ma gratitude envers les membres du jury pour l'intérêt qu'ils ont accordé à ce travail en acceptant de le lire et de l'évaluer.

J'adresse mes plus vifs remerciements au président de jury, M^r. Omar BOURAS, professeur à l'Université Blida 1; M^{me}. Naima BELHANECHÉ, professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, M^{rs}. Mohamed KREA et Othmane BENKORTBI, professeurs à l'Université Yahia Fares de Médéa les examinateurs.

Je tiens également à manifester ma gratitude à ceux qui ont contribué dans la réalisation des techniques de caractérisation: M^{me} Khadidja GUELILL du CRD pour l'analyse DRX, M^{me} Amel AZOUZ du CRNB pour la BET, M^r Rabeh ZEGHROUANE du CRNA pour la TG/ATD, M^{me} Belaroussi du CDTA et M^r SAHEL

DJ du CRNA pour le MEB ainsi que M^r le Pr. Mohammed El Amine BENAMAR ex directeur de FUNDAPL et M^r Bouamra MOKHBAT pour l'analyse FRX.

Ce travail n'aurait pu se faire sans la collaboration de personnes chères à mon cœur, qui font partie du CRAPC et détachés au LGC, staff soutien à la recherche, M^r Nabil Ait Ben Hammou et en particulier M^{me} Samia Chaili, sans oublier la doctorante Nassiba Moghni; qui ont été toujours disponibles, pour l'aide précieuse, leurs conseils et leur compréhension. Ils m'ont prêté main forte quand j'en avais besoin et cette thèse n'aurait pas abouti sans eux.

Mes remerciements s'adressent également à M^{me} la Pr. Amel ZAFOUR-HADJZIANE, M^{me} Djaouida HADJ-BACHIR, M^r Ahmed BOUCHERIT et M^{elle} docteur Assia BENYACOUBE pour leurs disponibilités et orientations.

La réalisation de cette thèse a été rendue possible grâce à la contribution d'un autre nombre de personnes. Je tiens à les remercier, pour leur aide, leurs conseils et leur soutien d'une manière ou d'une autre tout au long de ce travail, mais qu'ils sachent que je ne les ai pas oubliés, qu'ils se voient ici remercier.

A mes chers parents, qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leurs patience et dévouement.

A mes frères, en témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel. Je les remercie pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Ils attendaient tous ce jour avec patience.

À mes amis, qui ont fait preuve de beaucoup de patience et de résignation et qui m'ont donné le courage pour mener ce travail à son terme.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE15

CHAPITRE 1: REJETS D'INDUSTRIE TEXTILE ET LES COLORANTS SYNTHETIQUES

1.1. Introduction 19

1.2. Industrie textile et ces rejets.....20

1.3. Les colorants synthétiques.....25

1.3.1. Généralités.....25

1.3.2. Les colorants azoïques.....28

1.3.3. Les colorants anthraquinones.....30

1.3.4. Toxicité des colorants azoïques et anthraquinones32

1.3.5. Problèmes causés par les effluents textiles et nécessité de les traités....34

CHAPITRE 2: TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE – SEMI-CONDUCTEURS

2.1. Introduction38

2.2. Les procédés d'oxydation avancée.....39

2.2.1. La photocatalyse hétérogène.....40

2.2.1.1. Définition.....40

2.2.1.2. Principe.....41

2.2.1.3. Aspect cinétique43

2.2.2. Ultrasons et sonochimie.....	43
2.2.2.1. Ultrasons	43
2.2.2.2. Sonochimie.....	45
2.2.3. Couplage ultrasons-photocatalyse (Sonophotocatalyse)	48
2.2.3.1. Introduction.....	48
2.2.3.2. Généralités et principe.....	49
2.2.3.3. Synthèse bibliographique des travaux menés sur la sonophotocatalyse.....	50
2.2.4. Les radicauxhydroxyles (OH [•]).....	52
2.3. Les semi-conducteurs	53
2.3.1. Introduction	53
2.3.2. Le dioxyde de titane (TiO ₂)	54
2.3.3. Argile et argile pontée.....	57
CHAPITRE 3: MATERIELS ET METHODES	
3.1. Produits chimiques et réactifs	60
3.2. Choix des polluants modèles	61
3.2.1. Colorant Disperse Violet 1 (DV1).....	61
3.2.2. Colorant Jaune Direct 106 (DY106).....	62
3.3. Purification de la bentonite	63
3.4. Préparation de Mt-TiO ₂	64
3.4.1. Synthèse du Ti-polycations.....	64
3.4.2. Intercalation de Ti-polycations dans l'argile	65
3.5. Caractérisation des photocatalyseurs	65
3.5.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	66
3.5.2. Fluorescence des rayons X (FRX)	66
3.5.3. Mesure texturale (BET).....	66
3.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	67

3.5.5. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (TG/ATD).....	67
3.5.6. Point de charge zéro (pH _{pzc})	67
3.6. Dispositif expérimental des procédés de dégradation.....	68
3.7. Méthode d'analyse	69
3.8. Protocole expérimental	70
3.8.1. Amplitude du sonificateur.....	70
3.8.2. Tests d'adsorption.....	70
3.8.3. Tests de photolyse, sonolyse, sonophotolyse, photocatalyse et sonocatalyse.....	71
3.8.3.1. Tests de photolyse, sonolyse et sonophotolyse	71
3.8.3.2. Tests de photocatalyse et sonocatalyse	71
3.8.4. Tests de sonophotocatalyse	71
3.8.5. Etude comparative avec le dioxyde de titane commercial (TiO ₂ Degussa P25).....	72
CHAPITRE 4: RESULTATS ET DISCUSSIONS	
4.1. Caractérisation des matériaux.....	73
4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)	73
4.1.2. Fluorescence des rayons X (FRX)	75
4.1.3. Mesure texturale (BET).....	75
4.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	78
4.1.5. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (TG/ATD).....	80
4.1.6. Point de charge zéro (pH _{pzc})	84
4.2. Tests d'adsorption	86
4.3. Tests de photolyse, sonolyse et de sonophotolyse	87
4.4. Tests photocatalytiques, sonocatalytiques et sonophotocatalytiques en présence de TiO ₂ -Mt/Four et TiO ₂ -Mt/MO (Effet du mode de calcination)	89
4.5. Effet de quelques paramètres sur la dégradation sonophotocatalytique des colorants	95

4.5.1. Effet de la concentration initiale en $\text{TiO}_2\text{-Mt/MO}$	96
4.5.2. Effet de la concentration du polluant.....	98
4.5.3. Effet du pH de la solution.....	100
4.5.4. Effet de l'ajout de sels.....	102
4.5.4.1. Effet de l'ajout de NaCl.....	103
4.5.4.2. Effet de l'ajout de CuSO_4	107
4.5.5. Effet du mélange des deux colorants.....	109
4.6. Etude comparative avec le dioxyde de titane commercial (TiO_2 Degussa P25)	111
4.7. Réutilisation du photocatalyseur	113
CONCUSION GENERALE	116
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
APPENDICES	



LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Classification des colorants	27
Figure 1.2	Classification chimique des colorants synthétiques	28
Figure 1.3	Structure chimique du Jaune réactif 2	30
Figure 1.4	Structure chimique du Bleu réactif 19	32
Figure 1.5	Représentation schématique des effets des eaux usées textiles rejetées dans l'environnement	35
Figure 1.6	Principales méthodes utilisées pour l'élimination des colorants organiques des eaux usées	37
Figure 2.1	Schéma récapitulatif des procédés d'oxydation avancée	40
Figure 2.2	Schéma du principe de la photocatalyse par un semi-conducteur	42
Figure 2.3	Fréquences sonores et ses subdivisions	44
Figure 2.4	Phénomène de cavitation induit par les ultrasons	46
Figure 2.5	Schéma descriptif de la sonolyse d'un polluant	46
Figure 2.6	Quelques modèles de sondes	48
Figure 2.7	Schéma représentatif du principe de la sonophotocatalyse pour la dégradation des colorants	50
Figure 2.8	Caractéristiques du radical hydroxyle	52
Figure 2.9	Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à $T = 0$ K	54
Figure 2.10	Structure cristalline des trois formes allotropiques de TiO_2	55
Figure 2.11	Énergie de bande interdite et potentiel d'oxydoréduction de différents semi-conducteurs	56
Figure 2.12	Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV	56
Figure 2.13	Structure de la montmorillonite	58
Figure 2.14	Schéma représentatif de l'obtention de montmorillonite à piliers	59
Figure 3.1	Structure chimique du Disperse Violet (DV1)	61
Figure 3.2	Structure moléculaire du Jaune Direct 106 (DY106)	62

Figure 3.3	Préparation de Mt-TiO ₂	65
Figure 3.4	Images du dispositif expérimental des procédés de dégradation: a) sonocatalytique, b) photocatalytique, c) sonophotocatalytique de DY106 et DV1	69
Figure 4.1	Diffractogrammes des échantillons: a) bentonite brute, b) Mt-Na (Référence N°. 46-1045 pour le Quartz), c) Mt-TiO ₂ /Four, d) Mt-TiO ₂ /MO, e) TiO ₂ -P25 Degussa (Références JCPDS No. 73-1764 pour la phase Anatase et No. 21-1276 pour la phase Rutile) et Réflexion (001) pour la Mt	74
Figure 4.2	Isothermes d'adsorption-désorption de: a) bentonite brute et Mt-Na; b) Mt-TiO ₂ /Four et Mt-TiO ₂ /MO et c) TiO ₂ Degussa P25	77
Figure 4.3	Structure multi-échelle de la montmorillonite	78
Figure 4.4	Images MEB des matériaux: a) Bentonite brute (2500X), b) Mt-Na (2500X), c) Mt-TiO ₂ /Four (150X et 2000X), d) Mt-TiO ₂ /MO (150X et 2000X), e) TiO ₂ Degussa P25 (2000X et 5000X)	79
Figure 4.5	Courbes TG et DTG des matériaux: a) Bentonite brute, b) Mt-Na, c) Mt-TiO ₂ /Four, d) Mt-TiO ₂ /MO	81
Figure 4.6	Courbes ATD de: a) Bentonite brute et Mt-Na, b) Mt-TiO ₂ /Four et Mt-TiO ₂ /MO	83
Figure 4.7	Courbes TG/DTG/ATD de TiO ₂ Degussa P25	84
Figure 4.8	Courbes déterminant le pH _{pzc} des matériaux: a) Bentonite brute, b) Mt-Na, c) TiO ₂ -Mt/ Mt-TiO ₂ /Four et Mt-TiO ₂ /MO, d) TiO ₂ Degussa P25	85
Figure 4.9	Cinétique d'adsorption de a) DY106, b) DV1. [Mt-TiO ₂] = 1 g.L ⁻¹ , [Colorant] = 50 mg.L ⁻¹ , T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3	86
Figure 4.10	Dégradation de a) DY106, b) DV1 par photolyse (UV), sonolyse (US), sonophotolyse (US + UV). [Colorant] = 50 mg.L ⁻¹ , T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3	88

- Figure 4.11 Taux de dégradation de DY106 et DV1 par la photolyse (UV), sonolyse (US), sonophotolyse (US + UV): [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3, t = 3h 89
- Figure 4.12 Effet du mode de calcination dans la dégradation photocatalytique (UV), sonocatalytique (US), sonophotocatalytique (US + UV) de DY106 (a, b), DV1 (c, d) en présence de Mt-TiO₂/Four et de Mt-TiO₂/MO respectivement: [Mt-TiO₂] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3 90
- Figure 4.13 Ln(C₀/C) en fonction du temps de la dégradation photocatalytique (UV), sonocatalytique (US), sonophotocatalytique (US + UV) de DY106 (a, b), DV1 (c, d) en présence de Mt-TiO₂/Four et de Mt-TiO₂/MO respectivement: [Mt-TiO₂] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3 94
- Figure 4.14 Dégradation sonophotocatalytique du DY106 et DV1. [Mt-TiO₂/MO] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3 96
- Figure 4.15 Effet de la concentration initiale du photocatalyseur sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3 97
- Figure 4.16 Effet de la concentration du polluant sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. [Mt-TiO₂/MO] = 1 g.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3 99
- Figure 4.17 Effet du pH de la solution sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. [Mt-TiO₂/MO] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C 101
- Figure 4.18 Taux de dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1 en fonction du pH de la solution colorée. [Mt-TiO₂/MO] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, t = 3h 102
- Figure 4.19 Effet de NaCl sur la dégradation sonophotocatalytique du a) DY106, b) DV1. [Mt-TiO₂/MO] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3 104

- Figure 4.20 Effet de CuSO_4 sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$ 107
- Figure 4.21 Dégradation sonophotocatalytique du mélange DY106 et DV1 (50% massique). $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$ 110
- Figure 4.22 Spectre d'absorption du mélange de colorants à différents temps de dégradation sonophotocatalytique. $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$ 110
- Figure 4.23 Dégradation photocatalytique, sonocatalytique, sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. $[\text{TiO}_2\text{-P25}] = 0.5 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$ 112
- Figure 4.24 Recyclage du photocatalyseur lors de la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$ 114
- Figure 4.25 Taux de dégradation sonophotocatalytique lors du recyclage du photocatalyseur de a) DY106, b) DV1. $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$, $t = 3\text{h}$ 115



Tableau 1.1	Principaux produits chimiques et colorants utilisés dans les usines de textiles.	21
Tableau 1.2	Colorants pour différentes fibres	22
Tableau 1.3	Eau totale consommée pendant le traitement du textile	23
Tableau 1.4	Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles Algériens	24
Tableau 1.5	Principaux exportateurs de textiles	25
Tableau 1.6	Exemples de sous-classes de colorants azoïques	29
Tableau 1.7	Catégories et exemples de colorants anthraquinones	31
Tableau 2.1	Exemples d'applications des ultrasons	45
Tableau 4.1	Composition chimique de la bentonite brute, de Mt-Na, de Mt-TiO ₂ /Four, de Mt-TiO ₂ /MO et de TiO ₂ Degussa P25	75
Tableau 4.2	Surface BET, volume poreux et volume microporeux de la bentonite brute, de Mt-Na, de Mt-TiO ₂ /Four, de Mt-TiO ₂ /MO et de TiO ₂ Degussa P25	76
Tableau 4.3	Constantes de vitesse de dégradation et effet synergie des colorants en présence des deux photocatalyseurs	95



INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'environnement est devenue une préoccupation majeure en raison des rejets municipaux et industriels. L'élimination de ces derniers nécessite des solutions efficaces et rentables [1].

L'industrie textile est connue comme l'une des plus grandes industries consommatrices d'eau et contribue au rejet des eaux usées dans les cours d'eau [2], contenant principalement des solutions colorées, qui nuisent à la vie aquatique, à l'écosystème et à la santé humaine, en raison de leur variété, de leur toxicité et de leur résistance aux traitements [3].

A de très faibles concentrations de colorants, la couleur des effluents est visuelle; cette pollution empêche la pénétration de la lumière et réduit ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques. Selon leur structure chimique et le type de chromophore, 20 à 30 types de colorants sont utilisés dans l'industrie textile [4], 100 000 types de colorants sont produits dans le monde chaque année, tandis que 1 à 15% d'entre eux se trouvent dans les cours d'eaux [5]. Les trois principales familles fréquemment utilisés; sont les colorants azoïques (60% des colorants réactifs), suivis des colorants anthraquinones puis les les colorants phtalocyanines [6].

Le traitement des eaux colorées est une nécessité pour préserver l'environnement; les méthodes conventionnelles telles que la filtration, la sédimentation, l'adsorption, et la coagulation seule, n'apportent pas de résultats encourageants [7] à l'élimination des colorants [8]; malheureusement, la pollution conduit à de nouveaux produits dangereux rejetés dans l'environnement [9], donnant comme exemple, la coagulation des effluents textiles, qui conduit à la formation d'importantes quantités de boues par adjonction obligatoire de produits chimiques (coagulants) [10].

Des recherches intensives ont été menées pour développer de nouvelles techniques [11] à haute fiabilité, ont vu le jour ces dernières années, appelés

procédés d'oxydation avancée (POA) [12,13]; qui conduisent à la minéralisation des eaux polluées [14], parmi elles, les ultrasons [15]; sont faciles à utiliser et très efficaces sans créer de nouveaux polluants [16]; mais son application seule est inefficace, alors qu'elles le sont une fois combinées à d'autres POA [8]; tels que l'oxydation sonophotocatalytique, ultrasons/H₂O₂, UV/H₂O₂, ultrasons/ozone, UV/ozone et le processus photo-Fenton [17].

Certains travaux ont montré un effet synergique entre la photocatalyse couplée aux ultrasons, confirmé par la constante de vitesse de réaction du processus sonophotocatalytique; elle était supérieure à la somme des deux processus individuels [18]; incluant le rôle important des entités OH[·] au cours de la dégradation.

Des OH[·] supplémentaires sont fournis par la cavitation ultrasonique acoustique, cette dernière peut éliminer les intermédiaires des sites actifs photocatalytiques, génère les forces de cisaillement, la turbulence, la micro-diffusion; augmente aussi l'uniformité de la dispersion ainsi que la surface; elle est également capable d'améliorer le transfert de masse vers l'interface liquide-solide et accélère l'activité d'adsorption du réactif sur le photocatalyseur [19].

Au cours des dernières années, divers semi-conducteurs ont été étudiés comme sonophotocatalyseurs par différents groupes de recherche, tels que TiO₂ [20–25], Ag/TiO₂ [26], ZnO [27], Cu/ZnO [28] et CuO [29].

Cependant, les particules en suspension créent des problèmes; leur séparation après utilisation dans le traitement de la solution polluée est l'une des difficultés rencontrées [30].

Le TiO₂ est le semi-conducteur le plus utilisé, en raison de sa stabilité physique et chimique, ainsi que de son faible coût [31,32], alors que son utilisation dans les applications industrielles à grande échelle a été limitée, en raison de sa tendance à s'accumuler, créant des problèmes de blocage, de dysfonctionnement [33], sans oublier sa faible surface spécifique et sa faible efficacité quantique [34]. En revanche, l'efficacité du processus de dégradation par TiO₂ est limitée car le rayonnement UV absorbé par ce dernier ne représente que 5% du spectre solaire [35].

Pour surmonter au problème de récupération, le TiO_2 est supporté sur des films minces ou des minéraux, telle que l'argile intercalée à piliers (appelée argile pontée au titane) [36], qui est un matériau nanocomposite à structure feuillée avec des caractéristiques supplémentaires [37], par exemple, leur grande surface, leur grande capacité d'échange cationique et leur structure en feuilles [31].

Les argiles à piliers peuvent stabiliser les particules de TiO_2 nanostructurées prises en sandwich entre les couches de minéraux argileux, lui apportant une amélioration de son activité photocatalytique [38], comme elles possèdent d'autres caractéristiques remarquables, tels que la stabilité thermique et hydrothermale élevée, de grandes tailles de pores et l'augmentation de l'acidité du support [39].

La base de ces argiles à piliers est la montmorillonite, se transformant en un matériau microporeux rigide en fixant ses piliers par calcination.

Dans le cas l'argile naturelle au pilier TiO , le contact entre le TiO_2 et les polluants est amélioré, en raison de son activité photocatalytique élevée et de sa bonne adsorption par rapport au TiO_2 pur [40].

L'objectif de cette étude est l'élaboration de matériaux photocatalyseurs à base de titane, supportés sur une argile naturelle Algérienne. Leurs activités photocatalytiques sont testées dans l'élimination de deux colorants modèles: le Disperse Violet 1 et le Jaune Direct 106, utilisés dans l'industrie Algérienne, par application des procédés d'oxydation avancée (POA) performants riches en radicaux hydroxyles produits grâce aux irradiations UV et aux Ultrasons (US).

Le présent manuscrit s'articule en quatre chapitres:

Le premier chapitre fera l'objet d'une bibliographie sur l'industrie textile, les composées utilisées et les problèmes causés par ces rejets. Nous présentons aussi une partie qui traite les colorants synthétiques, plus spécifiquement les colorants azoïques et anthraquinones et leurs toxicités.

Le deuxième chapitre est axé sur le traitement des eaux usées par les procédés d'oxydation avancée, où nous décrivons les principes de base de la photocatalyse, la sonolyse et leur couplage "sonophotocatalyse", ainsi une partie consacré à une synthèse bibliographique qui présentera brièvement quelques

travaux réalisés sur la sonophotocatalyse de solutions colorées, plus précisément, les colorants azoïques et anthraquinones. Nous donnons aussi un aperçu sur les semi-conducteurs, tels que le dioxyde de titane et l'argile pontée comme précurseur de la dégradation.

Le troisième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les produits et réactifs, les modes opératoires, la méthode d'analyse, préparation et caractérisation des matériaux et les dispositifs expérimentaux utilisés y seront présentés.

Le quatrième chapitre d'écrit dans un premier temps les résultats de la caractérisation des matériaux. Dans un deuxième temps, nous étudions l'adsorption des deux colorants sur l'argile pontée.

Dans un troisième temps, nous détaillerons et discuterons la dégradation de DY106 et DV1 par sonolyse, photolyse, sonophotolyse, photocatalytique et soncatalytique. Puis nous terminons par l'étude sonophotocatalytique en tenant compte de l'influence de divers paramètres.

En dernier, une étude comparative est menée en présence de dioxyde de titane TiO_2 Degussa P25, suivi de la ré-utilisation du photocatalyseur calciné aux micro-ondes.

Enfin, une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que des perspectives futures envisageables afin de poursuivre et d'élargir cette étude vers d'autres applications.

CHAPITRE 1

REJETS D'INDUSTRIE TEXTILE ET LES COLORANTS SYNTHETIQUES

1.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, les problèmes environnementaux sont devenus des problèmes majeurs en raison de l'industrialisation et de l'urbanisation croissante. La pénurie de l'eau est un problème, c'est une ressource indispensable pour la société ainsi que pour une variété d'industries [41].

La consommation accrue de cette ressource, conduit à une augmentation de ces rejets déversés, contaminant ainsi le milieu récepteur.

Le rapport du Programme des Nations Unies pour l'environnement (2010) implique que la majorité des eaux usées dans les pays en développement sont rejetées directement dans les sources d'eau de surface, ce qui a des effets néfastes sur les écosystèmes aquatiques et les humains [42].

Parmi ces pollueurs, l'industrie textile, constitue une source importante d'effluents chargés en polluants, en particulier de substances colorantes. Il a été estimé que des centaines de milliers de tonnes de colorants par an sont rejetés à l'environnement dans le monde.

Les colorants les plus problématiques sont ceux qui sont fabriqués à partir de composés cancérigènes connus tels que la benzidine et d'autres composés aromatiques, causant ainsi des difficultés de traitement de leurs effluents [43].

1.2. Industrie textile et ces rejets

L'industrie textile est l'une des industries les plus florissantes au monde, et le deuxième plus grand générateur d'emplois dans de nombreux pays après l'agriculture [44].

L'histoire de la filière textile a été marquée par des évolutions économiques et technologiques allant de la découverte de la fibre de coton il y a près de 7000 ans en passant par la progression de la machinerie textile et l'apparition des fibres issues de différentes sources (pétrole, bois, ...) jusqu'à l'implication des textiles dans différents domaines (transport, médical, ...) [45].

La population mondiale augmente de façon exponentielle, passant d'à peine 1 milliard en 1800 à plus de 7 milliards en 2018 et la prévision est de 11 milliards d'ici le début du siècle. Avec une consommation par habitant de textiles et de vêtements de 7 Kg par personne et par an [46].

La croissance démographique ainsi que la croissance économique en cours entraîneront une augmentation significative de la production et de la consommation de textiles, ce qui, à son tour, entraînera une augmentation significative de la consommation d'énergie absolue de l'industrie textile, de l'utilisation de l'eau, émission du dioxyde de carbone (CO₂) et d'autres émissions nocives pour l'environnement [47].

Sans oublier, un autre problème important, qui est les eaux usées rejetées dans des ruisseaux ou des rivières, qui affectent non seulement l'humanité mais aussi la vie marine [48].

L'industrie utilise plus de 8000 produits chimiques dans divers processus de fabrication textile, notamment la teinture et l'impression. Une fraction de ceux-ci est répertoriée dans le tableau 1.1 [49].

Tableau 1.1: Principaux produits chimiques et colorants utilisés dans les usines de textiles.

Produits chimiques et colorants	Quantité (kg/mois)
Acide acétique	1611
Sulfate d'ammonium	858
Polyacétate de Vinyle	954
Agent mouillant	125
Soude caustique	6212
Adoucisseur	856
Solvant organique	247
Acide Formique	1227
Savon	154
Hydrosulfates	6563
Acide chlorhydrique	309
Peroxyde d'hydrogène	1038
Agents de diffusion et de dispersion	547
Acide oxalique	471
Émulsion de polyéthylène	1174
Acide sulfurique	678
Colorants dispersés (Polyester)	1500
Colorants de cuve (Viscose)	900
Colorants au soufre	300
Colorants réactifs	45

Comme elle utilise aussi, une grande variété de colorants structurellement différents; par conséquent, la composition des effluents colorés est extrêmement variable. Leur traitement et leur décoloration sont donc difficiles. Une large gamme de pH (6–10), de concentrations de sel, de produits chimiques dangereux, une DCO élevée (150–10000 mg.L⁻¹) et une DBO de valeur 100–4000 mg.L⁻¹, ajoutent souvent aux difficultés du traitement [50].

Il a été indiqué, que plus de 60% de la production mondiale de colorants est utilisée par les industries textiles [51] et que l'étape de la teinture, est l'étape la plus consommatrice de colorants. Le tableau 1.2 illustre les principaux types de colorants utilisés pour la teinture de différents types de fibres.

Tableau 1.2: Colorants pour différentes fibres [52].

Fibres Colorants	Cotton	Laine	Soie	Polyester	Polyester- Cotton
Directs	X		X		
Réactifs	X				
Azoïques	X			X	
De cuve	X				
Acides		X	X		
Dispersés				X	X

Ashrafi et al. [53] ont certifiés que 10% des colorants appliqués passent dans les effluents et beaucoup d'entre eux résistent aux techniques d'élimination physico-chimiques.

Tandis que Nimkar [46] a précisé, qu'il faut se préoccuper des 90% de colorants et de produits chimiques qui se trouvent sur les tissus lorsqu'ils se retrouvent dans les décharges. Ils se dégraderont avec le temps et s'infiltreront dans les mêmes plans d'eau que nous essayons de préserver. Ce problème majeur n'est pas actuellement traité de manière adéquate.

L'industrie textile serait donc, l'industrie la plus polluante de tous les secteurs industriels dans le monde [54], juste après celle du pétrole. Derrière ce constat, il est cependant difficile de trouver un chiffre fiable et unique.

L'émission de CO₂ à l'échelle mondiale varie fortement entre 3 et 10%, l'équivalent de plus d'un milliard de tonnes généré; plus que tous les transports maritimes et aériens cumulés. Cette industrie «avale» aussi plus de 4% des ressources d'eau potable du monde entier.

Comme il a été mentionné précédemment, l'industrie textile est grande consommatrice de produits chimiques et de colorants; mais elle est aussi l'une des industries à forte consommation d'eau et à forte pollution de l'eau dans le monde. La plupart des processus de production textile, tels que le récurage, le lavage, la teinture, le blanchiment, le calibrage et la finition, consomment de grands volumes d'eau douce et rejettent de grands volumes d'effluents qui sont généralement de couleur intense, à forte concentration de composés organiques et à de grandes variations de composition [55].

Par ailleurs, la quantité d'eau requise pour le traitement des textiles varie d'une fabrication à l'autre en fonction du produit textile, du procédé, du type d'équipement et de la teinture; alors que le résultat de cette consommation est identique, la génération des millions de gallons d'eaux usées par jour [56]; indiqué de même par Radha et al. [57].

Pour une unité de production de tissu qui consomme 36000 litres d'eau par jour, le pourcentage d'eau utilisé pendant le processus de traitement du textile est mentionné dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3: Eau totale consommée pendant le traitement du textile [56].

Processus	Pourcentage d'eau consommée (%)
Blanchiment	38
Teinture	16
Impression	8
Chaudière	14
Autres utilisations	24

L'industrie textile Algérienne est en phase de rénovation, vu la nécessité de redynamiser ce secteur prometteur en terme de croissance économique, peine toujours à atteindre les objectifs qui lui ont été tracés.

D'après l'article apparu dans le Journal EL Moudjahid du 11 septembre 2019; les besoins des citoyens algériens sont de l'ordre de 150 millions d'articles annuellement en matière de textile, alors que la consommation nationale de textile est estimée à 500 millions de mètres linéaires par an et que la production

algérienne en tissu est de l'ordre de 40 millions de mètres de tissus annuellement, annoncé par le Journal Le Courrier dattant de Janvier 2019 et confirmé par le journal précédent (EL Moudjahid).

Vue la diversité et la complexité des rejets de ce secteur, La République Algérienne a mis en place un décret comportant les valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles (Tableau 1.4); que les tuteurs du domaine textile sont incités à le suivre.

Tableau 1.4: Valeurs limites des paramètres de rejets d'effluents textiles Algériens [58].

Paramètres	Valeurs limites	Tolérance aux valeurs limites anciennes installations
Température (°C)	30	35
pH	6,5–8,5	6–9
DBO ₅ (mg.L ⁻¹)	150	200
DCO (mg.L ⁻¹)	250	300
Matière décantable (mg.L ⁻¹)	0,4	0,5
Matière non dissoute (mg.L ⁻¹)	30	40
Oxydabilité (mg.L ⁻¹)	100	120
Permanganate (mg.L ⁻¹)	20	25

D'après Ghaly et al. [59], la majorité des textiles sont produits à partir de doublures en coton, de produits pétrochimiques et de pâte de bois. La Chine est le plus grand exportateur de presque tous les textiles, suivie de l'Union européenne, de l'Inde, des États-Unis et de la Corée, comme le montre le tableau 1.5.

Tableau 1.5: Principaux exportateurs de textiles [59].

Pays	Valeur (en milliards de dollars)	Pourcentage (%)
Chine	94,4	32,1
EU27	76,6	26,1
Inde	15,0	5,1
États-Unis d'Amérique	13,8	4,7
Republique Coré	12,4	4,2
Turky	10,8	3,7
Pakistan	9,1	3,1
Indonesie	4,8	1,6
Vietnam	3,8	1,3
Bangladesh	1,6	0,5
Reste du monde	51,7	17,5
Total	294	99,9

1.3. Les colorants synthétiques

1.3.1. Généralités

Un colorant par définition est une substance fortement colorée qui interagit avec le milieu dans lequel elle est introduite, pour lui apporter une couleur en s'y dissolvant et en s'y dispersant. Cette coloration est due à l'absorption ou à la réflexion de radiations lumineuses de longueurs d'onde appartenant au visible [60].

Ils adhèrent sur des surfaces compatibles par adsorption physique, rétention mécanique, formation de liaisons covalentes ou de complexes avec des sels ou des métaux; ou par solution [61].

Ils possèdent deux propriétés spécifiques: la couleur, due aux groupements appelés chromophores et l'aptitude à être fixés sur des supports solides tels que le textile, par des techniques de teinture ou d'impression, due aux groupements appelés auxochromes. Sans oublier la possession de ces colorants aux structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, ...etc.).

Les colorants synthétiques sont une classe importante de composés organiques récalcitrants et se retrouvent souvent dans l'environnement en raison de leur large utilisation industrielle [62]. Cependant, sont appréciés, principalement pour leur stabilité chimique et photolytique, pour la facilité de leur synthèse et pour leur variété de couleurs.

Parmi 20 à 30 groupes de colorants de structure chimique ou chromophore différents, l'antraquinone, la phtalocyanine, le triarylméthane et les colorants azoïques sont quantitativement les groupes les plus importants [63].

Les colorants synthétiques sont largement utilisés pour la teinture des textiles, l'impression du papier, la photographie couleur, le cuir, les plastiques et comme additifs dans les produits pétroliers et dans des applications spécialisées telles que l'alimentation, les médicaments et les cosmétiques [64].

En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués: résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [65].

Actuellement des milliers types de colorants différents sont synthétisés et disponibles dans le monde, parmi ces colorants, les azoïques (60%–70%) et les anthraquinones (15%) qui constituent les classes les plus importantes [66].

Environ 36000 tonnes de ces types colorants/an sont consommées par les industries textiles. Jusqu'à 20% de la production mondiale totale de colorants est perdue pendant le processus de teinture et rejetée dans les effluents textiles [67].

Les colorants peuvent être classés comme suit (Figure 1.1):

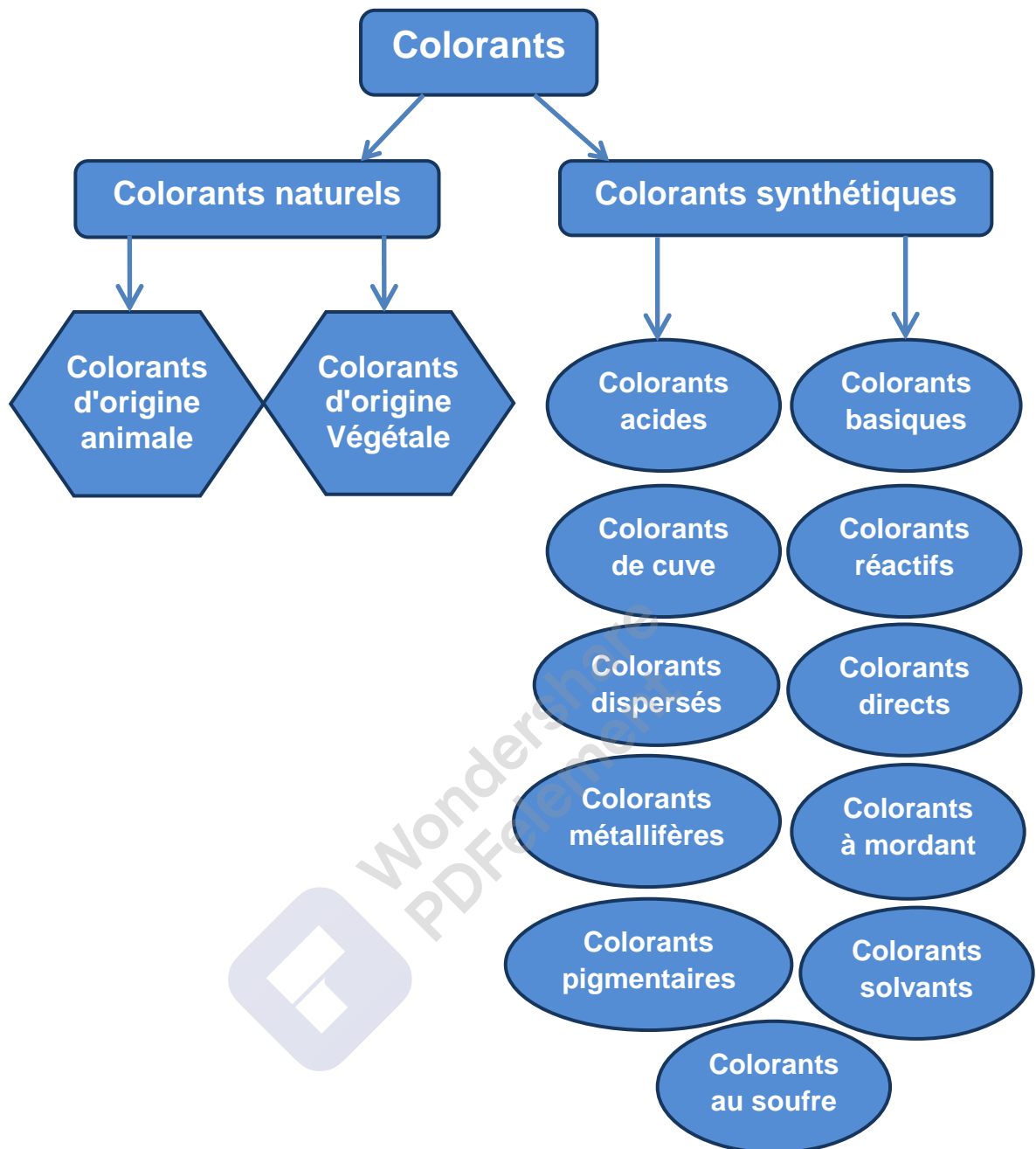


Figure 1.1: Classification des colorants [68].

Tandis que les colorants synthétiques rencontrés dans les industries textiles, peuvent être classés on se basant sur leurs structures chimiques, plus précisément de la nature de son groupe chromophore (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc.) [10]. Le classement est illustré par la figure 1.2 ci-dessous:

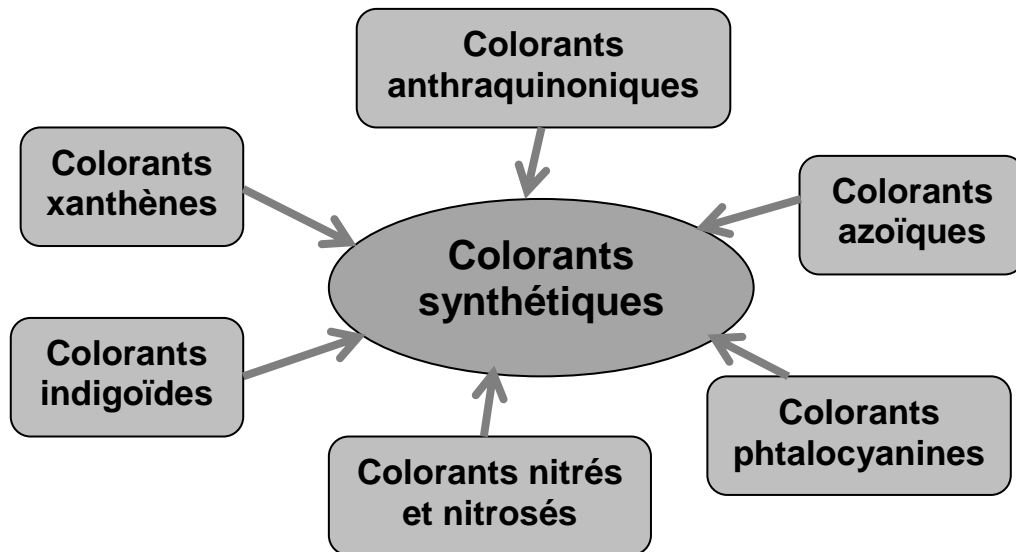


Figure 1.2: Classification chimique des colorants synthétiques.

1.3.2. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques sont des colorants organiques synthétiques, caractérisés par le groupe fonctionnel azo ($-N=N-$) unissant deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non [69], les doubles liaisons azote-azote qui sont généralement attachées à deux moeurs dont au moins un, mais généralement les deux sont des groupes aromatiques (cycles benzéniques ou naphtaléniques) [70].

Les colorants azoïques peuvent être subdivisés en plusieurs sous-classes en fonction du nombre de liaison azo ($-N=N-$), en l'occurrence le monoazo, le diazo et le triazo. En plus, ils sont obtenus par une réaction de diazotation suivi d'une réaction de condensation, dont le colorant résultant est un composé stable [71].

Quelques exemples des sous-classes sont représentés dans le tableau 1.6:

Tableau 1.6: Exemples de sous-classes de colorants azoïques.

Colorants	Exemples
Monoazoïques	Orange acide 7, Orange G, Rouge méthylique, Noir brillant BN, Jaune orangé S, Rouge de méthyle
Diazoïques	Rouge congo, Bleu de trypan, Brun de Bismarck R, Acide noir 60, Acide vert, Noir Remazol B
Triazoïques	Rouge réactif 120, Bleu naphtol noir, Brun direct, Bleu direct
Polyazoïques	Rouge direct

L'introduction de groupes azo entre deux noyaux aromatiques déplace le spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde de telle sorte que la couleur apparaît (effet bathochrome). Le plus simple des colorants azoïques, l'azobenzène, est jaune-orangé. L'introduction de groupes amines ou phénols a également un effet bathochrome, de même que la multiplication des groupes azoïques, aussi peut on obtenir presque toutes les nuances du spectre [10].

Les colorants azoïques sont très solubles dans l'eau en raison de leur structure chimique et peuvent absorber la lumière par les groupes chromophores [72]; sont considérés comme le plus grand groupe de colorants produits dans le monde. Leur liaison azoïque ($-N=N-$) et leurs composants aromatiques ont permis une combinaison diversifiée et brillante de couleurs. Ils sont facilement synthétisés et ont une grande diversité structurale [61].

Ils constituent le plus grand groupe de colorants synthétiques [73], ou il y a au moins 3000 types [74] qui représentent 70% du total des colorants appliqués dans le traitement des textiles [75].

Vue à la diversité et l'importance de ces colorants, leur utilisation n'est pas limitée à l'industrie textile, mais appliqués dans une variété d'industries: papier, cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires, ect. Ils sont utilisés principalement pour la coloration de la laine, des polyesters et de divers substrats [76].

En raison de leur propriété hydrophile, les colorants azoïques ne sont pas éliminés par coagulation chimique. En général, les méthodes physico-chimiques (coagulation et floculation) produisent de grandes quantités de boues qui posent des problèmes de manipulation et d'élimination. En revanche, en raison de la nature électro-attractrice des liaisons azoïques, elles ne sont pas sensibles au catabolisme oxydatif aérobie et ne sont donc pas éliminées dans les processus aérobies. L'élimination de la couleur des déchets est souvent plus importante que les autres substances organiques incolores, car la présence de petites quantités de colorants (inférieures à 1 ppm) est clairement visible et influence considérablement l'environnement de l'eau, citons comme exemple le Jaune réactif 2 (Figure 1.3) [77].

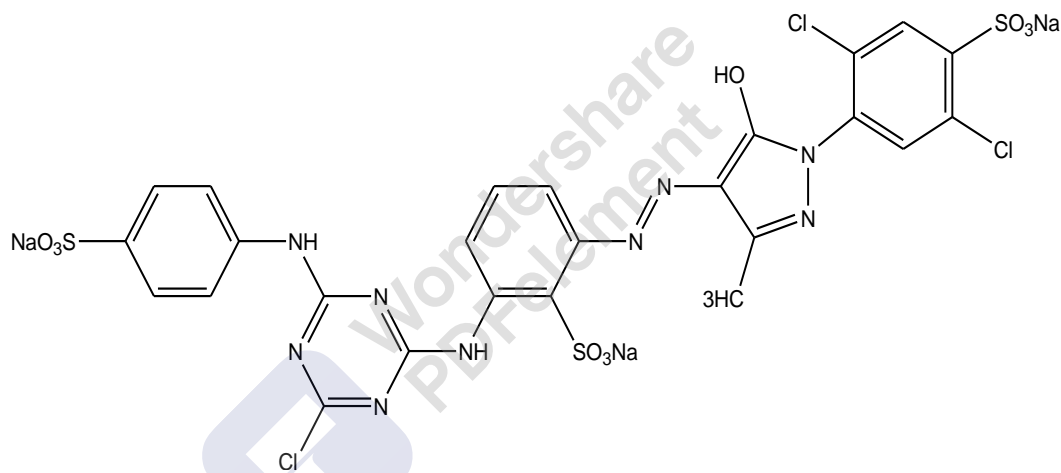


Figure 1.3: Structure chimique du Jaune réactif 2.

3.3.3. Les colorants anthraquinones

L'anthraquinone, appelée anthracènedione ou dioxoanthracène, est un composé organique aromatique de formule $C_{14}H_8O_2$ [78].

La structure chimique spécifique du colorant anthraquinone est basée sur l'anthracène et se compose de trois cycles benzéniques fusionnés (structure anthracénique de base) avec deux groupes carbonyle sur le cycle central. Cette structure est naturellement incolore, mais la substitution des anneaux aromatiques donne de la couleur et contrôle son intensité. La couleur s'approfondit avec une basicité accrue du substituant [79].

Divers colorants anthraquinones sont formés en changeant les substituants (amino, hydroxyle, halogène et substituants acide sulfonique) qui sont présents (les substituants donneurs d'électrons et accepteurs d'électrons). En revanche, les substituants donneurs d'électrons (c'est-à-dire amino ou des groupes amino substitués) ont un impact significatif sur les colorants dont la couleur change du jaune au rouge, au violet ou au bleu [80].

Les colorants anthraquinones constituent la deuxième classe de colorants textiles en importance, après les colorants azoïques [81], ont les groupes chromophore, $=C=O$ et $=C=C=$ qui forment le complexe anthraquinone [82].

Ces colorants ont une large gamme de couleurs dans presque tout le spectre visible, mais ils sont le plus souvent utilisés pour les couleurs violettes, bleues et vertes [83].

Ils ont été divisés en quatre catégories, regroupés dans le tableau 1.7 ci-après.

Tableau 1.7: Catégories et exemples de colorants anthraquinones [84].

Catégorie	Exemples de colorants
Des dérivés d'anthraquinone	Rouge disperse 3B, Vert acide 25
Des hétérocycliques d'anthraquinone	Jaune de cuve 28
Anthrone à anneau fondu	Vert de cuve 1
Anthrone hétérocycliques	Jaune pigment 24

Les colorants à base d'anthraquinone sont largement utilisés, en raison de leur faible prix, de leur accessibilité facile et de leurs bonnes performances de teinture. Ont une structure complexe et stable, mais sont plus toxiques pour les micro-organismes et les cellules humaines que les colorants azoïques [85].

Le groupe carbonyle dans la structure anthraquinone, agit comme un accepteur d'électrons, nécessitant ainsi qu'un donneur d'électrons réagisse et brise sa structure (structure aromatique fusionnée). Ceci, combiné aux effets de résonance de la structure anthracène, entraîne une plus grande difficulté de dégradation des colorants anthraquinones par rapport aux colorants azoïques [86,87].

Leurs applications sont multiples: appliqués commercialement en tant que colorants primaires ou secondaires dans des formulations de teinture trichromatiques [88], utilisés dans la production textile, principalement pour la teinture des fibres [89] en raison de leur large éventail de nuances de couleur et de leur facilité d'application [90] et aussi largement utilisé pour la coloration des plastiques et des peintures industrielles, citons comme exemple le Bleu réactif 19 (Figure 1.4) [85].

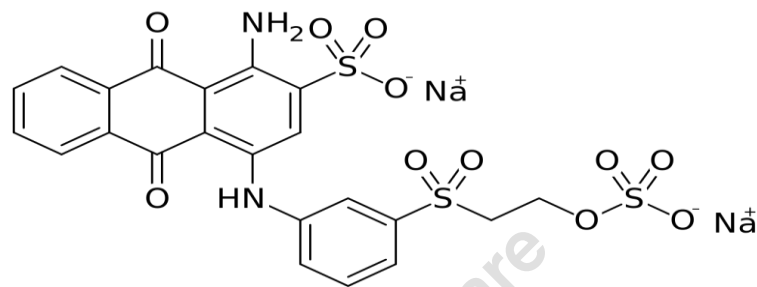


Figure 1.4: Structure chimique du Bleu réactif 19.

1.3.4. Toxicité des colorants azoïques et anthraquinones

La pollution causée par les effluents de colorant est principalement due à la longue durabilité des colorants dans les eaux usées, à la stabilité et à la résistance à la dégradation, due à leurs structures moléculaires grosses et complexes. Elles entraînent une réduction de la pénétration de la lumière solaire dans les plans d'eau provoquant une diminution de l'activité photosynthétique et l'augmentation de l'activité hétérotrophique, abaissant par conséquent les niveaux d'oxygène dissous, qui affectent négativement la vie [91]. Ces rejets colorés, présentent un danger certain pour l'homme et l'animal [92].

Les colorants azoïques et anthraquinones sont deux classes de colorants très utilisés, ayant reçu beaucoup d'attention en raison de leur toxicité et de leurs comportements cancérigènes et mutagènes [87,93] vis-à-vis de l'être humain et les organismes aquatiques.

D'après Dalhatou [71], la plupart des colorants azoïques ne sont initialement pas toxiques, excepté ceux comportant le groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques (1,4-phénylènediamine, 1-amino 2-naphtol, benzidine et benzidine substitués comme o-toluidine) qui sont connues pour leur caractères mutagènes et cancérigènes.

Il a été signalé, que seulement 45 à 47% de colorants azoïques sont biodégradables, et la couleur résiduelle est principalement due à des colorants insolubles qui ont une faible biodégradabilité. Pour cette raison, leur élimination des eaux usées est devenue un important sujet d'intérêt au cours des dernières années.

Ces colorants composés des groupements nitro ou amino et utilisés par plusieurs industries, provoquent des tumeurs du foie et de la vessie d'après Puvaneshwari et al. [94]. Cependant Zee et Villaverde [95] ont affirmés que la réduction de ces colorants conduit à la formation d'amines aromatiques dont plusieurs sont des mutagènes et cancérigènes connus.

Dans le même context, Zawlotzki Guivarch [55] a rapportée, qu'en plus la présence des groupes nitro (-NO₂), les halogènes (particulièrement Cl) cause des risques de cancer. Pour cela, il a été imposé une concentration limite de 3,1 µg.L⁻¹ en colorant azoïque dans l'eau potable.

Leur dégradation est difficile en raison de leur structure complexe et de leur nature synthétique [96], leurs produits de transformation et leurs impuretés présentent: génotoxicité, cytotoxicité, œstrogénicité et anti-œstrogénicité aigue [97].

De leurs pare, Salazar et al. et Okcu et al. [93,75] ont indiqués, que la dégradation de ces colorants est due aussi à la persistance de ces derniers aux agents oxydants, à la lumière et la chaleur.

Le résultat de l'utilisation des colorants anthraquinones est la teinture des eaux usées rejetées, avec des caractéristiques de couleur élevée, de matière organique réfractaire, de teneur élevée en sel et d'alcalinité. Mais la composante de la teinture de ces eaux usées devient de plus en plus complexe en raison de l'utilisation de ce colorant [98].

Ces colorants sont plus résistants à la biodégradation en raison de leurs structures aromatiques fusionnées par rapport à ceux des colorants azoïques, qui reste longtemps colorée. En outre, ils peuvent provoquer une toxicité ou même des effets cancérigènes et mutagènes potentiels sur les organismes aquatiques exposés [99]. De plus, sont très stables, résistants à la lumière et aux agents oxydants [100].

Par conséquent, ces colorants nécessitent une attention du point de vue toxicologique et environnemental, en particulier compte tenu de l'augmentation actuelle de leurs applications [101].

1.3.5. Problèmes causés par les effluents textiles et nécessité de les traités

Alors que les principaux produits de consommation de l'industrie textile sont l'eau, l'énergie, la vapeur et les produits chimiques/colorants; elle produit divers types de déchets, notamment des déchets solides, des émissions de gaz et de chaleur et des eaux usées (la couleur et les odeurs) [102].

Ces dernières contiennent des charges importantes, de métaux lourds, de pesticides organochlorés, de pigments et de colorants. Ces colorants doivent être traités pour réduire leur niveau de toxicité, ce qui minimisera leur impact sur la pollution [103].

Hisaindee et al. [104] ont indiqués, que plus d'un million de tonnes de colorants organiques sont produites chaque année, dont 50000 tonnes sont perdues dans les effluents lors de l'application et de la fabrication, dont 5–10% sont rejetées dans l'environnement, nuisent par conséquent à la vie aquatique. La nature toxique de nombreux colorants entraîne la mortalité, la génotoxicité, la mutagénicité et la cancérogénicité.

Ce qui a été confirmé par Mamun Reza et al. [105]; toutefois, les colorants sont produits et consommés à grande échelle et peuvent causer une pollution environnementale considérable.

Leur concentration dans les effluents textiles est dans la plage de 10 à 200 mg.L⁻¹ et sont donc généralement très colorées, avec une forte demande biologique en oxygène (DBO) et une demande chimique en oxygène (DCO), a une conductivité et une alcalinité élevées. Comme ces colorants sont conçus de manière à durer dans des environnements naturels dans des conditions très difficiles. Leur libération dans l'environnement présente un danger écotoxique et introduit un danger potentiel de bioaccumulation qui peut éventuellement affecter l'homme par leur croissance dans la chaîne alimentaire [106].

Il est précisé aussi, que les eaux usées générées sont éventuellement caractérisées par des pH et des températures élevées, ce qui implique leur résistance à la biodégradation [107].

Nous présentons dans la figure 1.5 les conséquences induites par les rejets d'effluents textile de composition hétérogène dans l'environnement.

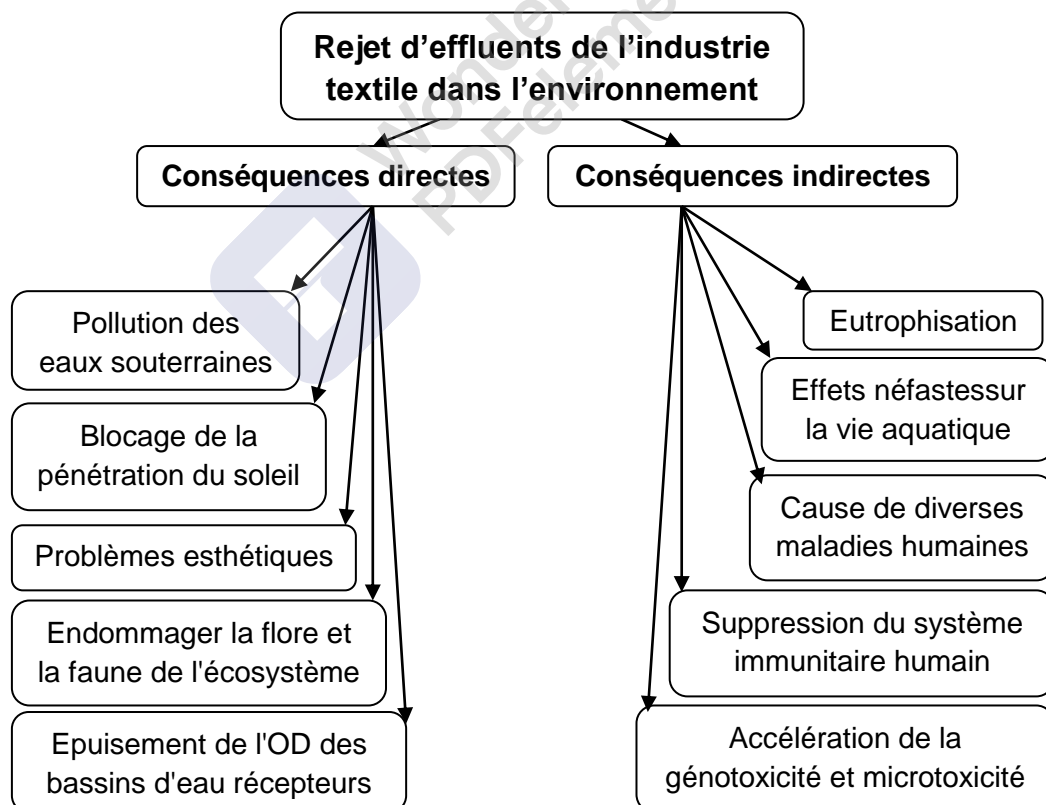


Figure 1.5: Représentation schématique des effets des eaux usées textiles rejetées dans l'environnement [108].

D'autre part, Champagne et Ramsay et Tüfekci et al. [109,110], rapportent que les colorants rejetés dans les eaux réceptrices, sont des polluants visibles à des concentrations de $0,005 \text{ mg.L}^{-1}$. Alors que Pavithra et al. [111] affirment qu'il affecte la fonction photosynthétique des plantes et laisse un impact sur les organismes aquatiques en raison de la prolifération des algues.

Toutefois, jusqu'à 50% des colorants peuvent rester non fixés à la fibre pendant le processus de teinture et éventuellement contaminer les plans d'eau [112].

A cet effet, les colorants azoïques sont un groupe des contaminants les plus concernés dans le traitement des eaux usées réfractaires, car ils représentent plus de la moitié des colorants utilisés dans l'industrie textile qui consomme beaucoup d'eau. Environ 2 à 50% de ces colorants existent dans l'effluent, ce qui est nocif en raison de la couleur apparente et de la toxicité pour les organismes [113].

Par conséquent, le traitement des rejets des eaux usées issues des industries textile est cruciale [114] car ces dernières menacent la sécurité environnementale [115].

Les principales méthodes utilisées sont résumées dans le diagramme de la figure 1.6 ci-dessous.



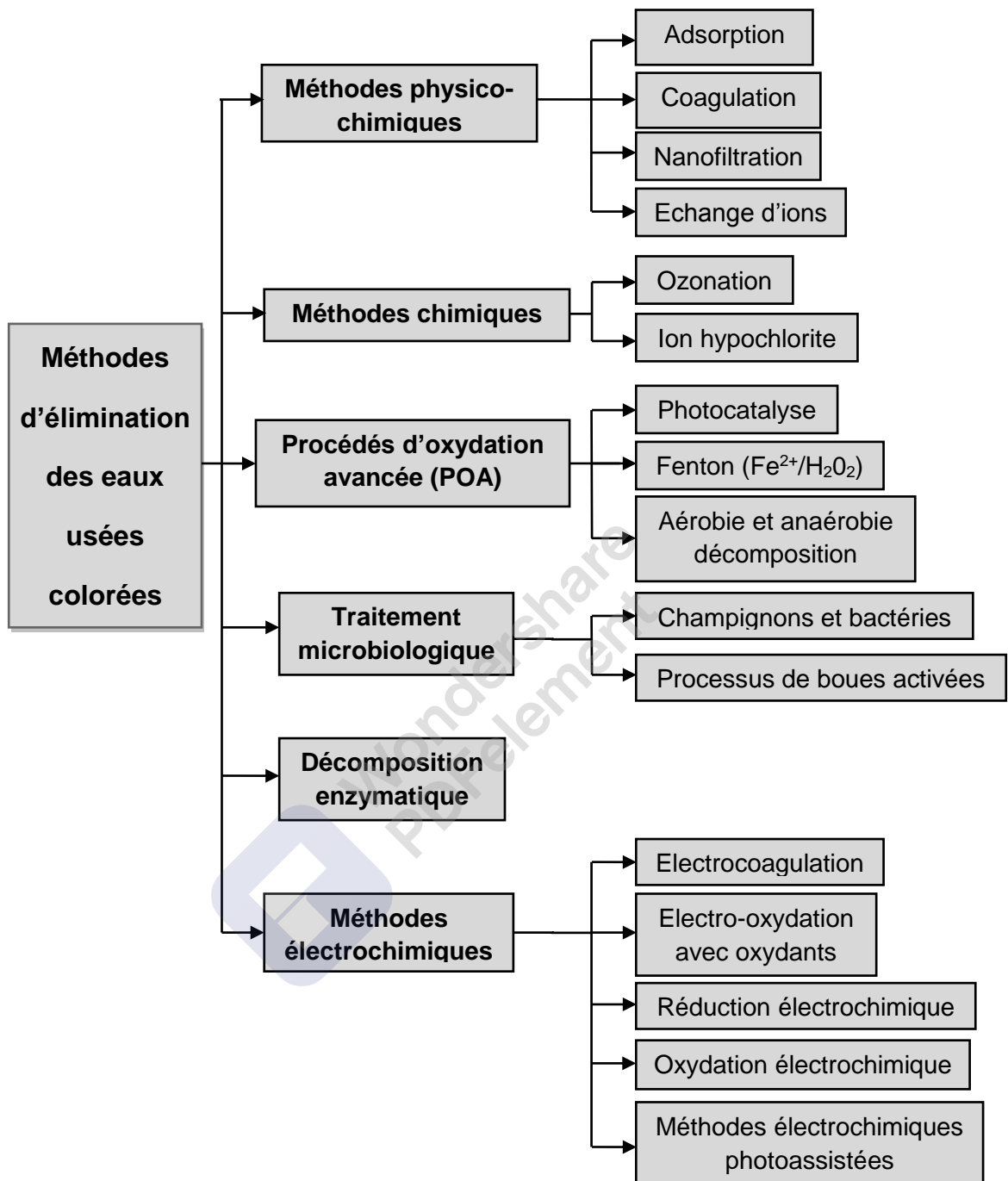


Figure 1.6: Principales méthodes utilisées pour l'élimination des colorants organiques des eaux usées [116].

CHAPITRE 2

TRAITEMENT DES EAUX POLLUEES PAR LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE – SEMI-CONDUCTEURS

2.1. Introduction

Les eaux usées contenant différents composés organiques complexes sont produites par différentes catégories d'industries, tels que la raffinerie, la pétrochimie, la fabrication de produits chimiques, l'industrie pharmaceutique et l'industrie textile [117].

Cette dernière est une industrie à forte intensité d'eau, qui met à rude épreuve la ressource mondiale en eau. La préoccupation croissante au sujet de l'industrie de traitement humide des textiles est sa consommation d'eau extrêmement élevée, son énorme rejet d'eaux usées et son potentiel de pollution élevé. Le principal coupable à cet égard comprend les segments de blanchiment, de teinture, d'impression et de finition, qui utilisent l'eau comme principal moyen pour appliquer des colorants et des produits chimiques sur les tissus [118].

L'industrie textile utiliserait la plus grande quantité de colorant avec environ 10 000 tonnes par an dans le monde. En outre, cette industrie est également connue pour produire environ 100 tonnes d'effluents de colorant par an, la plus grande quantité d'eaux usées de colorant provenant d'une seule industrie [119].

La visibilité de ces eaux, même en petite quantité de colorant, est très importante en raison de leur brillance. De plus, ils affectent l'activité photosynthétique de la vie aquatique, car ils réduisent la pénétration de la lumière [120].

La plupart des colorants résistent aux méthodes de traitement conventionnelles telles que le traitement biologique et physico-chimique, en raison de la présence d'une structure cyclique aromatique complexe d'une toxicité élevée et d'une stabilité élevée dans l'eau polluée [121].

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Ce sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) à température ambiante [122]; qui sont générés en utilisant diverses voies, notamment l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, un catalyseur homogène ou hétérogène sans ou dans l'exposition à des sources d'énergie telles que les irradiations ultraviolettes (UV) ou ultrasoniques (US) [123], ils sont capables d'oxyder de manière non sélective les polluants organiques pour former du dioxyde de carbone (CO_2), de l'eau (H_2O) et des sels minéraux inorganiques [124].

Une partie de ces procédés d'oxydation avancée, mettent en jeu des particules de semi-conducteur en contact avec le milieu à traité, améliorant énormément la dégradation, citons: TiO_2 , ZnO , argiles à piliers, ...etc.

2.2. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés avancés d'oxydation (POA) ont été largement étudiés due à leur capacité à oxyder différents types de substances persistantes dans l'environnement [125]. Sont, en effet des solutions efficaces [126] pour dépolluer les eaux contaminées [127,128], y compris les rejets colorés [129].

Elles génèrent in situ des espèces réactives non sélectives, notamment, les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [130] connus par leur pouvoir oxydant fort et puissant [131].

Parmi les procédés d'oxydation avancée citons: la photolyse (UV), UV/ H_2O_2 , UV/ O_3 , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), UV/Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}(\text{Fe}^{3+})/\text{UV}$), la sonolyse(US), la photocatalyse [132–134], la sonocatalyse, ainsi que la sonophotocatalyse, illustrés par la figure 2.1.

Ces procédés peuvent être regroupés en plusieurs catégories: procédés d'oxydation chimique en phase homogène; procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène; procédés d'oxydation sonochimique, et procédés d'oxydation électrochimique [130].

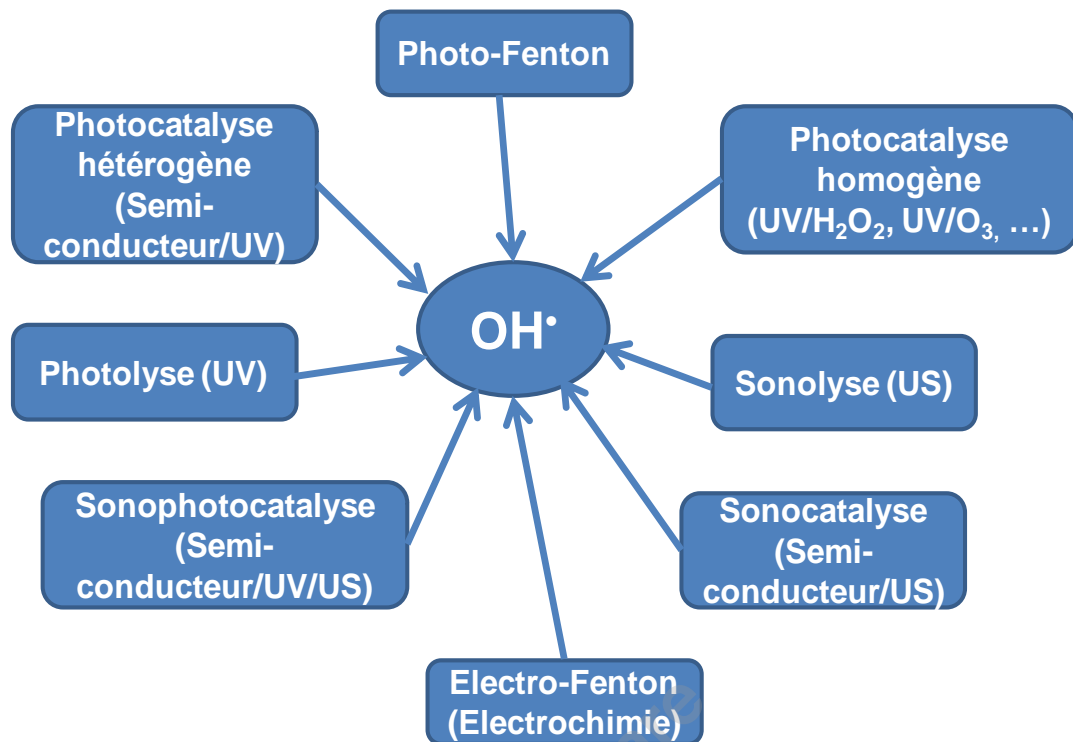


Figure 2.1: Schéma récapitulatif des procédés d'oxydation avancée.

2.2.1. La photocatalyse hétérogène

2.2.1.1. Définition

La photocatalyse hétérogène est l'une des techniques d'oxydation avancée, qui a été appliquée avec succès pour les traitements de purification de l'air et de l'eau, y compris la dégradation de plusieurs molécules de nature organique [135,136], qui a fait l'objet de nombreuses études de recherche [137], elle est définie comme étant un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux (nommée «photocatalyseur»), conduisant à l'accélération de la réaction thermodynamiquement possible, en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [138].

2.2.1.2. Principe

On peut, de manière succincte, résumer le processus en quatre étapes successives d'après Simon et al. [139]:

- Production de paires électron / trou;
- Séparation des électrons et des trous;
- Réactions d'oxydation et de réduction;
- Dégradation des molécules organiques.

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique donne lieu à une transition électronique de la bande de valence (b_v) (qui est remplie), vers la bande de conduction (b_c). Il en résulte la création de paires électrons/trous (e^-/h^+). La durée de vie des charges ainsi séparées permet la capture des électrons de la bande de conduction par un accepteur adéquat via un transfert interfacial, ainsi que le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur adsorbé [140].

L'oxygène moléculaire O_2 étant l'accepteur d'électron le plus probable, il peut être réduit en radical anion superoxyde $O_2^{\cdot-}$ ou, selon le pH, en sa forme protonée, le radical hydroperoxyde HO_2^{\cdot} . Ces radicaux sont moins réactifs que le radical OH^{\cdot} vis-à-vis des composés organiques. Néanmoins, ils peuvent réagir entre eux pour former de l'eau oxygénée H_2O_2 , ou encore le radical hydroxyle OH^{\cdot} par des réductions successives. Cependant, la voie la plus directe de formation du radical OH^{\cdot} est l'oxydation par un trou de H_2O ou d'un ion OH^- adsorbé [141].

A leur tour, les radicaux générés peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone [135].

Le schéma de la figure 2.2 résume le principe de la photocatalyse par action d'un semi-conducteur.

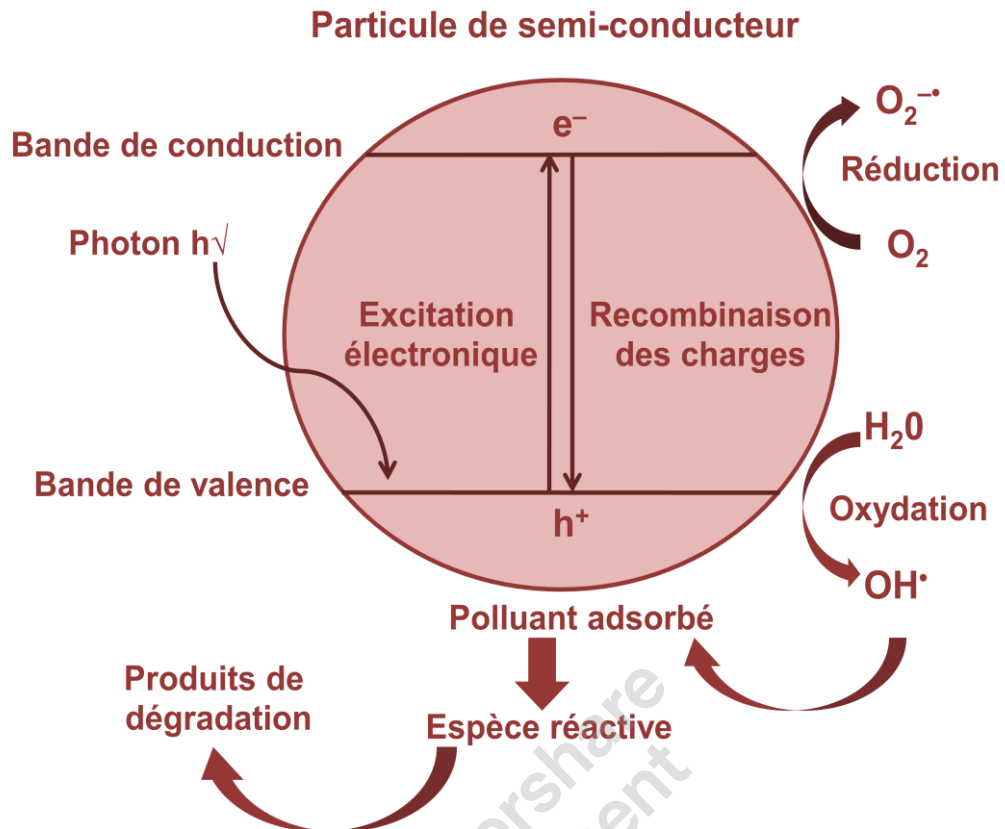
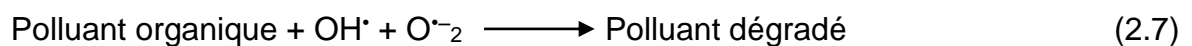


Figure 2.2: Schéma du principe de la photocatalyse par un semi-conducteur [142].

Les réactions produites lors du procédé photocatalytique, sont représentées comme suit [143–145]:



2.2.1.3. Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photocatalyse est caractérisé par deux processus: l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique consiste en une réaction chimique de dégradation proprement dite, alors que le processus physique comporte le transport jusqu'à l'interface solide où la transformation a lieu [146].

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être résumées en cinq étapes principales [147,148]:

1. Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur à travers la couche limite;
2. Adsorption en surface du semi-conducteur;
3. Réaction de la molécule adsorbée;
4. Désorption des produits de réaction;
5. Elimination de ces produits de l'interface solide/fluide vers la phase fluide. Le transfert de produits de la couche limite vers la solution.

2.2.2. Ultrasons et sonochimie

2.2.2.1. Ultrasons

L'ultrason est une onde sonore à des fréquences au-delà de la plage auditive humaine normale (16–18 kHz) [149], caractérisée par son amplitude (A_0) et sa fréquence (f), se propageant dans un milieu avec une célérité c . A chaque instant t , l'amplitude de l'onde (A) est donnée par l'expression:

$$A = A_0 \sin(2\pi ft) \quad (2.8)$$

La célérité de l'onde (c) est reliée à la fréquence (f) et à la longueur d'onde (λ) par la relation: $c = \lambda \cdot f$ [150] (2.9)

La gamme complète du son et ses subdivisions sont affichées sur la figure 2.3.

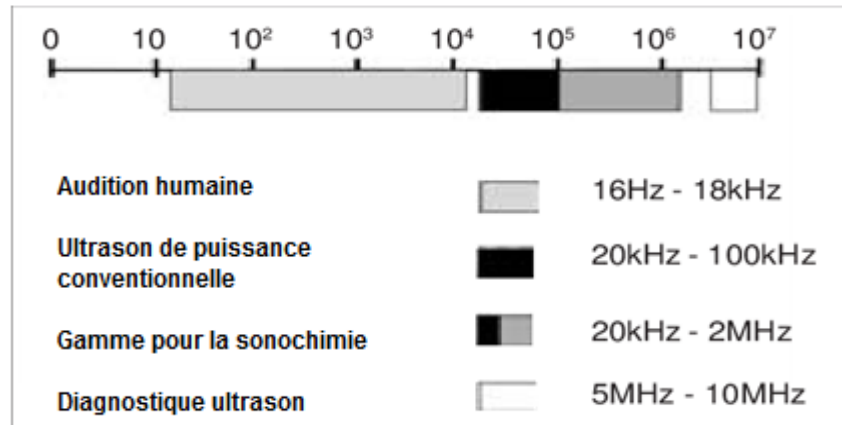


Figure 2.3: Fréquences sonores et ses subdivisions [151].

Depuis le début du 20^{ème} siècle, les ultrasons ont attiré une attention considérable en raison de l'amélioration des effets chimiques et physiques dans de nombreux processus. Ils présentent des avantages uniques par rapport aux autres POA, comme l'absence d'ajout de réactifs, la facilité de manipulation et la dégradation différentielle ou sélective selon la nature du polluant [152].

L'efficacité des ultrasons est donnée par des micro-bulles générées par la cavitation. Ils sont fortement affectés par plusieurs paramètres tels que la température et l'hydrodynamique du système [153], sont utilisées pour un certain nombre d'applications industrielles (le nettoyage, la dispersion des pigments) [154], largement utilisés aussi pour le traitement des eaux usées, les réactions chimiques, la conservation des aliments, le forage, la découpe, le soudage, la cristallisation, le dégazage, la synthèse des nanomatériaux, la polymérisation, l'émulsification et bien d'autres [155].

Cependant, l'effet individuel des ultrasons seuls pour le processus de dégradation est relativement faible par rapport aux autres POA [156], tandis que la combinaison avec d'autres processus d'oxydation tels que l'ozonation, Fenton et les méthodes de type Fenton a fait succès [157].

Les applications les plus connues des ultrasons sont présentées dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1: Exemples d'applications des ultrasons [158].

Champ d'application	Exemples
Réactions hétérogènes	Préparation de catalyseurs, fragmentation de particules, dispersion, activation de phases réactionnelles solides, hydrogénation à température ambiante
Réactions homogènes	Production de radicaux, oxydation de polluants
Polymères	Réactions de dépolymérisation contrôlées, initiation de réactions de polymérisation
Mélange	Agitation, fabrication d'émulsions
Filtration et séparation	Décolmatage, prévention du colmatage, agglomération de particules, tamisage, dépoussiérage
Découpage	Découpe textile, tranchage alimentaire
Soudure	Soudage de plastique et autres matériaux techniques
Extraction	Extraction d'arômes et d'huiles essentielles
Dispersion	Dispersion de particules, de poudres
Nettoyage	Dégraissage, décontamination,...
Divers	Dégazage, démoussage, séchage,...

2.2.2.2. Sonochimie

La sonochimie est une branche de la science qui traite des effets chimiques et mécaniques des ultrasons [159], elle implique une irradiation du milieu liquide (aqueux ou organique) par ultrasons [160].

On se propageant, peuvent générer une cavitation acoustique, qui implique les processus de nucléation, de croissance et d'implosion des bulles de cavitation. Cette dernière (implosion) entraîne la production de températures et de pressions locales élevées (c-à-d. des points chauds) [161,162] (Figure 2.4), au cours desquelles l'émission de lumière (c-à-d. les sonoluminescences) est simultanément dans ces conditions.

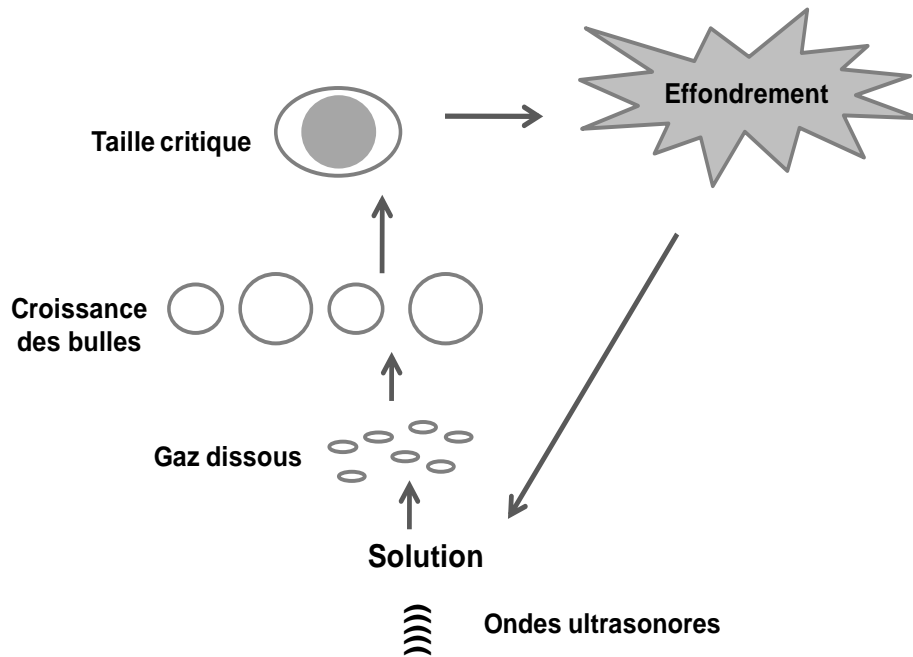


Figure 2.4: Phénomène de cavitation induit par les ultrasons [152].

Dans de telles conditions (5000 K et 100 MPa) [163], les molécules d'eau sont clivées en espèces de radicaux libres hautement réactifs tels que les radicaux hydroxyles (OH^\bullet) [149], qui sont des oxydants puissants, pouvant dégrader une large gamme de polluants organiques [164,165] (Figure 2.5).

Notons ici, que les tailles critiques de la bulle dépendent du liquide et de la fréquence du son. À 20 kHz, la taille de la bulle est d'environ 170 μm et à 1 MHz, elle est de 3,3 μm [166].

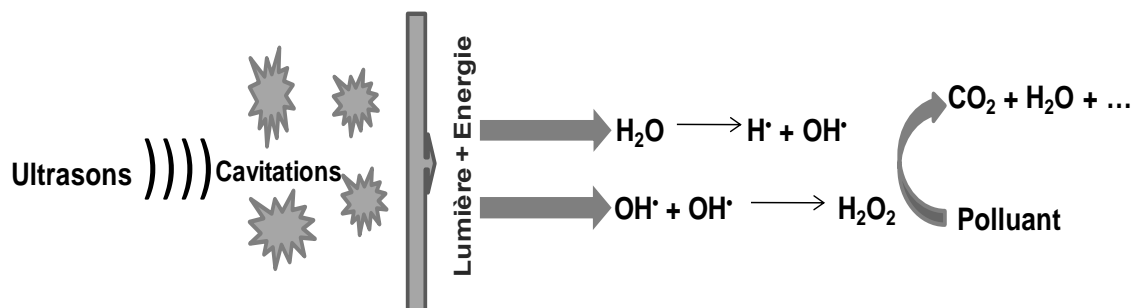
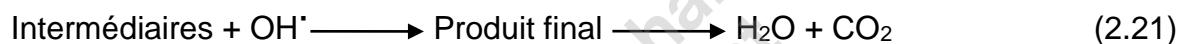


Figure 2.5: Schéma descriptif de la sonolyse d'un polluant.

Le processus d'oxydation avancée, la sonochimie est énuméré par les équations suivantes [154,163]:



À une fréquence d'ultrasons de 20 kHz, les bulles générées dans le champ sonore sont relativement grandes et leur effondrement se traduit par de fortes ondes de choc qui peuvent être utiles pour des applications de cisaillement mécanique telles que l'émulsification. Entre 100 et 1000 kHz, les bulles générées sont beaucoup plus petites. Cependant, leur effondrement induit une augmentation plus élevée de la température qui peut être plus utile à des fins sonochimiques. À une fréquence supérieure à 1 MHz, les effets de cavitation sont beaucoup plus faibles, utilisée pour des applications industrielles telles que le nettoyage en douceur des pièces électroniques et la nébulisation de liquides pour créer des pulvérisations fines [167].

L'utilisation de géométries particulières de sondes, permet de multiplier ou démultiplier l'amplitude entre la céramique piézoélectrique et l'extrémité de l'émetteur (sonotrode). Pour varier l'amplification, il suffit de modifier le rapport des sections (Figure 2.6). Plus la section finale de la sonotrode est faible par rapport à la section contenant les céramiques, plus l'amplification est importante. Ainsi, une diminution de la section conduit à une augmentation de l'amplitude de vibration [158].



Figure 2.6: Quelques modèles de sondes.

Actuellement, la technique sonochimique trouve des applications pour usage commercial comprennent par exemple: le traitement des eaux usées, le traitement des aliments et des boissons [167], comme pour des applications variées dans les domaines de la chimie de synthèse organique, de la préparation de matériaux, du traitement de problèmes environnementaux et de l'électrochimie [158].

2.2.3. Couplage ultrasons-photocatalyse (Sonophotocatalyse)

2.2.3.1. Introduction

Au cours des dernières décennies, certains procédés d'oxydation avancée (POA) ont été développés par implication diverses combinaisons, dans le cadre de traitement d'une large gamme de contaminants dans l'eau, l'air et le sol contaminés [168].

La combinaison de la photocatalyse et la sonolyse peut surmonter les problèmes existants des méthodes individuelles. Une combinaison de ces deux processus augmente la dégradation des polluants organiques due à l'augmentation de la quantité des radicaux OH^\bullet générés au cours de chaque processus. La plupart des études combinées révèlent un effet synergique lors de cette combinaison [157].

2.2.3.2. Généralités et principe

La sonophotocatalyse est une technique hétérogène [3], implique l'utilisation d'une combinaison d'ondes sonores ultrasoniques, d'un rayonnement ultraviolet et d'un photocatalyseur semi-conducteur [168]. Elle a été largement explorée au cours des quinze dernières années en tant que processus d'oxydation avancé (POA) [169], utilisée de la décontamination de l'eau à la dégradation directe des polluants.

Cependant, plusieurs chercheurs ont signalé son efficacité [170], due aux effets combinés présentant des avantages tels que la quantité accrue d'espèces radicalaires générées en solution aqueuse (essentiellement les espèces HO_2^\cdot , O_2^\cdot et OH^\cdot) et la turbulence induite par le phénomène de cavitation, conduisant à l'augmentation de la vitesse de dégradation [171].

Ce processus de dégradation offre aussi une excellente occasion de réduire le temps de réaction (une oxydation rapide) et la quantité de réactifs utilisés [168], sans aucune production de boues. De plus, elle est particulièrement efficace pour les composés volatils [172].

Le principe de la sonophotocatalyse (Figure 2.7) repose sur la photoexcitation du semi-conducteur, qui se produit par l'absorption d'un photon de longueur d'onde ≤ 365 nm créant de paires électron-trou.

L'électron de la bande de conduction est disponible pour la réduction et le trou de la bande de valence est disponible pour l'oxydation.

Le trou réagira ensuite par transfert d'électrons avec l'eau adsorbée pour former une espèce radicalaire qui est le radical hydroxyle OH^\cdot , de même produite par cavitation acoustique (sonolyse de l'eau), qui est un oxydant puissant, attaque les composés organiques (molécules de colorants) et composés intermédiaires. Ces intermédiaires réagissent avec les radicaux hydroxyles aussi pour donner lieu à des produits finaux.

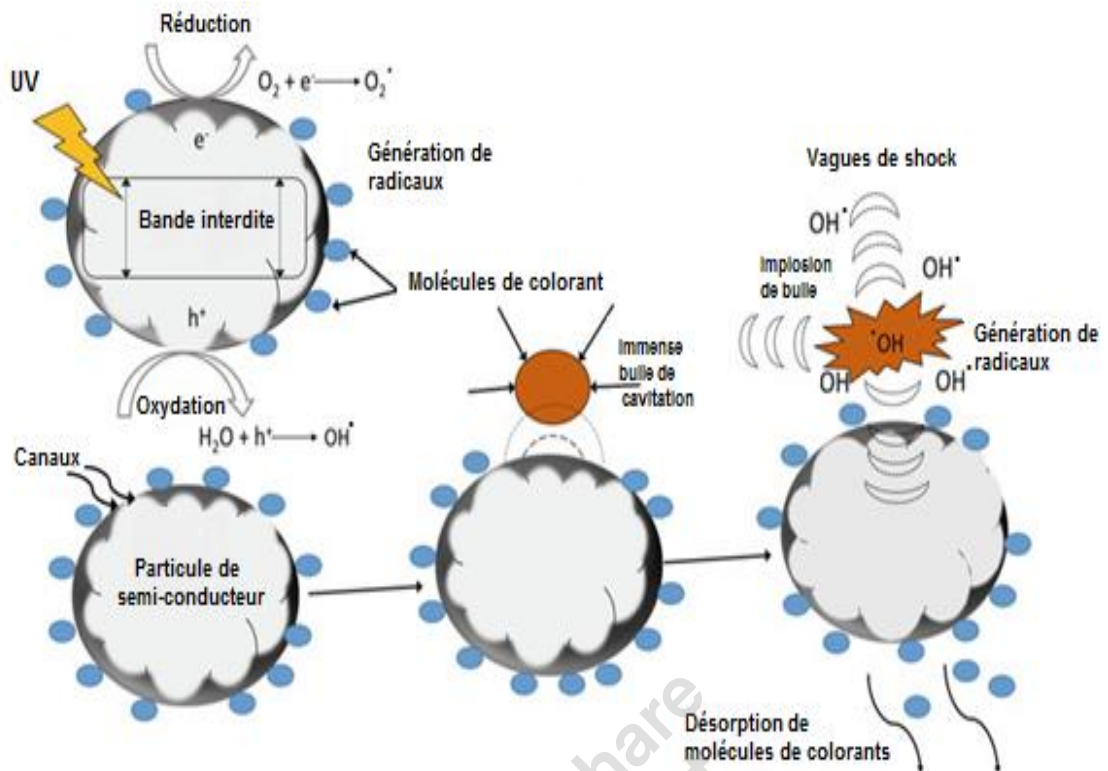


Figure 2.7: Schéma représentatif du principe de la sonophotocatalyse pour la dégradation des colorants [173].

2.2.3.3. Synthèse bibliographique des travaux menés sur la sonophotocatalyse

Nous présentons dans ce qui suit, quelques travaux menés sur la dégradation de solutions colorées, qui utilise majoritairement le TiO_2 ou TiO_2 dopé comme photocatalyseur:

La dégradation sonophotocatalyse du Méthyle Orange à fait l'objet de plusieurs travaux.

Babu et al. [157] ont rapportés que la dégradation du méthyle orange par irradiation solaire, les ultrasons et en présence de $\text{CuO-TiO}_2/\text{rGO}$ est pratiquement 90%, avec un temps d'irradiation de 120 min, une concentration initiale de solution 30 μM et une charge de 1,5% Cu et 2% GO du photocatalyseur.

Dans le même contexte, Babu et al. [174] ont montrés par une étude similaire, que la dégradation du méthyle orange en présence du même photocatalyseur, avec la même charge (1,5% Cu et 2% GO) est pratiquement 100%, avec l'irradiation UV

et un temps plus court que 90 min. Et cela pour une large gamme de concentration initiale de solution à savoir 0,01 mM à 0,04 mM.

De leur côté, Bejarano-Perez et al. [175] ont prouvés l'efficacité du procédé sonophotocatalytique pour la dégradation du méthyle orange, colorant intéressant car il peut être réduit ou oxydé dans différentes conditions expérimentales en utilisant le même réacteur photochimique. En présence du TiO₂ Degussa P25 (460 mg.L⁻¹), avec une concentration 4.10⁻⁵ M en colorant, bain à ultrasons de 47 kHz et l'irradiation UV, ont donnés de meilleurs résultats.

En outre, le même photocatalyseur (2 g.L⁻¹) été utilisé pour la dégradation du même colorant (10 mg.L⁻¹) par Cheng et al. [25], qui ont obtenus des résultats pratiquement identiques.

Par ailleurs, Asgari et al. [176] ont montrés que le système combiné US/UV/ZnO/PS a un effet synergique notable par rapport aux agents individuels employés dans le système. L'efficacité d'élimination maximale de 98,7% du colorant Bleu acide 113 (200 mg.L⁻¹) a été prédite aux valeurs optimales de pH = 6,1, temps de réaction = 25 min, densité des ultrasons = 300 W.L⁻¹, ZnO = 0,88 g.L⁻¹ et PS = 2,43 mmol.L⁻¹.

Au par avant, Sathishkumar et al. [177] ont dégradés le même colorant cité précédemment (10⁻⁵ M), au même pH de solution et en présence de TiO₂ et TiO₂ dopé aux: samarium (Sm), praseodymium (Pr) et Erbium (Er). Les résultats ont révélés qu'au bout de 60 min de réaction, le Pr-TiO₂ a donné une dégradation maximale du Bleu acide 113 parmi les divers nanophotocatalyseurs utilisés dans cette étude, avec environ 55% de dégradation uniquement.

En revanche, Stock et al et Reddy et al. [76,178] ont étudiés la dégradation du Bleu Noir Naphthol en présence de TiO₂ (2 g.L⁻¹), à pH de la solution (6,8) et une puissance de fonctionnement de 240 W et 200 W respectivement.

Bien que les premiers auteurs ont indiqués, qu'environ 90% du colorant (50 µM) est minéralisé après 6h de réaction simultanée sonolyse + photocatalyse; les

deuxièmes auteurs, ont abouti à 30% de dégradation pour les 10 mg.L⁻¹ de colorant et au bout de 60 min de sonophotocatalyse.

Il a été conclu par Khan et al. [3], que les résultats d'une dégradation efficace du colorant Bleu réactif 19, est possible par la combinaison de processus d'oxydation avancée en présence de TiO₂ dopé au sulfure (S-TiO₂), de lumière visible et de sonolyse. Il été de 90% en 120 min, dans les conditions optimales trouvées comme: S-TiO₂ = 5% en poids avec 50 mg, concentration de la solution = 20 mg.L⁻¹, pH = 3 et puissance des ultrasons = 100.

2.2.4. Les radicaux hydroxyles (OH[•])

Les radicaux hydroxyles (OH[•]) sont des espèces actives d'oxygène, qui sont les principales espèces oxydantes hautement réactives [179]. Leurs caractéristiques sont regroupées par le diagramme de la figure 2.8.

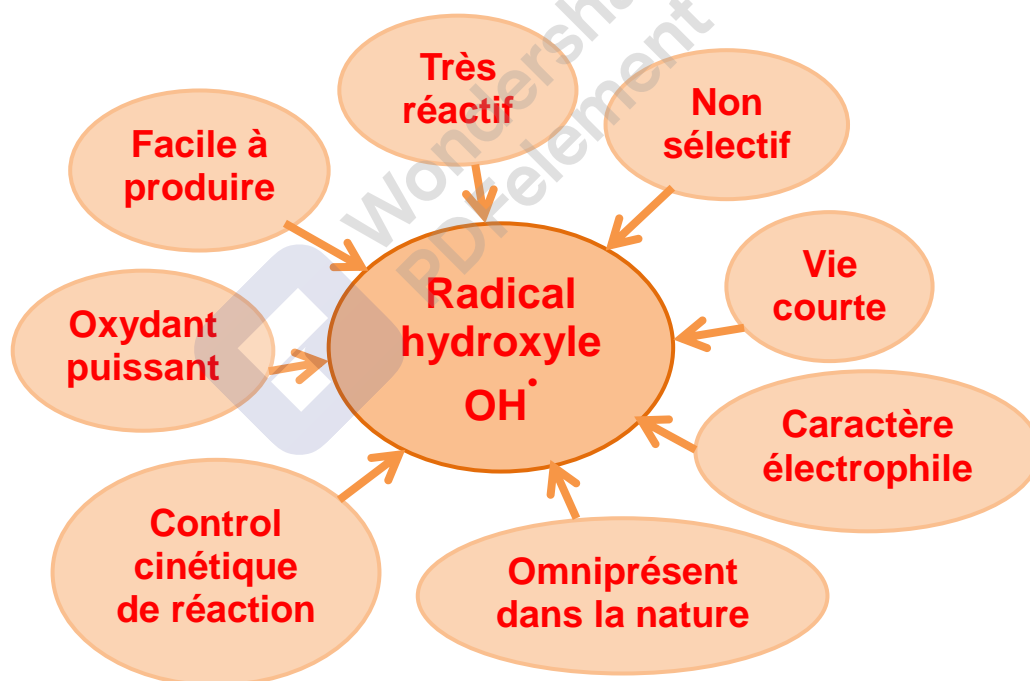


Figure 2.8: Caractéristiques du radical hydroxyle [180].

Les radicaux (OH[•]) réagissent rapidement et de manière non sélective avec la plupart des sites riches en électrons de polluants organiques [181] avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de 10⁶–10⁹ L.mol⁻¹.s⁻¹, avec initiation d'une série de réactions d'oxydation rapide (en chaîne) conduisant

ensuite aux produits de minéralisation [182] partielle ou complète (CO₂ et H₂O) [183].

Le radical hydroxyle existe comme d'autres divers radicaux tels que: le radical superoxyde (O₂^{-•}), le radical hydroperoxyde (HO₂[•]) et le radical alcoyle (RO[•]), mais il jouerait un rôle central dans les POA pour le traitement des eaux usées. En raison de ses potentiels standards élevés de 2,8 V par rapport à l'électrode à hydrogène normale (NHE) dans les milieux acides et de 1,55 V par rapport au NHE dans les milieux basiques.

Il est produit et impliqué dans plusieurs processus d'oxydation avancée, par exemple: photolyse, photocatalyse, sonolyse, technologies d'oxydation électrochimique, réactions basées sur Fenton, processus basés sur l'ozone, ...etc [184].

2.3. Les semi-conducteurs

2.3.1. Introduction

Un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation 2.22:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (2.22)$$

Avec:

σ_0 : facteur pré exponentiel (S.m⁻¹);

ΔH_c : enthalpie de conduction (kJ.mol⁻¹).

C'est un composé conducteur d'électrons, il est intermédiaire entre les isolants et les bons conducteurs (les métaux). Sa résistivité est comprise entre 10⁻² et 10⁹ Ω.cm. Il est caractérisé par une bande de valence (b_v) et une bande de conduction (b_c) séparées par une bande interdite (E_g) [185], représenté par la suivante figure 2.9.

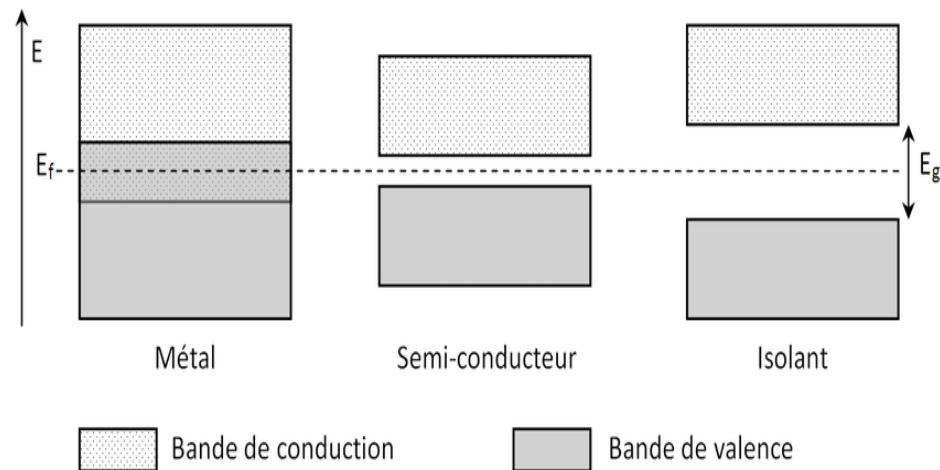


Figure 2.9: Structure de bandes d'un métal, d'un semi-conducteur et d'un isolant à T = 0 K [186].

Utilisés dans une série de procédés de traitement et de dégradation de composés récalcitrants, plusieurs semi-conducteurs ont fait preuve de leur efficacité, particulièrement dans les procédés d'oxydation avancée, où leur principe repose sur la formation d'un oxydant puissant, le radical hydroxyle (OH[•]) [137].

Citons quelques exemples des semi-conducteurs: oxyde de Fer (FeO), oxyde de cuivre (CuO), oxyde de zinc (ZnO), sulfure d'étain (SnS), dioxyde d'étain (SnO₂), sulfure de cadmium (CdS), sulfure de zinc (ZnS), dioxyde d'uranium (UO₂), dioxyde de titane (TiO₂), argiles pontées, ...etc.

2.3.2. Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le TiO₂ est un oxyde métallique relativement peu abondant mais aisément productible, selon les procédés chlorures et sulfates [187], sa production dépasse les 4 millions de tonnes par an.

Il a attiré une attention considérable en raison de ses propriétés intéressantes, telles que la non-toxicité, un indice de réfraction élevé, un faible coût, une efficacité photocatalytique élevée [188], une forte oxydation, une superhydrophilie, une stabilité chimique [189], comme il présente à la fois des avantages de bon marché et son excellente fonctionnalité [190]. Le dioxyde de titane se présente

sous plusieurs formes allotropiques cristallines: le rutile, l'anatase et la brookite [191], schématisées par la figure 2.10.

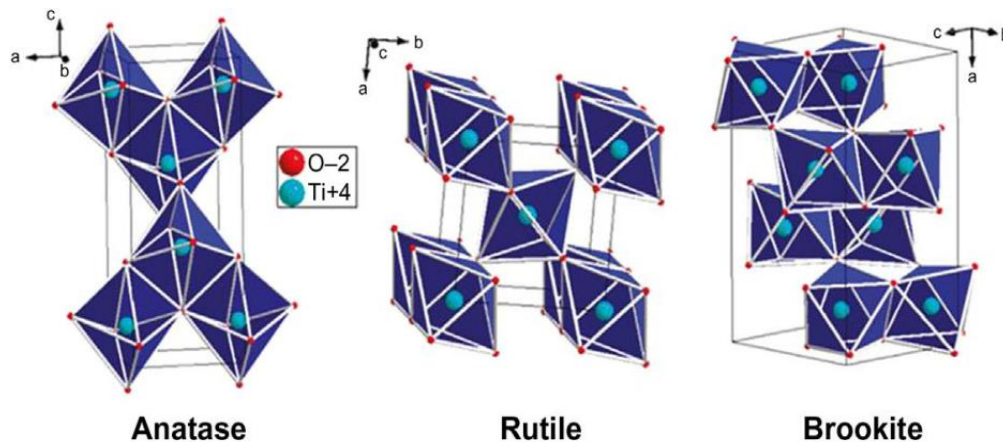


Figure 2.10: Structure cristalline des trois formes allotropiques de TiO_2 [192].

Les propriétés physicochimiques de ces trois phases sont très différentes les unes des autres et elles sont étroitement liées aux conditions de synthèse. L'anatase est la plus thermodynamiquement stable parmi les trois phases nanocristallines si la taille des particules est inférieure à 11 nm, la brookite est la phase la plus stable entre 11 nm et 35 nm, et le rutile est la plus stable lorsque toutes les tailles sont supérieures à 35 nm [193].

Les deux structures (Anatase et Rutile) sont différentes, celle du rutile est basée sur des octaèdres d'oxyde de titane, qui partagent deux bords de l'octaèdre avec d'autres octaèdres et forment des chaînes. Les cristaux d'anatase sont très distinctifs et forment les dipyramides tétraogonales à huit faces qui viennent partager des points allongés. Le rutile a une énergie de surface plus élevée que l'anatase et la transformation de ce dernier au rutile a lieu à 500–600 °C [194].

Le TiO_2 à structure cristalline anatase est plus favorable que le rutile car il est plus actif avec une énergie de bande interdite de 3,2 eV que le rutile (3,0 eV) [195] (Figure 2.11). Leur absorption dans le domaine de l'ultraviolet est illustrée par la figure 2.12.

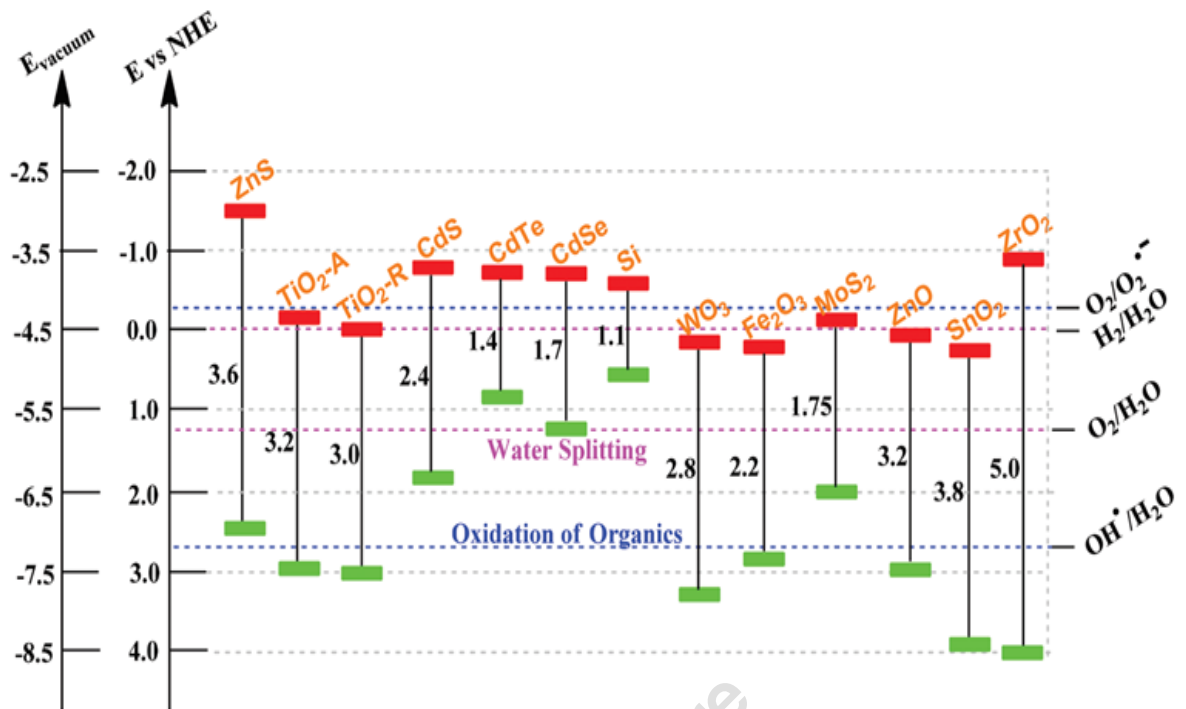


Figure 2.11: Énergie de bande interdite et potentiel d'oxydoréduction de différents semi-conducteurs [196].

Il a été démontré que la capacité des particules de dioxyde de titane à dégrader les composés organiques dépend de la composition de la phase et de la taille des particules, car les petites particules offrent des surfaces spécifiques plus grandes [197].

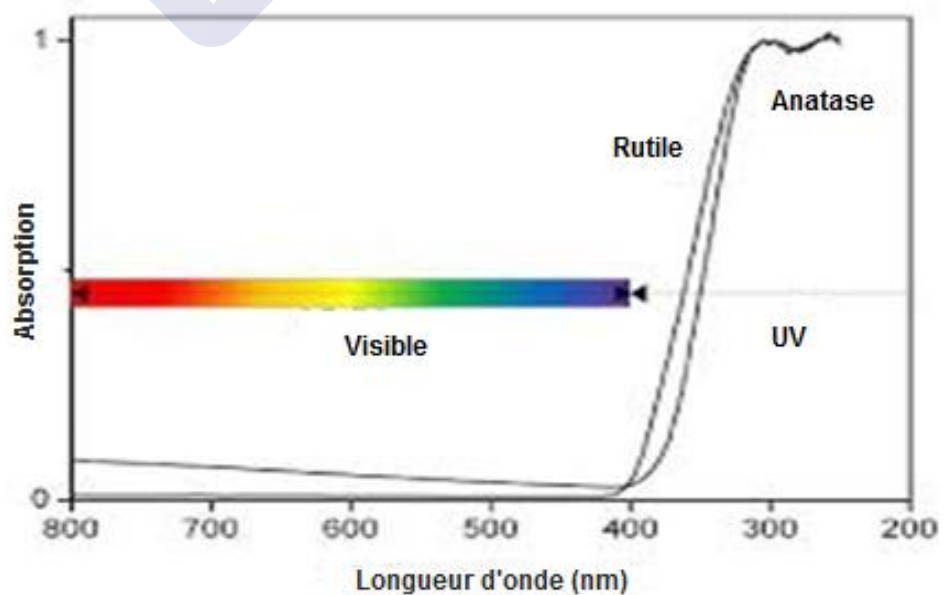


Figure 2.12: Absorption du dioxyde de titane dans le domaine des UV [198].

Sous forme de poudre ou de solution colloïdale, il est utilisé dans les médicaments en tant que pigment blanc (excipient de gélules par exemple), dans les produits cosmétiques, le dentifrice, les peintures, les filtres de cigarettes, les colorants alimentaires (E171) [187], des électrodes pour batteries au lithium et les cellules solaires [193].

Cependant, le TiO_2 est sévèrement limité dans son application, en raison de sa faible utilisation d'énergie solaire dû à sa large bande interdite et de la recombinaison rapide d'électrons et de trous photogénérés [199] et encore le problème de sa faible surface spécifique [200] et la difficulté de se séparer qui entravent considérablement son processus d'industrialisation [193].

2.3.3. Argile et argile pontée

Les argiles, roches d'origine sédimentaire ou volcanique; définie comme étant un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns de ces particules [201].

Du point de vue structural, elles appartiennent majoritairement au groupe des phyllosilicates, ou communément appelés silicates lamellaires ou silicates en feuillets. Leur structure cristalochimique de base résulte de l'assemblage de deux types de couches élémentaires: les couches tétraédriques (T) et les couches octaédriques (O).

Le feuillet T–O–T correspond à la montmorillonite, qui est une argile appartenant à la famille des smectites. C'est un phyllosilicate à feuillet 2:1 ou, dans lequel une couche di-octaédrique est insérée entre deux couches tétraédriques [202].

La combinaison de leurs sommets forme une couche commune qui est le feuillet (Figure 2.13). Il est ainsi appelé minéral argileux à trois couches constituant l'unité structurale de la montmorillonite [203].

Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons de cohésion (forces de VAN DER WAALS) et par des ponts d'hydrogène s'établissant entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent [204].

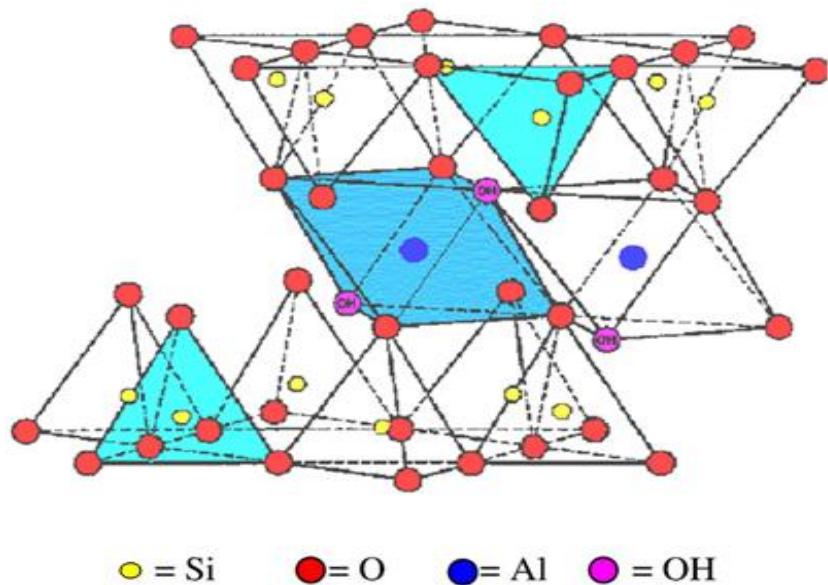


Figure 2.13: Structure de la montmorillonite [203].

La montmorillonite a d'excellentes propriétés, telles que la capacité d'échange cationique élevée, le gonflement, les propriétés adsorptives et la grande surface [205]. C'est l'argile naturelle la plus utilisée et a été appliquée avec succès dans de nombreux systèmes de nanocomposites [206].

En raison aussi de la grande performance et la stabilité thermique, plusieurs recherches ont abouti au développement de ces argiles entant qu'argiles pontées (Argiles à piliers). Rendue hydrophile, plus organophile par échange de cations, dans le but d'augmenter l'espacement entre les feuillets; de sorte que les composés organiques (solvants polaires et polymères) puissent facilement pénétrer dans les galeries des couches intermédiaires, qui en résulte l'intercalation [207] par de gros polycations métalliques simples ou mixtes, qui mène à l'obtention des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire [208] (Figure 2.14).

Elles ont été largement utilisées comme adsorbants et catalyseurs [209].

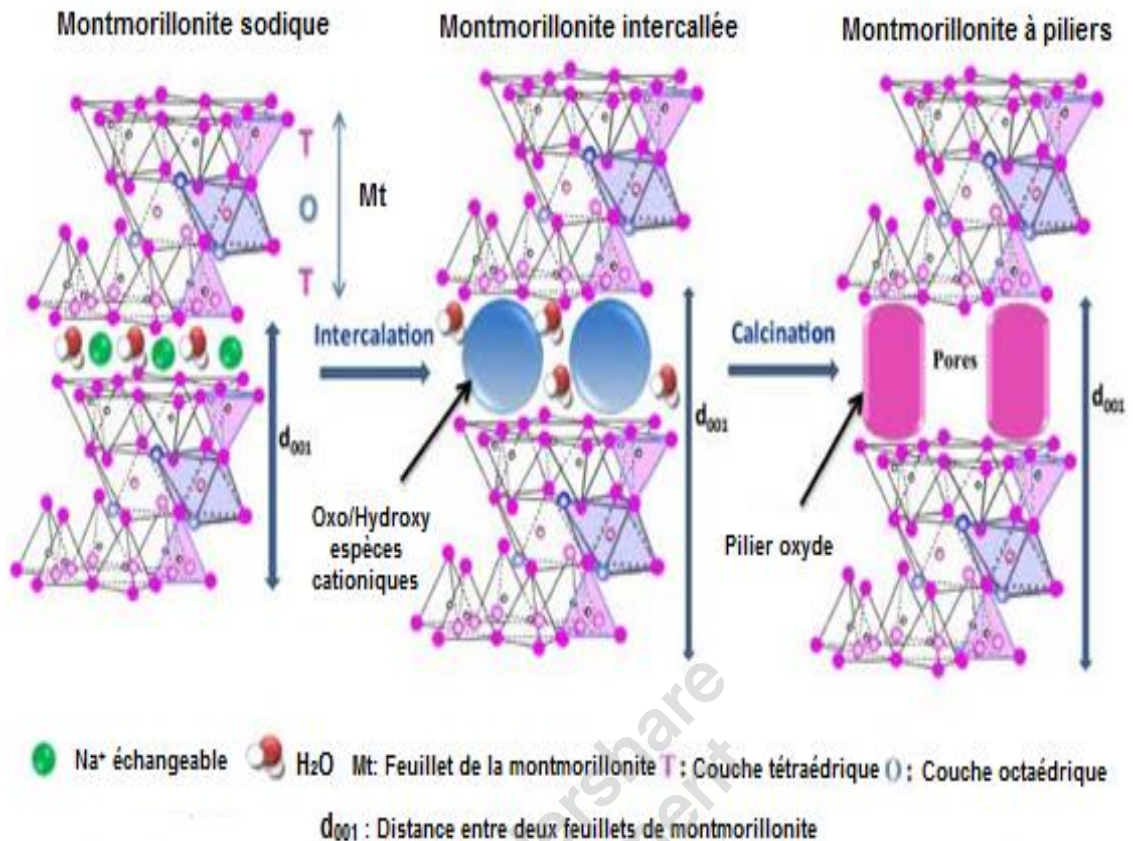


Figure 2.14: Schéma représentatif de l'obtention de montmorillonite à piliers [210].

Parmi ces argiles, citons l'argile pontée à l'ion titane, d'où les particules de TiO₂ nanostructurées se stabilisent entre les feuillets de minéraux argileux par prise en sandwich, qui lui confert, une grande surface spécifique et un grand volume de pores [211].

De plus, Djellabi et al. [212] ont rapportés que cette argile présente l'avantage de photodécomposer des polluants organiques dans l'eau, en raison de ces couches hydrophobes.

CHAPITRE 3

MATERIELS ET METHODES

Notre objectif dans cette partie consiste à appliquer le procédé sonophotocatalytique pour la dégradation de deux colorants synthétiques, utilisés par l'industrie textile algérienne (SOTRADAL ex: Soitex de Boufarik – Blida). Nous avons choisi pour ce but le Jaune Direct 106 (DY106) et le Disperse violet 1 (DV1), qui sont deux molécules référence des polluants, représentant les deux familles de colorants textiles: colorants azoïques et colorants anthraquinones, par le biais de photocatalyseur à base d'argile ponté au titane, décrivant son procédé d'élaboration et les techniques de caractérisation.

3.1. Produits chimiques et réactifs

Les produits chimiques et les réactifs, regroupés ci-dessous, employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable:

- Jaune Direct 106: Ciba-Geigy;
- Disperse violet 1: Ciba-Geigy;
- Chlorure de sodium (NaCl) 98%: Panrea;
- Chlorure d'hydrogène (HCl) 37,5%: Cheminova;
- Sulfate de cuivre hydraté ($\text{CuSO}_4, 5\text{H}_2\text{O}$) 99%: Alfa Aesa;
- Tétra-isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) 97%: Sigma –Aldrich;
- Nitrate d'argent (AgNO_3) 99,5%: Fluka;
- Hydroxyde de sodium 98% (NaOH): Cheminova;
- TiO_2 Degussa P25 (80% anatase, 20% rutile): Sigma –Aldrich.

3.2. Choix des polluants modèles

Les colorants azoïques représentent environ 60% des colorants réactifs, suivis des colorants anthraquinoniques [6], sont commercialisés comme colorants primaires ou secondaires dans les formulations de teinture trichromatiques. Pour cela le choix est porté sur les deux colorants ci-dessous: Disperse Violet (DV1) et Jaune Direct 106 (DY106) (issus de l'industrie textile SOTRADAL (ex: Soitex) de Boufarik wilaya de Blida.

3.2.1. Colorant Disperse Violet 1 (DV1)

- Formule chimique: $C_{14}H_{10}N_2O_2$;
- Nom (d'après Color index): C.I. Disperse violet 1, Cibacet Violet 2R, 1-4-Diaminoanthraquinone; Setacyl Violet R;
- CAS: 128-95-0;
- Masse molaire= 238,24 g.mol⁻¹;
- Structure chimique présenté par la figure 3.1;

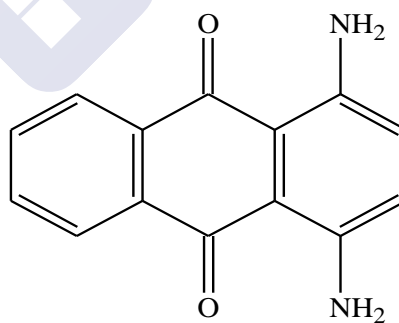


Figure 3.1: Structure chimique du Disperse Violet (DV1) [213–215].

- Apparence: poudre violet; - Densité = 1,456 g.cm⁻³;
- Point de fusion: 265 – 269 °C; - Point d'ébullition: 544,2 °C;

- Pureté: 95,6 – 97,3%;
- Solubilité: soluble dans l'alcool, le benzène, la pyridine, l'acétone;
- Applications: industrie textile, coloration des cheveux;
- Toxicité: nocif en cas d'injection et peut entraîner des effets néfastes à long terme pour l'environnement aquatique, de même pour ces vapeurs toxiques une fois atteint la température d'ébullition.

3.2.2. Colorant Jaune Direct 106 (DY106)

- Formule chimique: $C_{48}H_{26}N_8Na_6O_{18}S_6$;
- Nom (d'après Color index): C.I. Direct Yellow 106, Jaune Solophenyle ARLE, Jaune Direct 106;
- CAS: 12222-60-5;
- Masse molaire = $1333,07 \text{ g.mol}^{-1}$;
- Structure chimique présenté par la figure 3.2;

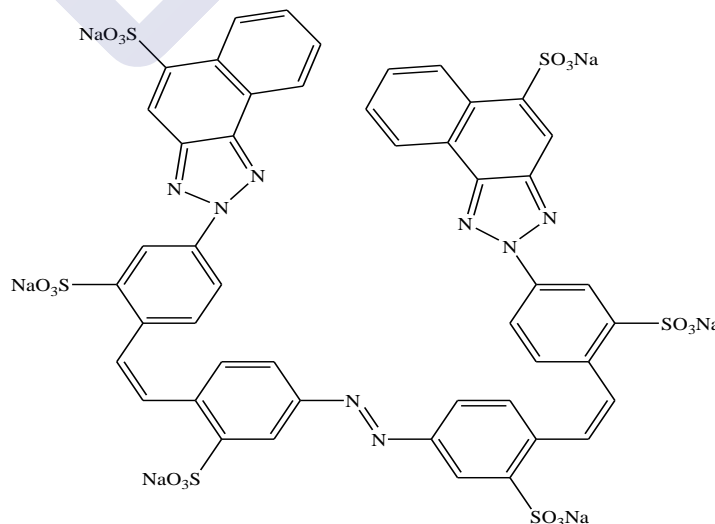


Figure 3.2: Structure chimique du Jaune Direct 106 (DY106) [216–218].

- Apparence: Solide poudreux, jaune inodore;
- Solubilité dans l'eau: 20 g.L⁻¹ à 20 °C;
- Stabilité: Ce colorant est instable dans les conditions suivantes: la combustion du produit peut émettre des gaz toxiques: dioxyde de carbone, monoxyde de carbone, oxyde de soufre et oxyde d'azote;
- Incompatibilité: Ce colorant est incompatible avec les agents oxydants et les agents réducteurs;
- Applications: industrie textile (60–70 %);
- Toxicité: nocif en cas d'injection, risque de cancer à long terme.

3.3. Purification de la bentonite

L'échantillon de bentonite (10%), provenant du gisement Roussel (Maghnia-Algérie), est dispersé dans 4 L d'eau distillée, soumis à une agitation mécanique pendant 8 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

L'homo-ionisation sodique est réalisée à l'aide d'une solution de chlorure de sodium (1N), avec agitation de 4 h, puis le liquide est séparé par simple décantation (le surnageant).

Ce procédé est répété quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile de nature diverse par l'ion sodium (Na⁺).

Afin d'éliminer l'excès de NaCl, on a procédé à des lavages successifs par de l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile. On doit noter qu'au cours de ces lavages les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz, feldspath, calcite, ...) sont éliminées.

La suspension de montmorillonite est mise dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 litres), la suspension est laissée reposer pendant 8 h, puis on récupère la suspension d'une profondeur de 10 cm qui représente les

particules de fractions granulométriques $\Phi < 2 \mu\text{m}$ [219,220], d'après la loi de

$$\text{stocks: } v = \frac{2r^2g\Delta(\rho)}{9\mu} \quad (3.1)$$

Avec:

v : vitesse de chute ($\text{cm}\cdot\text{sec}^{-1}$)

r : rayon de la sphère (cm^{-1})

g : accélération ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-2}$)

$\Delta(\rho) = d_p - d_f$, différence de densité entre la particule et le fluide ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)

μ : viscosité du fluide ($\text{dyne}\cdot\text{sec}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Grâce à une centrifugation de $3000 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, on élimine les impuretés restantes et récupérer la Mt-Na.

Les traces de sels résiduels sont éliminées par dialyse de la suspension, en utilisant des membranes semi-perméables à base d'acétate de cellulose (cellophane).

La montmorillonite sodique ainsi récupérée, est séchée dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h puis broyée [220].

3.4. Préparation de Mt-TiO₂

Le photocatalyseur Mt-TiO₂ a été préparé par la méthode sol-gel, comme mentionné dans les travaux antérieurs du Laboratoire de Génie Chimique (LGC), de l'université Blida 1[219–221,33].

3.4.1. Synthèse du Ti-polycations

La préparation consiste à faire agir une solution de tetra-isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) goutte à goutte sur une solution d'acide chlorhydrique ($1 \text{ mole}\cdot\text{L}^{-1}$), sous agitation magnétique, avec un rapport molaire $\text{HCl}/\text{Ti} = 4$, à température ambiante et un temps de maturation du polymère de 3 heures.

3.4.2. Intercalation de Ti-polycations dans l'argile

La solution polymérique préparée est ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de $1\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ à une suspension de 1% de bentonite, dont le rapport $\text{Ti}/\text{Mt-Na} = 10\text{ mmole}\cdot\text{g}^{-1}$. Le pontage est réalisé sous forte agitation pendant 3 h et $50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La solution obtenue est centrifugée puis lavée avec de l'eau distillée.

Ainsi la fraction inorgano-montmorillonite récupérée est divisée en deux parties; une partie est séchée à une température de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 72 h, broyée, suivie d'une calcination au four à une température de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 3 heures.

La deuxième partie est séchée aux micro-ondes pendant 10 minutes avec une puissance de 400 W, broyée, puis calcinée à 800 W pendant 10 minutes.

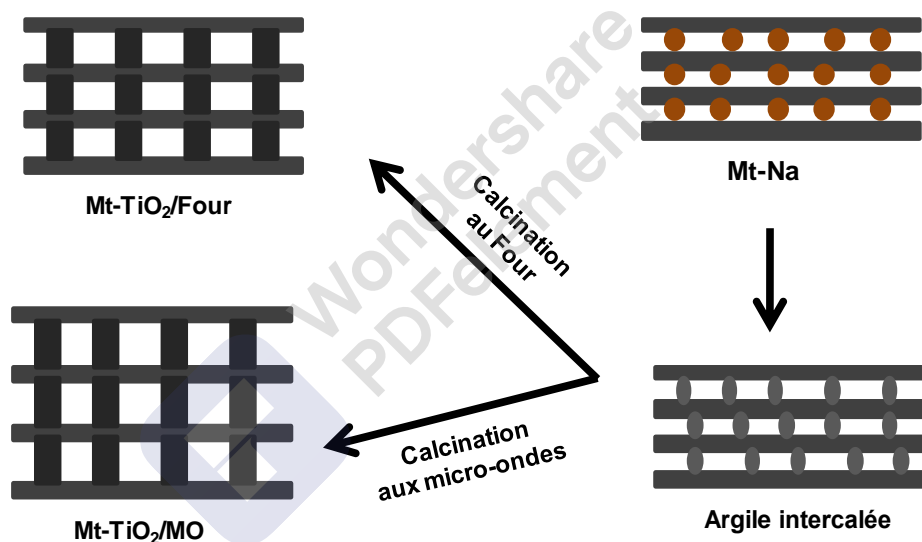


Figure 3.3: Préparation de Mt-TiO₂.

3.5. Caractérisation des photocatalyseurs

Pour étudier les propriétés des photocatalyseurs préparés ainsi que la bentonite brute, la montmorillonite sodique et le titane commercial (TiO₂ Degussa P25), nous avons procédé à leur caractérisation par plusieurs techniques: la diffraction des rayons X, fluorescence des rayons X, mesure texturale de Brunauer-Emmet-Teller, microscopie électronique à balayage, analyse thermique et thermogravimétrie et le point de charge zéro.

3.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X permet l'identification des phases cristallographiques et les espèces minéralogiques (calcite, quartz,...) contenues dans le matériau.

Les analyses des cinq échantillons poudres de bentonite brute, montmorillonite sodique (Mt-Na), TiO₂ Degussa P25 et les deux photocatalyseurs à base de titane (Mt-TiO₂) calcinés au four et aux micro-ondes, ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre modèle D Philips: PW1800, muni d'un tube à rayon X à anticathode en cuivre dont la longueur d'onde (Cu k-alpha) est de 1,5418 Å, avec un courant de 40 mA et une tension de 45 kV.

Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 70° avec une vitesse de balayage de 0,02°/s.

3.5.2. Fluorescence des rayons X (FRX)

La composition chimique a été déterminée par fluorescence X (FRX), en utilisant l'appareil EPSILON 3 SERIES (PANalytical), équipé d'un tube Rh, Ag, Mo et piloté par un ordinateur. La gamme de détection est de F (Fluore) à U (Uranium), de l'ordre de ppm à 100%. L'échantillon à analyser doit occuper la surface du porte échantillon.

3.5.3. Mesure texturale (BET)

La mesure texturale est faite selon la méthode B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller), en faisant adsorber de l'azote à la température de l'azote liquide sur l'échantillon de masse connue.

L'appareil utilisé est de type «Micromeritics ASAP 2010». Il comprend deux postes de dégazage des échantillons, un poste pour l'analyse avec un tube pour la mesure de la pression de saturation, une pompe pour le dégazage, un système de contrôle de pression et de température et un système informatique pour le calcul et le traitement des données.

Une masse connue de l'échantillon est soumise à un dégazage pendant environ 24 h à 200 °C, puis analyser après refroidissement. La température de mesure était de l'azote liquide (77,3 K).

3.5.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses par le microscope électronique à balayage (MEB) des cinq échantillons, ont été effectuées sur deux microscopes de modèles JEOL.JEM-6360 et Philips XL 30 FEG, chacun piloté par un ordinateur; permet de détecter la morphologie des échantillons à température ambiante.

Le microscope est muni d'un appareil photo et géré par un micro-ordinateur, pour l'exploitation des résultats.

Une très petite quantité de l'échantillon est fixée sur le port-échantillon où ce dernier sera placé dans la sonde et subira une exposition aux rayons X.

3.5.5. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (TG/ATD)

Cette technique (TG/ATD) a pour but, l'étude de la stabilité thermique des solides; a été réalisée à l'aide de l'appareil SETARAM Labsys TM TG-TDA12. Les échantillons ont été soumis à une température allant jusqu'à 1200 °C, avec une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹.

3.5.6. Point de charge zéro (pH_{pzc})

Le pH_{pzc} ou pH de point de charge nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface de solide est nulle.

Il a été déterminé par la méthode décrite par Hassani et al. [31]. Environ des volumes de 60 mL de solution de NaCl (0,01 M) ont été introduits dans des erlenmeyers; le pH a été ajusté dans la gamme de 3 et 11 en utilisant les solutions de HCl (0,1 M) et de NaOH (0,1 M).

On y ajoute 0,2 g d'échantillon à chaque flacon; les suspensions ont été secouées à 150 tr.min^{-1} et une température de $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 48 heures. Le pH final de chaque suspension a été déterminé, puis tracé en fonction du pH initial; le point d'intersection entre les deux courbes ($\text{pH}_i = f(\text{pH}_i)$ et $\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$) correspond au pH_{pzc} de notre matériau.

3.6. Dispositif expérimental des procédés de dégradation

Le dispositif expérimental est présenté par la figure 3.4 ci-dessous; composé d'un réacteur cylindrique en verre pyrex à double enveloppe, d'une capacité de 500 mL, permettant la circulation de l'eau pour maintenir la température à $19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$; l'agitation de la solution colorée a été assurée magnétiquement par un agitateur placé latéralement à coté du réacteur.

Les rayonnements UV ont été produits par une lampe Hg de 125 W; ou sa longueur d'onde correspond à 365 nm. Celle-ci se trouve dans une boîte d'acier à double enveloppe; au dessus d'elle, se trouve une cellule cylindrique dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm; la base supérieure est un filtre en verre, tandis que la base inférieure est un filtre en quartz et à son intérieur circule de l'eau froide pour éviter un éventuel échauffement du milieu réactionnel.

L'irradiation ultrasonique (ultrasons) a été produite en utilisant un sonificateur de haute intensité à 20 kHz et 750 W (Vibra Cell Ultrasonic Processor), avec une sonde de 13 mm de diamètre, positionnée au milieu du cylindre en verre.

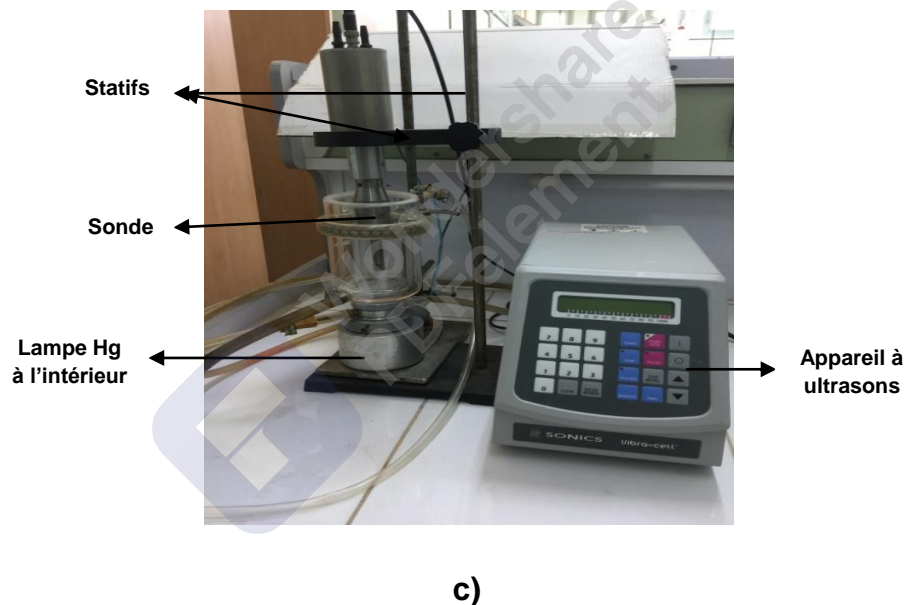
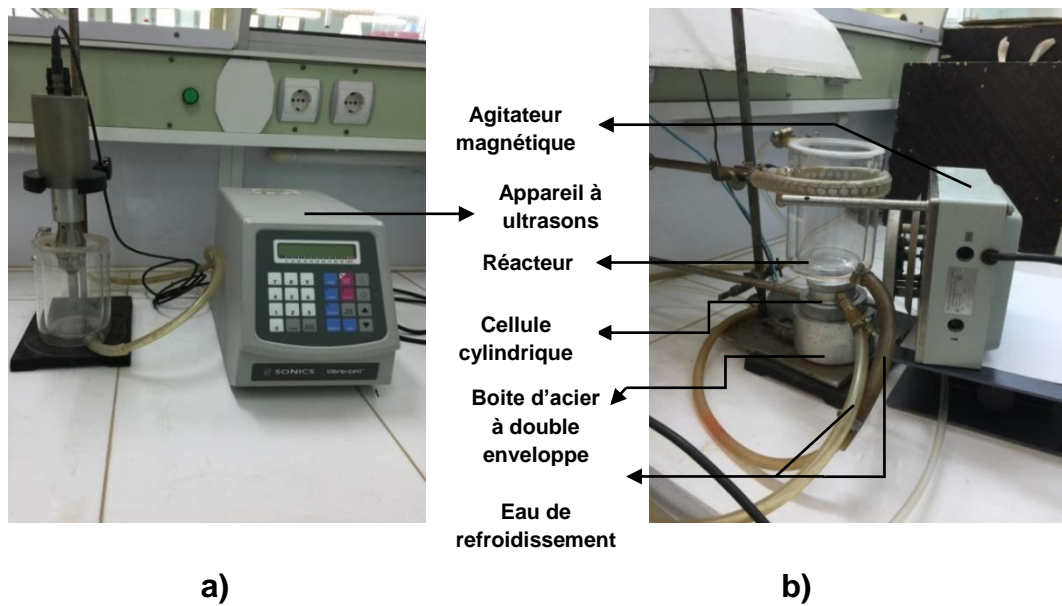


Figure 3.4: Images du dispositif expérimental des procédés de dégradation: a) sonocatalytique, b) photocatalytique, c) sonophotocatalytique de DY106 et DV1.

3.7. Méthode d'analyse

La détermination de la concentration et de l'absorbance des colorants a été effectuée dans le domaine du visible, sur un spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu UV-1800, piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales d'absorption sont obtenues directement par balayage automatique; elles sont égales à 534 nm et 403 nm respectivement pour les colorants DV1 et DY106.

Les spectres d'absorption des deux colorants, ainsi que leurs courbes d'étalonnage figurent dans l'appendice B.

3.8. Protocole expérimental

3.8.1. Amplitude du sonificateur

Le sonificateur utilisé a une amplitude maximale de 40%. Le choix a été porté sur une valeur de 30% pour toutes les expériences de sonolyse, sonocatalyse et sonophotocatalyse, dans le but d'éviter la destruction du sonificateur en atteignant la valeur maximale (40%) prescrite dans le guide de l'appareil.

La figure C.1 (Appendice C) illustre l'évolution de la puissance thermique en fonction de l'amplitude fournie par le générateur à ultrasons. La puissance thermique est déterminée à partir de l'évolution de la température en fonction de l'amplitude enregistrée après chaque essai de sonication. Elle est calculée par la relation suivante [36]:

$$P_{\text{thermique}} = \left(\frac{\Delta E}{\Delta t} \right) \quad (3.2)$$

$$P_{\text{thermique}} = m C_p \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right) \quad (3.3)$$

$P_{\text{thermique}}$: puissance thermique (W);

C_p : capacité calorifique de l'eau ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);

m : masse de l'eau (kg).

Un volume de 200 mL d'eau est soumis à l'action des ondes ultrasonores pendant cinq minutes. L'opération est répétée en faisant varier l'amplitude fournie par le générateur.

3.8.2. Tests d'adsorption

Les expériences ont été réalisées avec une concentration de $50 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ des colorants DV1 et DY106, à $\text{pH} = 6,3$ et une concentration de $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ des deux photocatalyseurs: Mt-TiO₂/MO et Mt-TiO₂/Four.

Les échantillons ont été prélevés à intervalles réguliers, centrifugés à 5000 tr.min^{-1} pendant 10 min et analysés sur un spectrophotomètre à double faisceau Shimadzu UV-1800 UV-Visible pour déterminer la concentration en colorant, à la longueur d'onde maximale de 534 nm et 403 nm respectivement des colorants DV1 et DY106.

3.8.3. Tests de photolyse, sonolyse, sonophotolyse, photocatalyse et sonocatalyse

3.8.3.1. Tests de photolyse, sonolyse et sonophotolyse

Un volume de 200 mL de la solution colorée de DV1 ou DY106, à $\text{pH} = 6,3$ et une concentration de 50 mg.L^{-1} , a été soumis à des radiations UV, ou aux ondes ultrasonores ou au couplage (UV + US).

3.8.3.2. Tests de photocatalyse et sonocatalyse

Pour suivre la dégradation des deux colorants par les procédés photocatalytique et sonocatalytique, 1 g.L^{-1} de catalyseur a été ajouté à une solution colorée de 50 mg.L^{-1} (DV1 ou DY106) avec pH du milieu égale à 6,3. La suspension résultante a été homogénéisée par agitation pour atteindre l'équilibre d'adsorption (à l'obscurité) des colorants à la surface du photocatalyseur avant d'être exposé à la lumière ou aux ultrasons.

3.8.4. Tests de sonophotocatalyse

Le but de cette partie est de coupler les deux procédés: photocatalyse et sonolyse (sonophotocatalyse), dans les mêmes conditions opératoires citées précédemment, pour une éventuelle existence d'une synergie de dégradation des solutions colorées. La sonde à ultrasons est immergée dans le réacteur en verre contenant la solution colorée et la lampe UV ainsi que les ultrasons sont misent en marches simultanément.

L'effet de plusieurs paramètres a été étudié, comme le pH de la solution, la concentration du photocatalyseur, ... etc.

3.8.5. Etude comparative avec le dioxyde de titane commercial (TiO₂ Degussa P25)

L'oxyde de titane commercial présente une bonne activité photocatalytique, sonocatalytique et sonophotocatalytique, prouvée par plusieurs travaux [222–224], il est bien connu des oxydes métalliques pour sa grande efficacité, sa forte capacité oxydante, son faible coût, sa stabilité physique et chimique, grande disponibilité, propriété non corrosive et non toxique [225,143].

Pour comparer son efficacité par rapport au photocatalyseur Mt-TiO₂/MO, des essais de dégradation ont été réalisés en présence de TiO₂ commercial (Degussa P25), caractérisé par 80% d'Anatase et 20% de Rutile et dans les mêmes conditions de la dégradation des solutions colorées en présence de Mt-TiO₂/MO.



CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

4.1. Caractérisation des matériaux

4.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 4.1 illustre les diffractogrammes de la bentonite brute, de l'argile modifiée, des photocatalyseurs Mt-TiO₂ et du titane commercial TiO₂ Degussa P25 séparés, puis classés de manière parallèle, dans une plage angulaire de $2^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$.

La distance basale (présence du pic de la montmorillonite) de l'argile naturelle est de 15,08 Å ($2\theta = 5,8^\circ$), alors qu'elle est de 13,87 Å pour le Na-Mt ($2\theta = 6,5^\circ$), en raison de l'échange cationique des ions Al³⁺, Si⁴⁺ et Mg²⁺ par l'ion Na⁺ grâce à l'utilisation du NaCl comme réactif. Elle est de 16,35 Å pour Mt-TiO₂/MO indiquant l'efficacité de l'intercalation de TiO₂ dans la montmorillonite et 12,12 Å pour Mt-TiO₂/Four. Comme il y a présence aussi du pic de la montmorillonite localisée à $2\theta = 20^\circ$ pour les argiles précurseurs et pontées.

Les pics de diffraction 2θ de 21° , $26,5^\circ$, $39,4^\circ$, 50° , 60° et 68° sont attribués à la phase cristalline le quartz de l'argile et Mt-Na, remarqués aussi avec un nombre et intensité moindre dans le Mt-TiO₂. De plus, le diagramme DRX de ce dernier présente un pic de diffraction caractéristique à 2θ de $25,2^\circ$, 38° , 48° , 55° et 63° , qui indique la présence d'une phase anatase [226–228,211,229,230] et la présence d'un pic de diffraction caractéristique à 2θ de $27,5^\circ$, 41° et 57° , attribués à la phase rutile, qui ont été notés aux mêmes positions angulaires des pics de diffraction dans le diagramme DRX de TiO₂ Degussa P25 [38,231,232], confirmant ainsi la présence de TiO₂ dans les photocatalyseurs préparés.

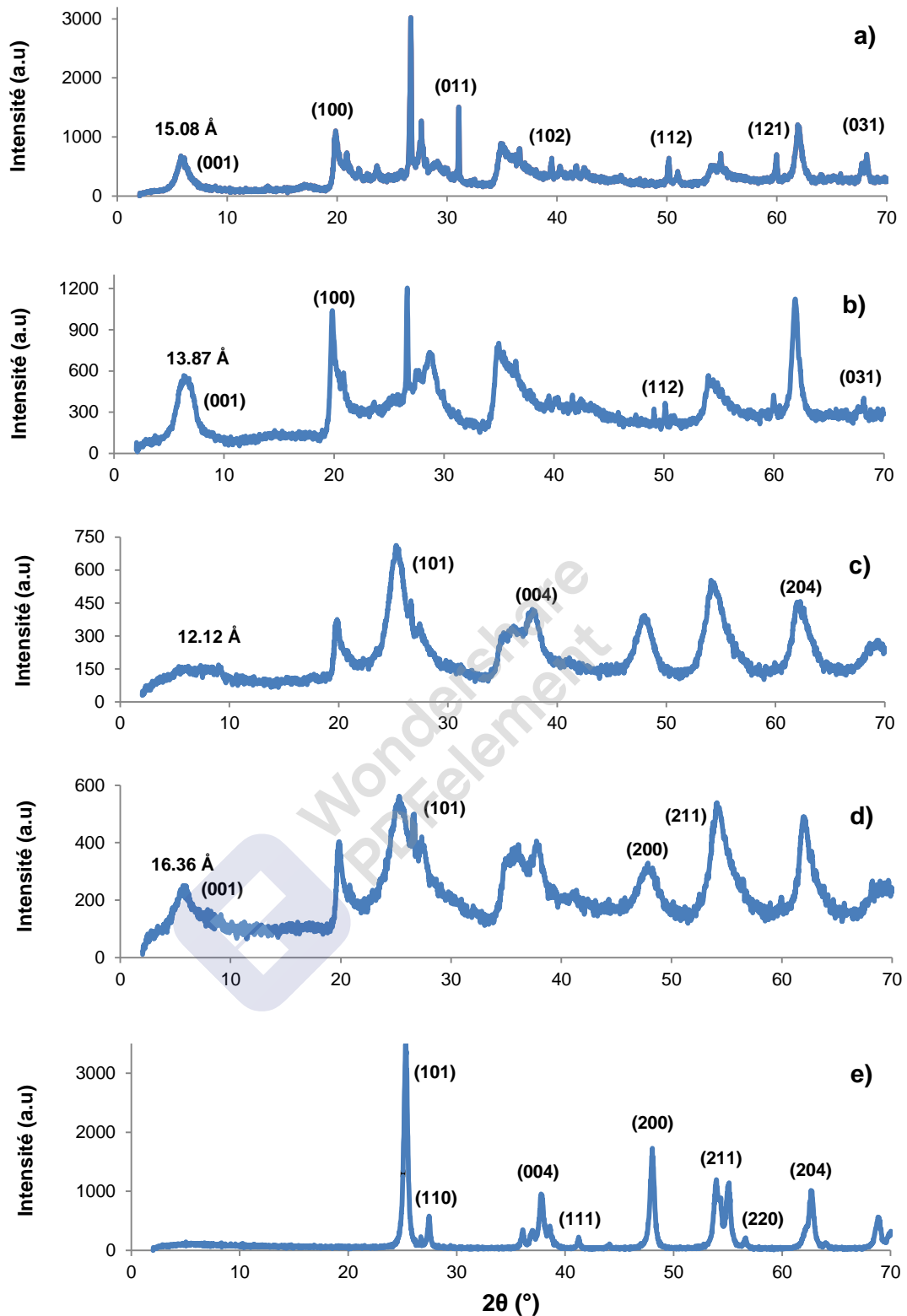


Figure 4.1: Diffractogrammes des échantillons: a) bentonite brute, b) Mt-Na (Référence N°. 46-1045 pour le Quartz), c) Mt-TiO₂/Four, d) Mt-TiO₂/MO, e) TiO₂ Degussa P25 (Références JCPDS No. 73-1764 pour la phase Anatase et No. 21-1276 pour la phase Rutile) et Réflexion (001) pour la Mt.

4.1.2. Fluorescence des rayons X (FRX)

Le tableau 4.1 englobe la composition chimique (en %) en oxydes métallique de la bentonite brute, de la Na-Mt, de l'argile pontée (Mt-TiO₂) et du TiO₂ Degussa P25, obtenu par l'analyse fluorescence des rayons X (FRX).

Les principaux composants contenus dans la bentonite brute et la Mt-Na sont le SiO₂ (66,97% et 66,10% respectivement), suivi de l'Al₂O₃ (19,01% et 17,24% respectivement), tandis que l'oxyde de titane ne dépasse pas 0,28%.

Alors que la teneur en TiO₂ dans Mt-TiO₂/MO et Mt-TiO₂/Four est de l'ordre de 48,80% et 46,10% respectivement, ce qui confirme l'insertion du polycation dans l'argile. Ce pourcentage atteint pratiquement le 100% (99,52%) dans le TiO₂ Degussa P25.

Tableau 4.1: Composition chimique de la bentonite brute, de Mt-Na, de Mt-TiO₂/Four, de Mt-TiO₂/MO et de TiO₂ Degussa P25.

Oxide (%) Matériaux	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Bentonite brute	19,01	66,97	1,13	3,95	2,56	0,85	0,21	3,98
Mt-Na	17,24	66,10	2,75	3,92	2,95	1,23	0,28	4,24
Mt-TiO ₂ /MO	11,78	34,37	-	2,11	0,51	0,99	48,80	1,92
Mt-TiO ₂ /Four	12,05	34,89	-	2,25	0,57	0,99	46,10	2,00
TiO ₂ Degussa P25	0,10	0,28	-	0,00	-	0,82	99,52	-

4.1.3. Mesure texturale (BET)

Les résultats de la détermination de la surface par le modèle BET, le volume poreux et le volume microporeux des matériaux sont regroupés dans le tableau 4.2 suivant:

Tableau 4.2: Surface BET, volume poreux et volume microporeux de la bentonite brute, de Mt-Na, de Mt-TiO₂/Four, de Mt-TiO₂/MO et de TiO₂ Degussa P25.

Matériaux	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)
Bentonite brute	42	139,67	4,20
Na-Mt	162	222,55	10,61
TiO ₂ -Mt/MO	234	268,87	23,64
TiO ₂ -Mt/Four	221	228,73	22,39
TiO ₂ Degussa P25	55	317,55	5,52

Toutefois, les résultats obtenus à partir de l'analyse BET montrent une augmentation de la surface spécifique, due à la purification et à l'échange cationique avec l'ion Na⁺, ainsi qu'à l'intercalation du polycation et sont en parfait accord avec les résultats des travaux antérieurs du Laboratoire de Génie Chimique (LGC) [220,233–235].

Les tracés des isothermes d'adsorption – désorption de l'azote (figure 4.2) des matériaux, montrent dans tous les cas, qu'il existe une boucle d'hystérésis indiquant la présence de mésopores, car les formes des boucles sont pratiquement similaires pour les différents échantillons à l'exception de celle de TiO₂ Degussa P25.

Donc, les quatre isothermes étant du type IV, sont caractéristiques des solides microporeux et mésoporeux [236,237] d'après la classification BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller). Leurs boucles d'hystérésis similaire au type H3 de la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), révèle la présence de pores en fentes et des particules en feuillets. Elle indique également que l'argile est constituée essentiellement de mésopores [238,239].

Tandis que l'isotherme du TiO₂ commercial Degussa P25 est assignée au type II, bien qu'une petite boucle d'hystérésis puisse être trouvée [240–242] de type H4, qui est associée à des capillaires ouverts ou pores en forme de fente [243,244].

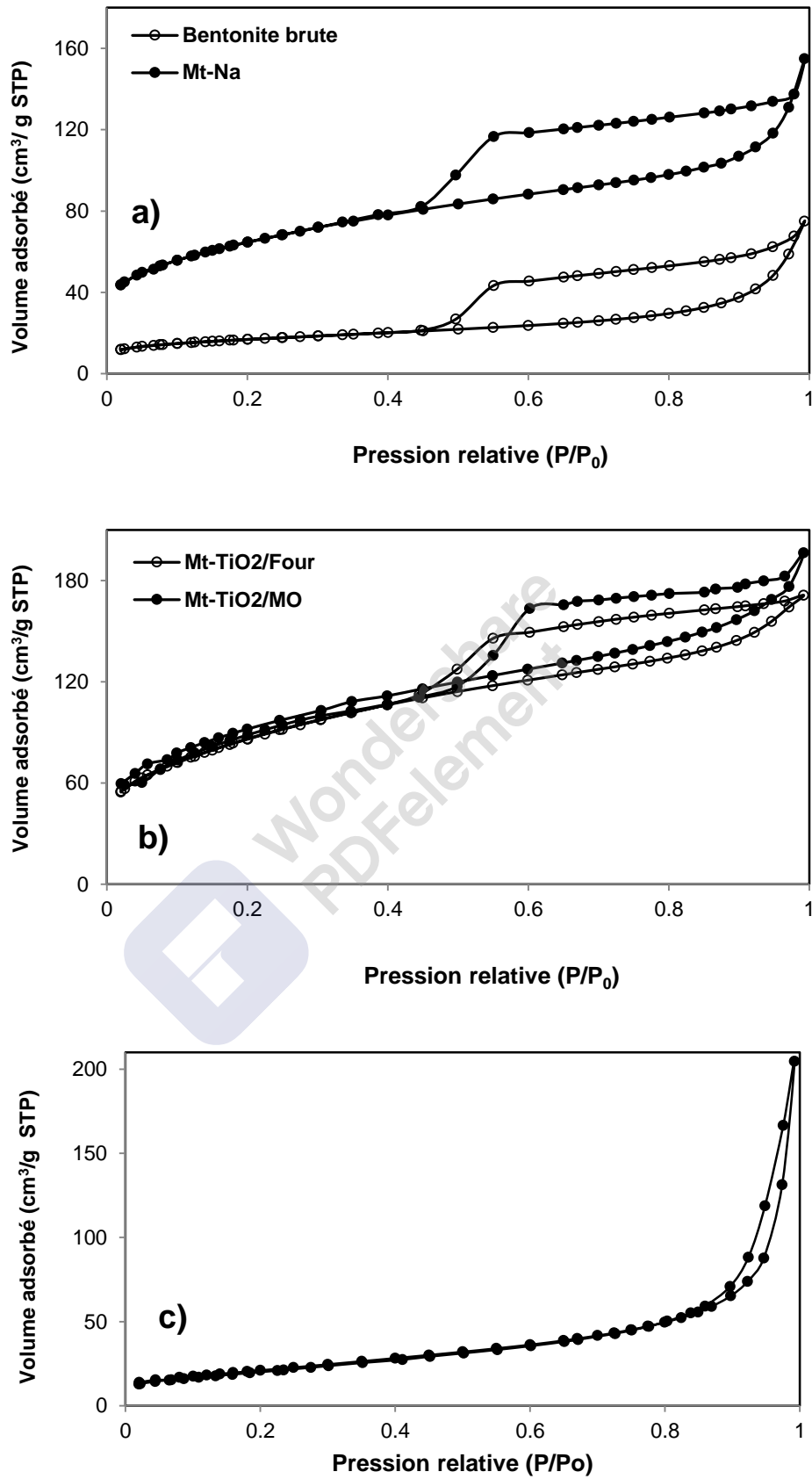


Figure 4.2: Isothermes d'adsorption-désorption de: a) bentonite brute et Mt-Na; b) Mt-TiO₂/Four et Mt-TiO₂/MO et c) TiO₂ Degussa P25.

4.1.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La figure 4.4 montre des images MEB des échantillons: bentonite brute, Mt-Na, Mt-TiO₂/four, Mt-TiO₂/MO et TiO₂ Degussa P25, d'où cette analyse représente la morphologie et l'aspect texturale.

On voit clairement que les agglomérats de particules de titane avec différentes formes et tailles, sont bien dispersés à la surface de l'argile substantiellement modifiée lors de l'intercalation par le polycation (Ti⁴⁺), conduisant à une morphologie régulière et ordonnée, confirmant donc la bonne insertion de TiO₂ dans les espaces interfoliaires de l'argile à caractère hydrophobe.

Pour les micrographes de la bentonite brute et de Mt-Na, ils présentent aussi des agrégats, seulement ils sont de particules plus proches les unes des autres, dans le cas de la montmorillonite sodique. Tandis que les images TiO₂ Degussa P25 montrent des agglomérats de particules de forme sphérique ou peu sphériques, similaires à ceux observés et confirmés par Rosa et al et Sikhwivhilu et al. [245,246].

Le TiO₂-P25 préserve une structure de réseau macroscopique avec un réseau relativement régulier de macropores et ces particules sont monodispersées [247].

Les résultats du MEB sont confirmés par l'augmentation de la surface spécifique, du volume poreux et du volume microporeux (développement différents niveaux de porosité) allant de l'argile brute aux photocatalyseurs (avec insertion du polycation Ti⁴⁺), qui est une preuve de la particularité de la montmorillonite d'après sa structure multi-échelle représentée par la figure 4.3, à partir de la forme du feuillet jusqu'à la formation de l'agrégat.

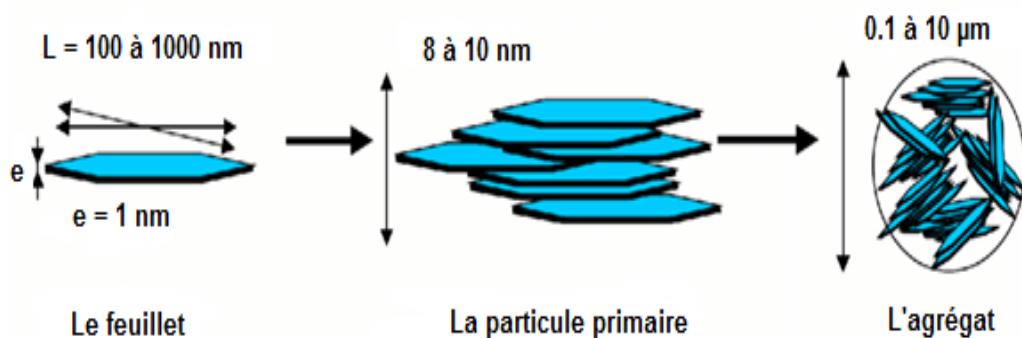


Figure 4.3: Structure multi-échelle de la montmorillonite [248].

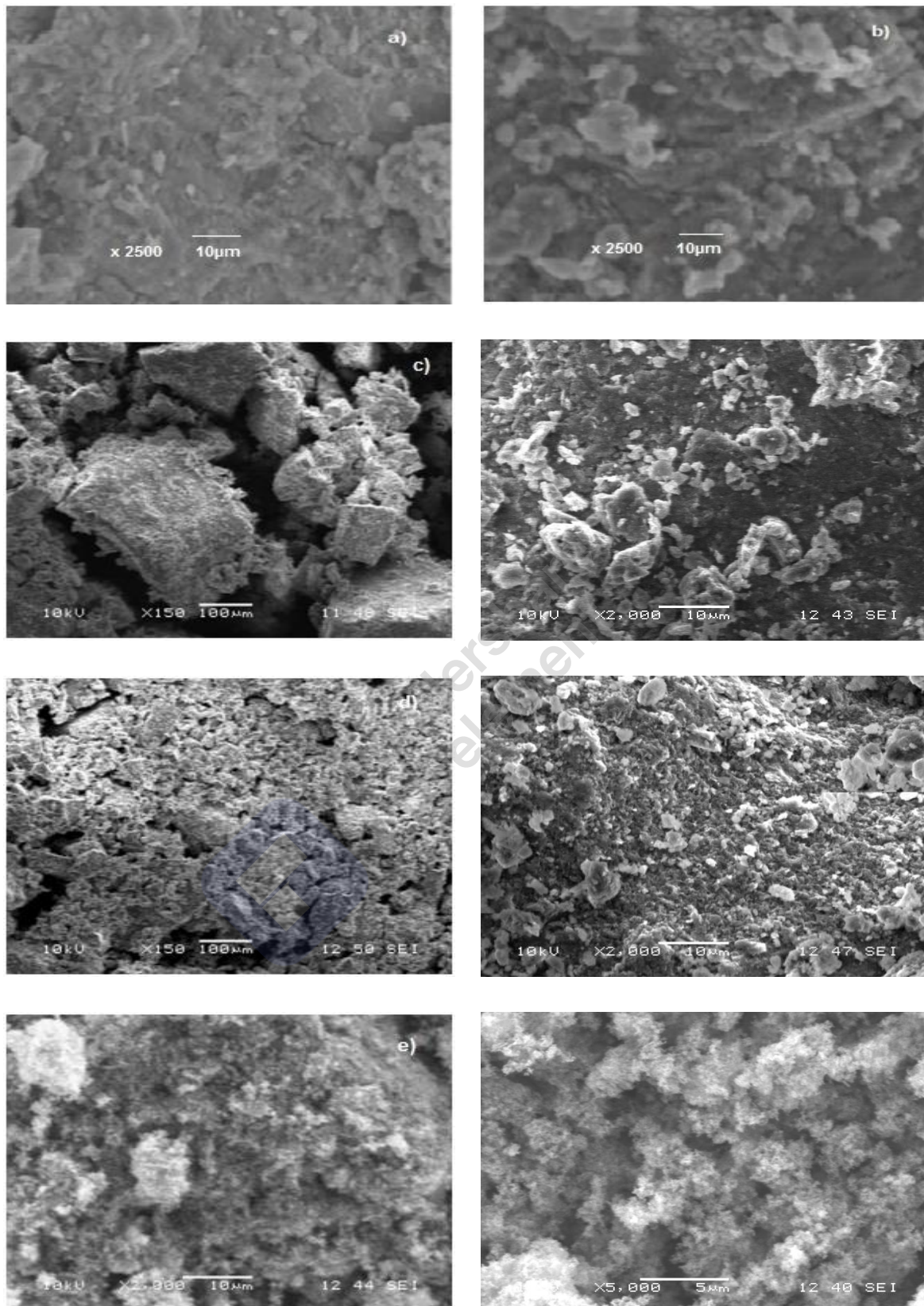


Figure 4.4: Images MEB des matériaux: a) Bentonite brute (2500X), b) Mt-Na (2500X), c) Mt-TiO₂/Four (150X et 2000X), d) Mt-TiO₂/MO (150X et 2000X), e) TiO₂ Degussa P25 (2000X et 5000X).

4.1.5. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (TG/ATD)

Les résultats de l'analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (perte « « « ede masse) sont présentés par les figures 4.5, 4.6 et 4.7. Le profil des courbes est pratiquement similaire pour la bentonite brute et Mt-Na, de même pour Mt-TiO₂/Four et Mt-TiO₂/MO, alors qu'il est différent pour le TiO₂ Degussa P25.

D'après la figure 4.5 (a,b), la bentonite brute présente plusieurs pertes de poids, la plus importante est à 104 °C (48%); suivi par celle à 150 °C puis à 230 °C; d'une totalité de plus de 50%.

Pour la Mt-Na, elle présente une perte en poids considérable à 104 °C (environ 30%), suivi des pertes à 400 °C, à 500 °C et à 950 °C plus faibles, dont la somme est d'environ 40% de perte totale.

Le profil des deux courbes thermogravimétriques ATG est pratiquement identique pour les deux photocatalyseurs. Il montre une première perte de masse à partir de 100 °C, suivie de pertes progressives entre 400 °C et 650 °C, puis faibles jusqu'à environ 1100 °C.

Les pertes de poids remarquables se sont produites en deux étapes: 100 °C et 400–670 °C. La première étape est la perte d'eau physiquement adsorbée, tandis que la seconde est attribuée à la déshydroxylation de la structure argileuse et à l'élimination des groupes hydroxydes restants des piliers et même à la transformation des piliers en TiO₂ cristallin [249].

Nous pouvons conclure, que la perte se poids de l'argile brute et de la montmorillonite sodique est remarquable comparée à celle des photocatalyseurs. Ces courbes ont ainsi confirmé la bonne stabilité thermique des argiles à piliersavec une faible perte en poids, plus précisément pour Mt-TiO₂/MO dans les conditions de températures asser élevées. Ce qui révèle le bénéfique et l'efficacité de la méthode non conventionnelle de calcination (micro-onde).

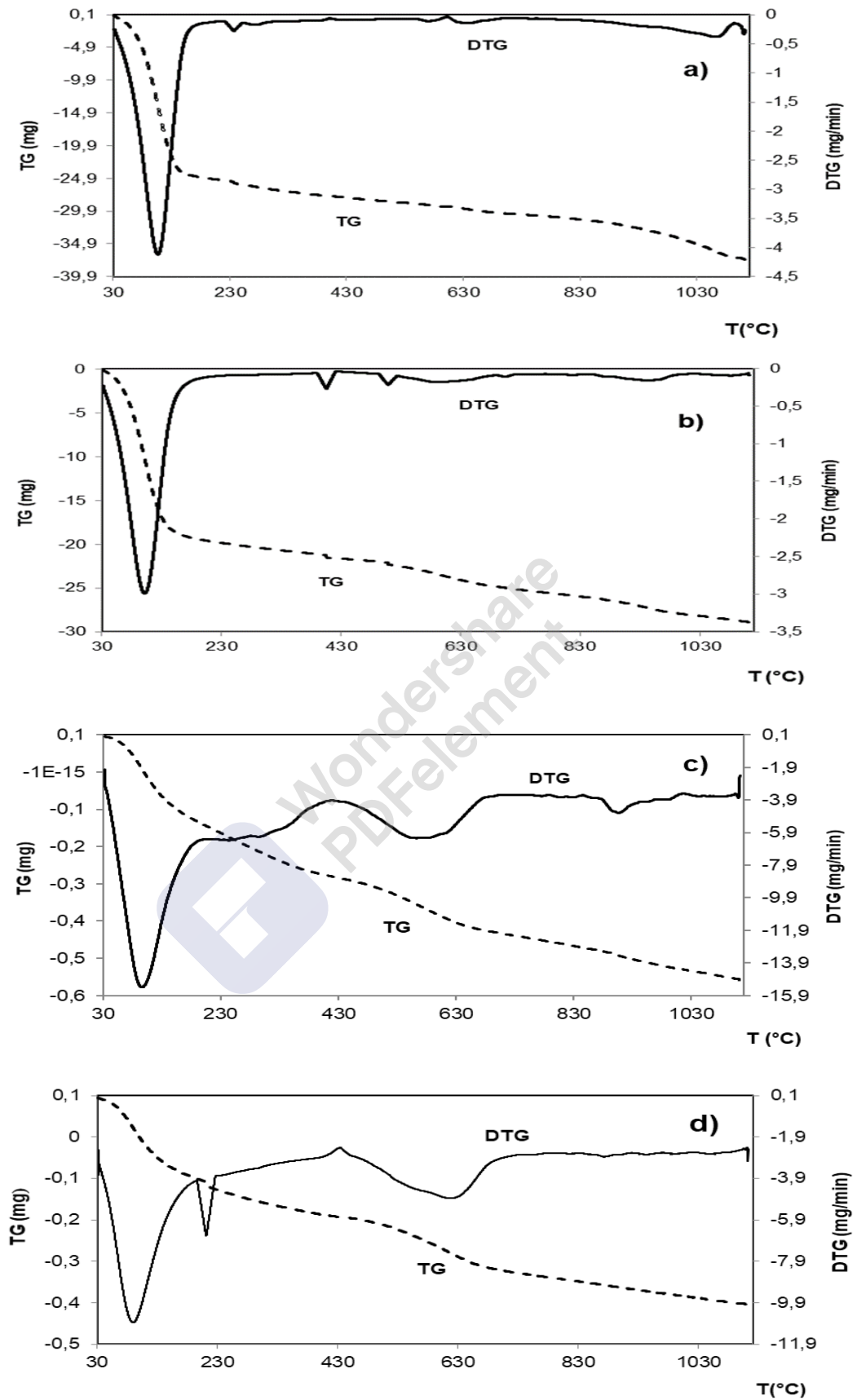


Figure 4.5: Courbes TG et DTG des matériaux: a) Bentonite brute, b) Mt-Na, c) Mt-TiO₂/Four et d) Mt-TiO₂/MO.

Les thermogrammes ATD des deux argiles (Figure 4.6a) présentent un même pic endothermique localisé à 104 °C d'intensité importante, dû à l'élimination des molécules d'eau physisorbées; tandis que la bentonite brute présente un autre pic de faible intensité localisé à 290 °C.

Deux pics exothermiques sont localisés pour chaque argile, le premier est identique pour les deux localisé à 420 °C, puis à 600 °C et à 700 °C respectivement pour la bentonite brute et Mt-Na, attribuées à l'élimination de l'eau chimisorbée; selon des résultats similaires obtenus par Binitha et Sugunan [250] à la déshydroxylation des silicates [209].

Les thermogrammes (ATD) de Mt-TiO₂/Four et Mt-TiO₂/MO (Figure 4.6b) ont plusieurs effets endothermiques et exothermiques.

Le premier pic endothermique situé au alentour de 100 °C, assez intense et clairement visible dans les deux échantillons; reflète la perte d'eau hygroscopique (déshydratation) et montre le caractère hydrophile de ces matériaux.

Les pics endothermiques d'intensité faible allant de 450 à 600 °C correspondent à la déshydroxylation des argiles pontées [251].

Le pic de nature exothermique situé entre 940 et 950 °C est dû à la destruction et à la recristallisation du réseau silicate. Il confirme la stabilité thermique de ces matériaux silicatés et suggère leur utilisation possible à haute température.

Le pic exothermique au alentour de 425 °C, d'intensité moyenne pour le Mt-TiO₂/Four et faible pour Mt-TiO₂/MO, correspondent à la formation de la phase anatase [209].

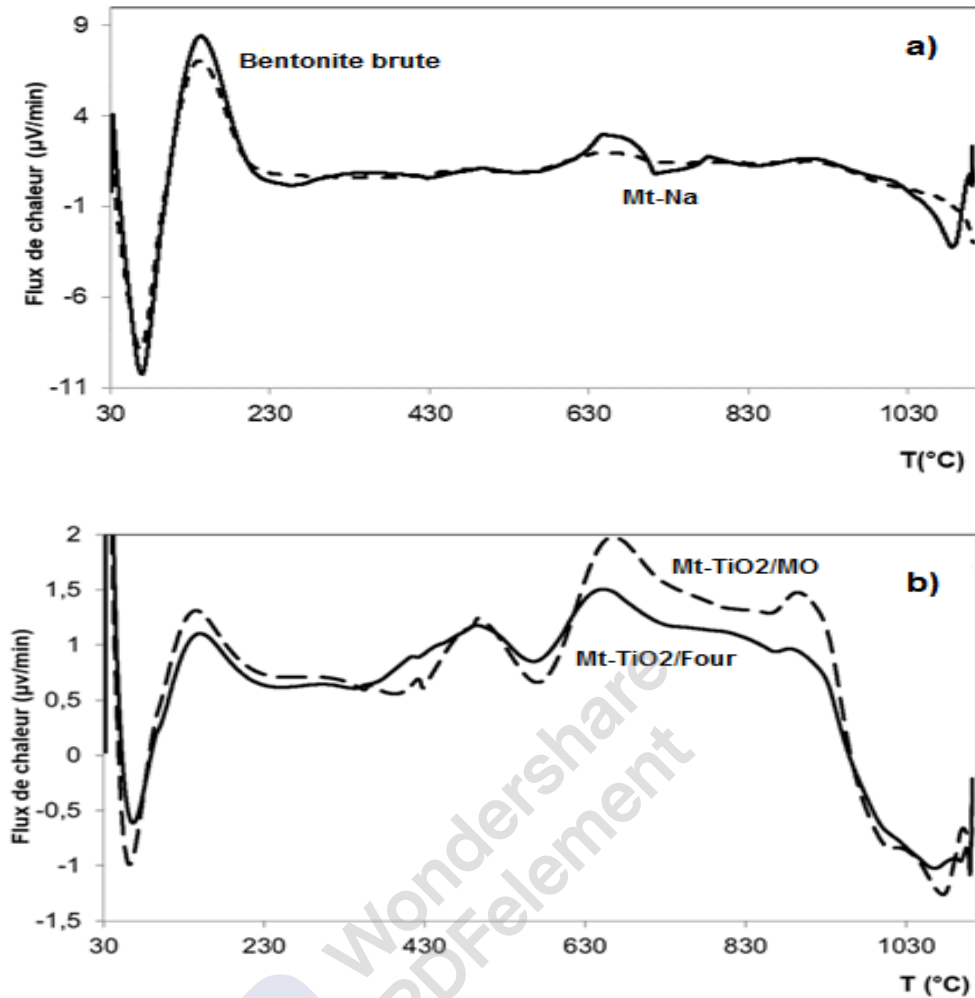


Figure 4.6: Courbes ATD de: a) Bentonite brute et Mt-Na, b) Mt-TiO₂/Four et Mt-TiO₂/MO.

Les pics exothermique et endothermique de TiO₂ Degussa P25 (Figure 4.7) sont causés par la décomposition de l'eau physiquement adsorbée et des composés organiques à une température inférieure à 200 $^{\circ}\text{C}$.

La courbe TG est divisée en deux étapes attribuées à la perte de poids, la première à une température allant jusqu'à 100 $^{\circ}\text{C}$, qui indique l'évaporation de l'eau physiquement adsorbée, tandis que la deuxième est probablement due à la combustion des composés organiques à une température supérieure à 100 $^{\circ}\text{C}$ [199,252].

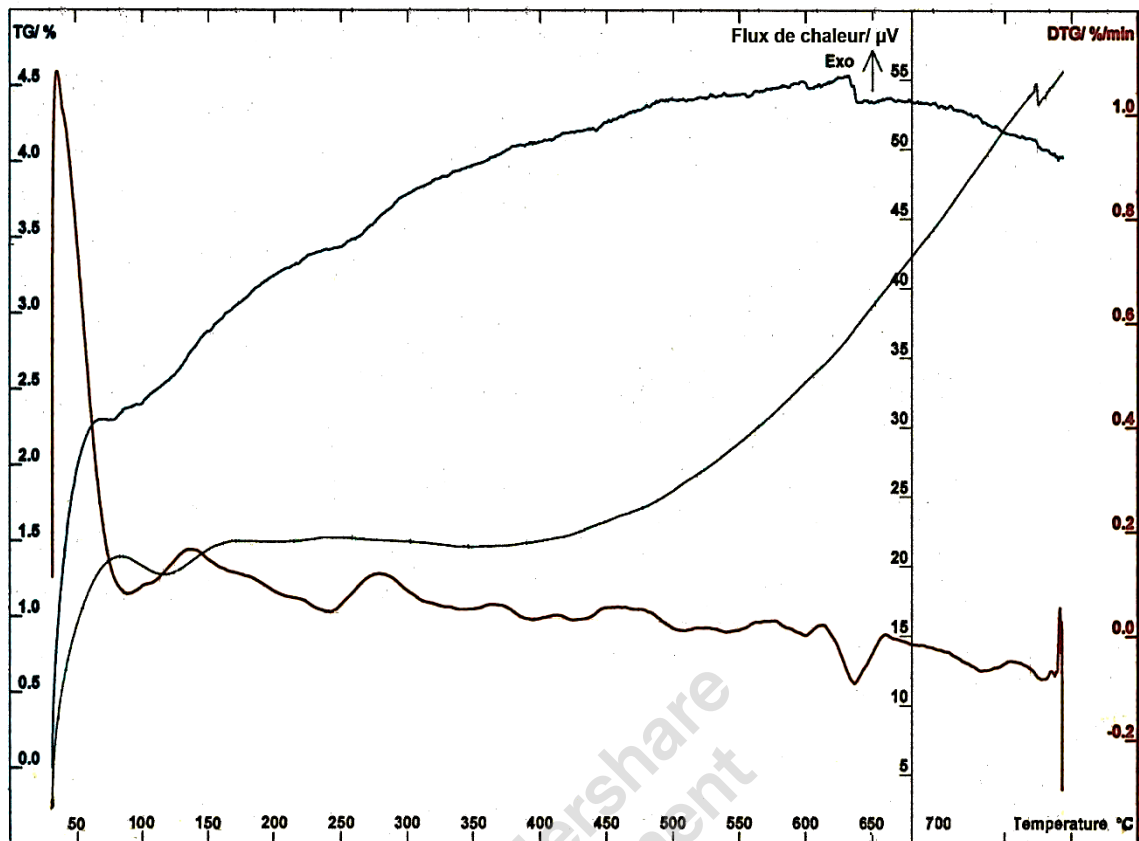


Figure 4.7: Courbes TG/DTG/ATD de TiO₂ Degussa P25.

4.1.6. Point de charge zéro (pH_{pzc})

La valeur du pH_{pzc} des matériaux est déterminée par l'intersection des courbes avec la droite $pH_i = f(pH_i)$, illustrée par la figure 4.8. Le pH_{pzc} du Mt-TiO₂/MO est de 5.2 et égale à 5 pour Mt-TiO₂/Four. Par conséquent, la surface de Mt-TiO₂ a une charge positive à des pH inférieurs au pH_{pzc} et une charge négative à des pH supérieurs.

Ainsi, à des valeurs de pH proches du pH_{pzc}, les molécules de colorant neutres peuvent être adsorbées sur la surface totale du catalyseur non chargée en raison d'interactions intermoléculaires.

Le pH_{pzc} = 5,3 mesuré pour TiO₂ Degussa P25, il est de 6 pour Mt-Na et de 6,4 pour la bentonite brute.

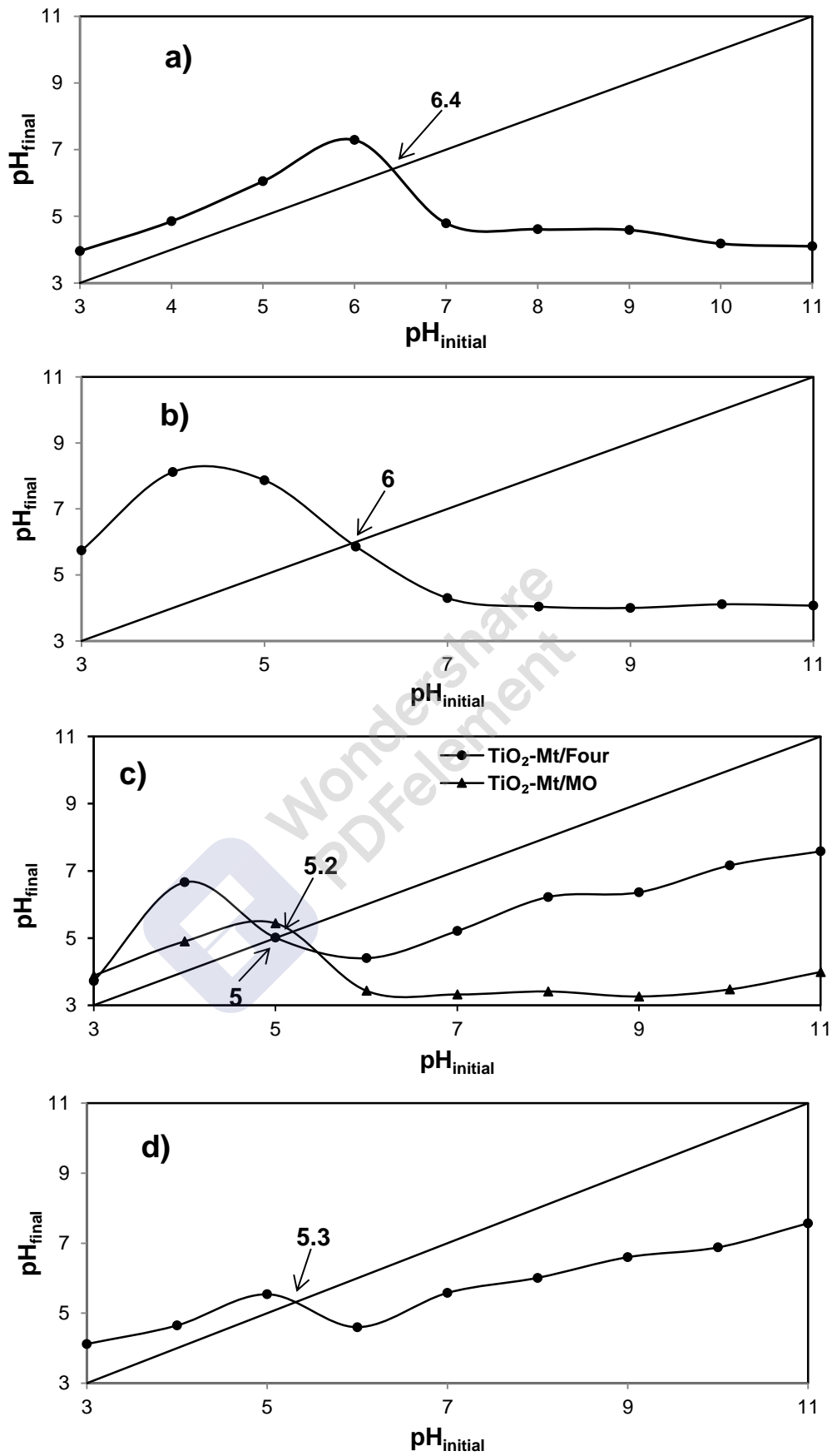


Figure 4.8: Courbes déterminant le pH_{pzc} des matériaux: a) Bentonite brute, b) Mt-Na, c) Mt-TiO₂/Four et Mt-TiO₂/MO, d) TiO₂ Degussa P25.

4.2. Tests d'adsorption

Les résultats d'adsorption des colorants sont illustrés par la figure 4.9. Pour le colorant DV1, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 105 min avec une capacité de 19,3% et 34% respectivement pour le Mt-TiO₂/Four et le Mt-TiO₂/MO. Alors qu'elle est de 25,6% pour DY106 à 105 min avec Mt-TiO₂/MO, mais la capacité d'adsorption de celui-ci en présence de Mt-TiO₂/Four n'est que de 1,8% au bout de 15 min environ.

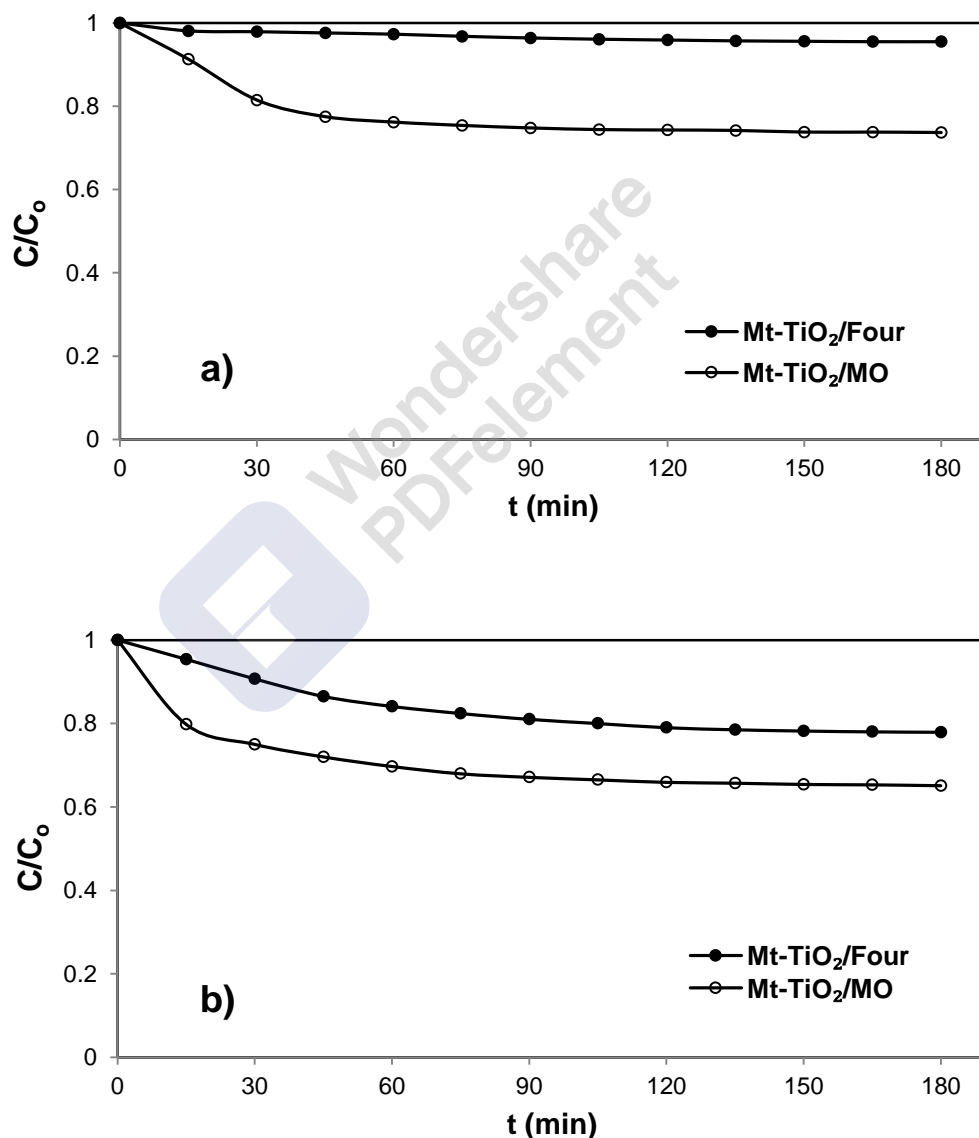


Figure 4.9: Cinétique d'adsorption de a) DY106, b) DV1. $[Mt-TiO_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[Colorant] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $pH = 6,3$.

Le colorant azoïque DY106 été faiblement adsorbé par rapport au colorant anthraquinone DV1, et en outre, le taux d'adsorption sur Mt-TiO₂ calciné aux micro-ondes est supérieur à celui calciné au four.

Cette capacité d'adsorption du TiO₂-Mt calciné sous micro-onde par rapport à celui calciné au four, elle est liée à la largeur de la plage du champ PZC de pH 2,5 à pH 6, par rapport à celle obtenue par la méthode conventionnelle, qui varie de pH 2,5 à 4,5.

De ces résultats d'adsorption, on peut déduire que le colorant anthraquinone DV1 est sous sa forme dissociée chargée positivement (forme cationique) et que le colorant azoïque DY106 existe principalement sous forme anionique de même charge que les photocatalyseurs.

4.3. Tests de photolyse, sonolyse et de sonophotolyse

Des tests de photolyse, de sonolyse et de sonophotolyse (Figure 4.10) ont précédés l'étude de la dégradation sonocatalytique, photocatalytique et sonophotocatalytique des colorants, qui étaient exposée aux ultrasons ou aux irradiations UV.

Les résultats obtenus par la photolyse (8,4% et 0,5%) et la sonolyse (10% et 6%), montrent pratiquement aucune diminution de C/C₀ par rapport au temps de réaction, indiquant la non décoloration du DY106 et du DV1 respectivement; cependant, le couplage (UV + US) a conduit à une élimination respective de 20% et 30% du colorant anthraquinone DV1 et du colorant azoïque DY106; du faite de la présence des radicaux hydroxyles obtenus par le phénomène de cavitation et de ceux dérivés des rayons UV.

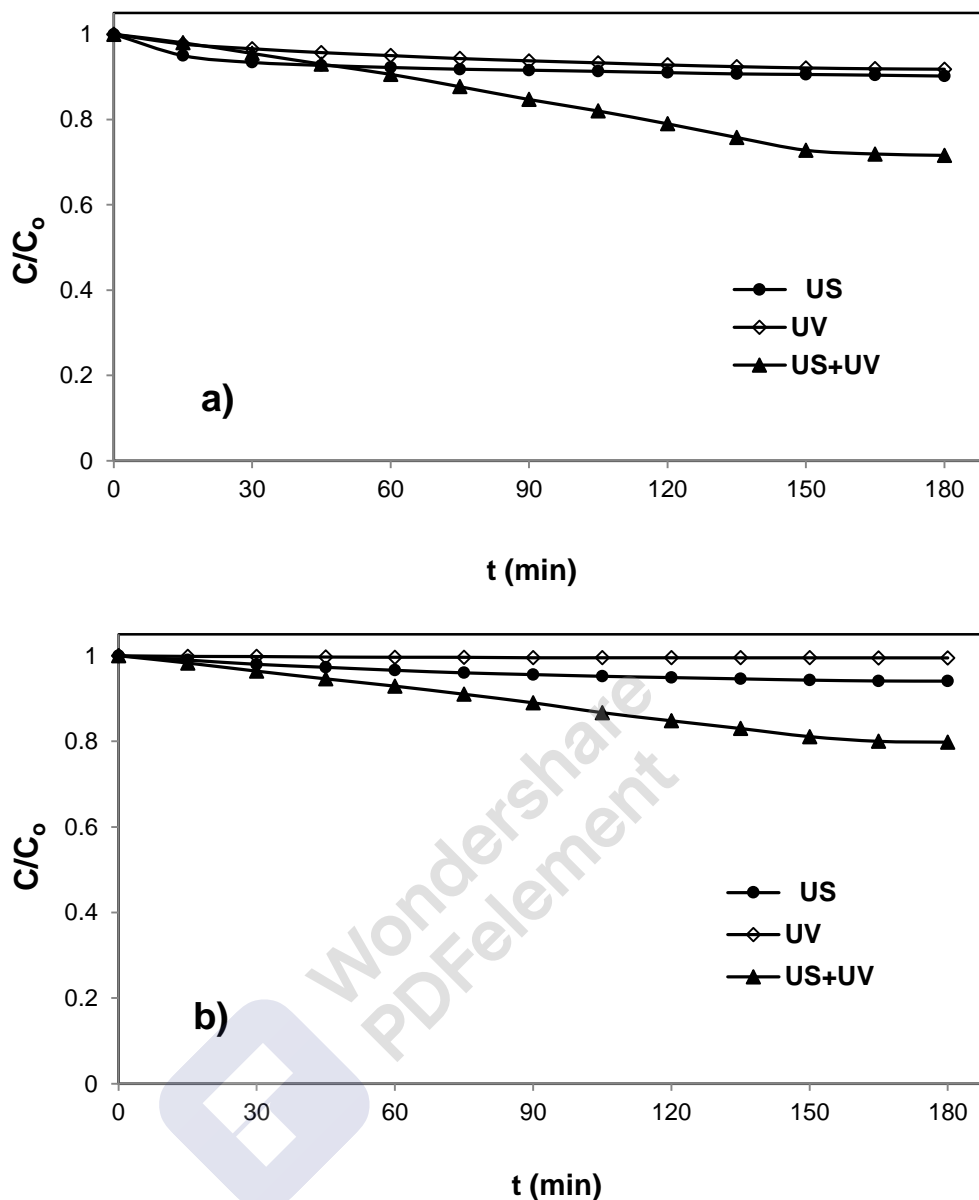


Figure 4.10: Dégradation de a) DY106, b) DV1 par photolyse (UV), sonolyse (US), sonophotolyse (US + UV). [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T= 19 ± 1 °C, pH= 6,3.

Le taux de dégradation des deux colorants par la photolyse, la sonolyse et la sonophotolyse est représenté par la figure 4.11 ci-dessous et calculé par l'équation 5.1 comme suit [117]:

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \left(\frac{C_0 - C_t}{C_0} \right) \times 100 \quad (4.1)$$

Où C₀ et C_t représentent les concentrations initiale et finale de colorant, respectivement.

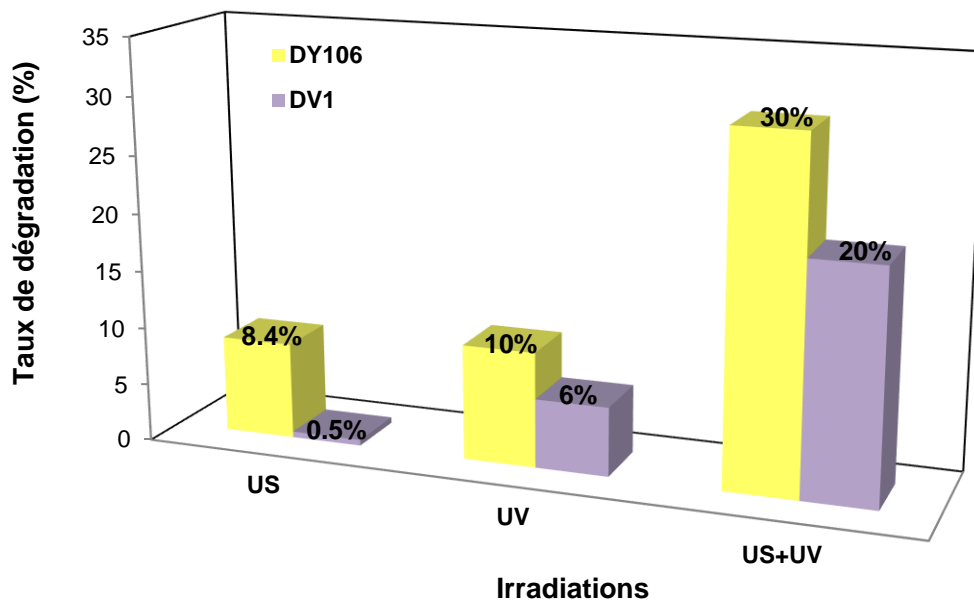


Figure 4.11: Taux de dégradation de DY106 et DV1 par la photolyse (UV), sonolyse (US), sonophotolyse (US + UV): [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3, t = 3h.

4.4. Tests photocatalytiques, sonocatalytiques et sonophotocatalytiques en présence de TiO₂-Mt/Four et TiO₂-Mt/MO (Effet du mode de calcination)

Une concentration de Mt-TiO₂ (1 g.L⁻¹) a été mise en contact avec 50 mg.L⁻¹ de colorant en solution, du DY106 et du DV1 pour les dégradés par les procédés sonocatalytique, photocatalytique et sonophotocatalytique.

Cependant, les colorants ont subi une dégradation sonocatalytique plus lente (US + Mt-TiO₂) avec un taux moyen, tandis qu'avec le processus photocatalytique (UV + Mt-TiO₂), la dégradation s'est produite à un taux relativement élevé, les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.12.

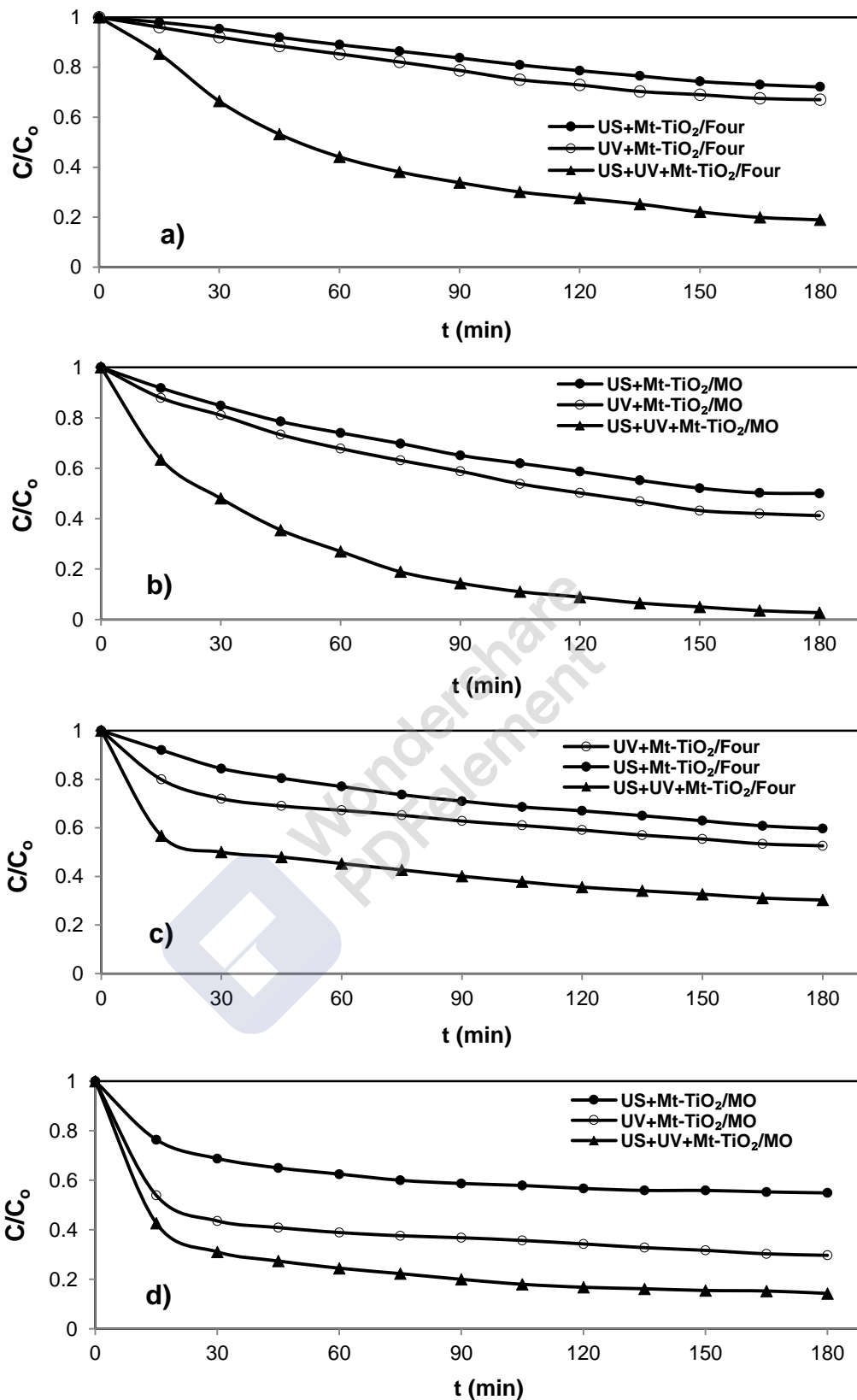


Figure 4.12: Effet du mode de calcination dans la dégradation photocatalytique (UV), sonocatalytique (US), sonophotocatalytique (US + UV) de DY106 (a, b), DV1 (c, d) en présence de Mt-TiO₂/Four et de Mt-TiO₂/MO respectivement: [Mt-TiO₂] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3.

Le $\text{TiO}_2\text{-Mt/Four}$ a une activité inférieure à celle du $\text{Mt-TiO}_2\text{/MO}$, au cours de la dégradation photocatalytique, sonocatalytique et sonophotocatalytique. Il était de 28,2% et 40,3% (US + $\text{Mt-TiO}_2\text{/Four}$), 33% et 48% (UV + $\text{Mt-TiO}_2\text{/Four}$), 81% et 70% (US + UV + $\text{Mt-TiO}_2\text{/Four}$), 97% et 86% (US + UV + $\text{Mt-TiO}_2\text{/MO}$), à l'opposé de 50% et 45% (US + $\text{Mt-TiO}_2\text{/MO}$), 60% et 70,3% (UV + $\text{Mt-TiO}_2\text{/MO}$), respectivement pour DY106 et DV1.

En effet, le type de calcination joue un rôle primordial dans la dégradation. La calcination au four (calcination par conduction) induit des gradients de température allant de l'extérieur vers l'intérieur du grain, tandis que la calcination aux micro-ondes (calcination par convection) induit des gradients de température inversés par rapport à la méthode de calcination conventionnelle.

La calcination dans le four est hétérogène, le phénomène est lent; il a fallu environ 100 min pour atteindre la température de calcination désirée (400 °C), alors qu'elle est homogène dans la micro-onde, ou la température devient plus forte au cœur du matériau qu'à sa surface, ce qui accélère l'évaporation interne [253].

D'après les résultats obtenus précédemment, les tests sonophotocatalytiques effectués avec le couplage des ultrasons et l'irradiation UV, notamment dans le cas du photocatalyseur préparé lors de la calcination aux micro-ondes, permettent une élimination presque totale des colorants après 3 heures; en particulier pour le colorant azoïque DY106. Cette sélectivité pour la dégradation de ce colorant est due à une forme moléculaire caractérisée par son faible taux d'ionisation.

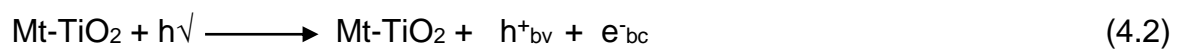
Plusieurs propositions ont été avancées pour expliquer les effets combinés de la photocatalyse et de la sonolyse observés dans certaines conditions.

Lors de la dégradation sonophotocatalytique, le photocatalyseur est irradié par un rayonnement ultraviolet en présence des ondes ultrasonores. Cette combinaison offre un effet synergique qui augmente le taux de dégradation des colorants, due aux radicaux libres hautement réactifs générés en augmentant ainsi leur concentration en solution [168], par rapport à la sonocatalyse et à la photocatalyse seule [1].

D'autre part, plusieurs travaux [17,254–256] ont indiqués, que l'amélioration de la dégradation peut s'expliquer aussi par l'augmentation du transfert des espèces chimiques entre la phase de solution et la surface du photocatalyseur. Ce dernier, sa désagrégation possible par ultrasons, conduise à une augmentation de sa surface, de ses performances catalytiques et à la séparation de l'eau conduisant à la formation de H₂O₂ (effet inhibiteur). De plus, le nettoyage continu de la surface par cavitation acoustique ainsi que les rendements supplémentaires d'espèces photoactives telles que les radicaux oxygène et superoxyde et les radicaux hydroxyles pendant la dégradation sonophotocatalytique est un facteur supplémentaire pour la décoloration améliorée des colorants; pourraient également jouer un rôle dans la modification de la vitesse de réaction (l'augmentation de la vitesse).

Donc, la présence d'ultrasons améliore l'interaction des colorants (DY106 et DV1) avec les charges électroniques générées au cours du processus catalytique (présence de Mt-TiO₂), qui générera une concentration locale plus élevée d'espèces réactives, notamment de radicaux hydroxyles (OH[•]) [168], les radicaux hydrogène (H[•]) suivis des radicaux hydroperoxyde (HO₂[•]) et du peroxyde d'hydrogène [1]. Par conséquent, le taux de dégradation sonophotocatalytique des colorants atteint son maximum.

Les étapes de la dégradation sonophotocatalytique sont représentées par les réactions suivantes [154,132,257]:



Plusieurs auteurs ont pu confirmer y avoir un effet synergique entre les ultrasons et les irradiations UV en présence de semi-conducteur, par détermination de la

constante de vitesse. Celle du procédé sonophotocatalytique est supérieure à la somme des constantes de vitesse des procédés individuels (photocatalyse et sonocatalyse).

Donc, l'effet synergique peut être déterminé en termes de constantes de vitesse du premier ordre suivant l'équation (5.9) [254,258]:

$$\text{Synergie} = \frac{k_{\text{sonophotocatalyse}} - (k_{\text{sonocatalyse}} + k_{\text{photocatalyse}})}{k_{\text{sonophotocatalyse}}} \quad (4.9)$$

$$\text{Synergie} = \frac{k_{(US+UV+Mt-TiO_2)} - (k_{(US+Mt-TiO_2)} + k_{(UV+Mt-TiO_2)})}{k_{(US+UV+Mt-TiO_2)}} \quad (4.10)$$

Où d'après l'équation (5.11) ci-dessous [224]:

$$\text{Synergie \%} = \frac{k_{\text{sonophotocatalyse}} - (k_{\text{sonocatalyse}} + k_{\text{photocatalyse}})}{k_{\text{sonophotocatalyse}}} \times 100 \quad (4.11)$$

$$\text{Synergie \%} = \frac{k_{(US+UV+Mt-TiO_2)} - (k_{(US+Mt-TiO_2)} + k_{(UV+Mt-TiO_2)})}{k_{(US+UV+Mt-TiO_2)}} \times 100 \quad (4.12)$$

k: étant la constante de vitesse de dégradation des colorants pour différents procédés; US: les ultrasons, UV: les rayons ultraviolet et Mt-TiO₂: le photocatalyseur.

Nous avons donc tracé l'évolution des constantes de dégradation de pseudo premier ordre des colorants, déterminées à partir de la figure 4.13 et calculées d'après la loi de vitesse:

$$V = -\frac{d[\text{Colorant}]}{dt} = k_{\text{app}} \cdot [\text{Colorant}] \quad (4.13)$$

$$-\frac{d[\text{Colorant}]}{[\text{Colorant}]} = k_{\text{app}} \cdot dt \quad (4.14)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{\text{app}} \cdot t \quad (4.15)$$

Où:

V: Vitesse de dégradation du colorant;

C₀: Concentration du colorant au temps t = 0 (Après l'équilibre d'adsorption);

C: Concentration du colorant au temps t;

k: Constante de vitesse de la réaction de dégradation.

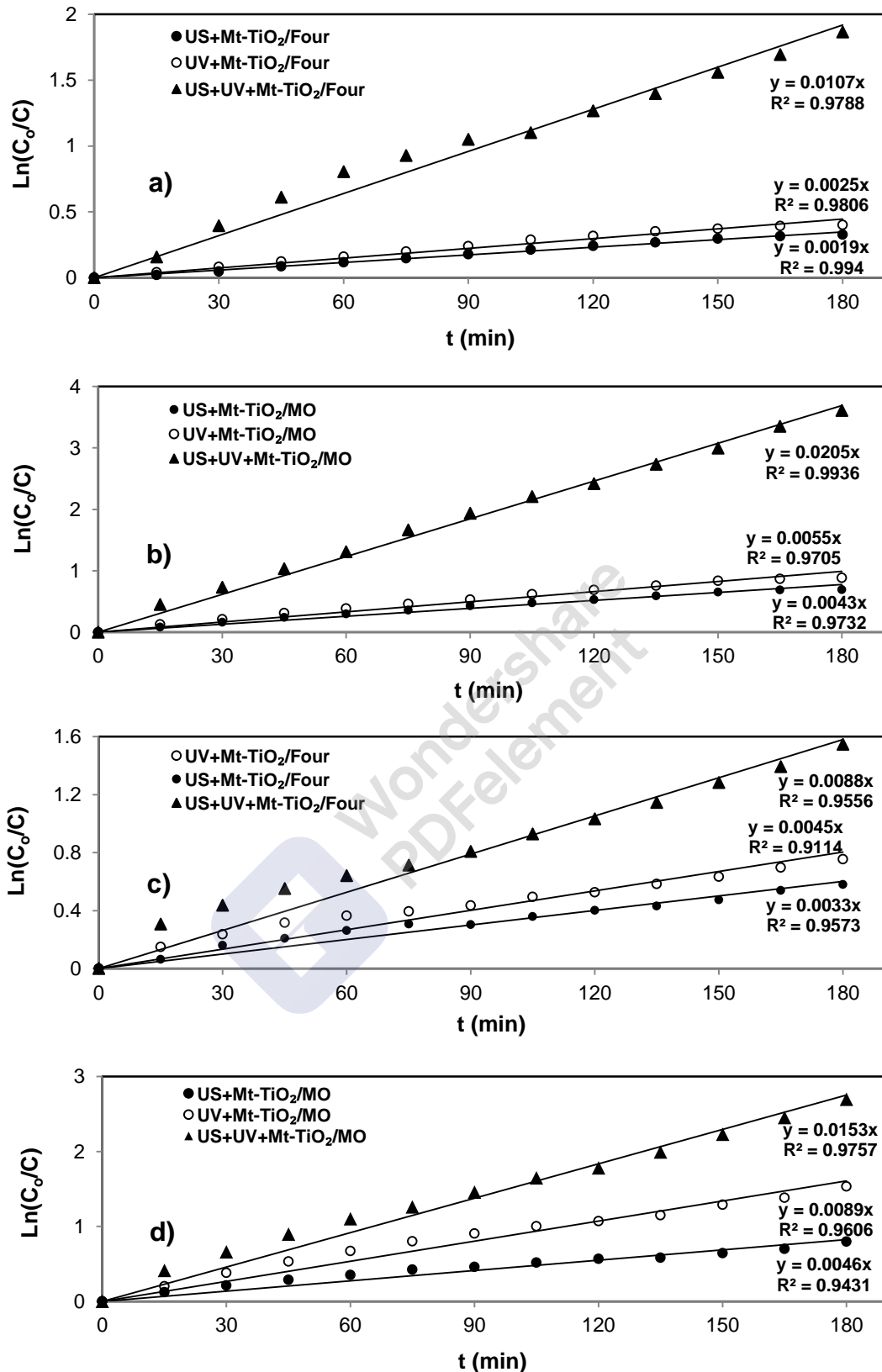


Figure 4.13: $\text{Ln}(C_0/C)$ en fonction du temps de la dégradation photocatalytique (UV), sonocatalytique (US), sonophotocatalytique (US + UV) de DY106 (a, b), DV1 (c, d) en présence de $\text{Mt-TiO}_2/\text{Four}$ et de $\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}$ respectivement: $[\text{Mt-TiO}_2] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

Les valeurs des constantes de dégradation et de l'effet synergie en présence des deux photocatalyseurs Mt-TiO₂/Four et Mt-TiO₂/MO sont regroupées dans le tableau ci-dessous:

Tableau 4.3: Constantes de vitesse de dégradation et effet synergie des colorants en présence des deux photocatalyseurs.

Colorant	Photo-catalyseur	k _{US} (min ⁻¹)	k _{UV} (min ⁻¹)	k _(US+UV) (min ⁻¹)	k _{US} + k _{UV} (min ⁻¹)	Synergie %
DY106	Mt-TiO ₂ /Four	0,001	0,002	0,010	0,003	70
	Mt-TiO ₂ /MO	0,004	0,005	0,020	0,009	55
DV1	Mt-TiO ₂ /Four	0,003	0,004	0,008	0,007	12,5
	Mt-TiO ₂ /MO	0,004	0,008	0,015	0,012	20

Nous pouvons conclure d'après les résultats obtenus, qu'il existe une synergie entre la photocatalyse et la sonolyse étant donné que la valeur de $k_{(US+UV+Mt-TiO_2)}$ est supérieure à celle de $(k_{(UV+Mt-TiO_2)} + k_{(US+Mt-TiO_2)})$.

Compte tenu de la meilleure activité du Mt-TiO₂/MO et les résultats obtenus avec lors de la dégradation, le choix est porté sur celui-ci pour l'appliquer dans la suite de nos expériences.

4.5. Effet de quelques paramètres sur la dégradation sonophotocatalytique des colorants

Le suivi de la dégradation sonophotocatalytique des deux colorants a été mené à pH = 6,3 pour une concentration en polluant de 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C et une charge en Mt-TiO₂/MO égale à 1 g.L⁻¹ (Figure 4.14), ainsi que l'étude de l'effet de plusieurs paramètres misent en vigueur.

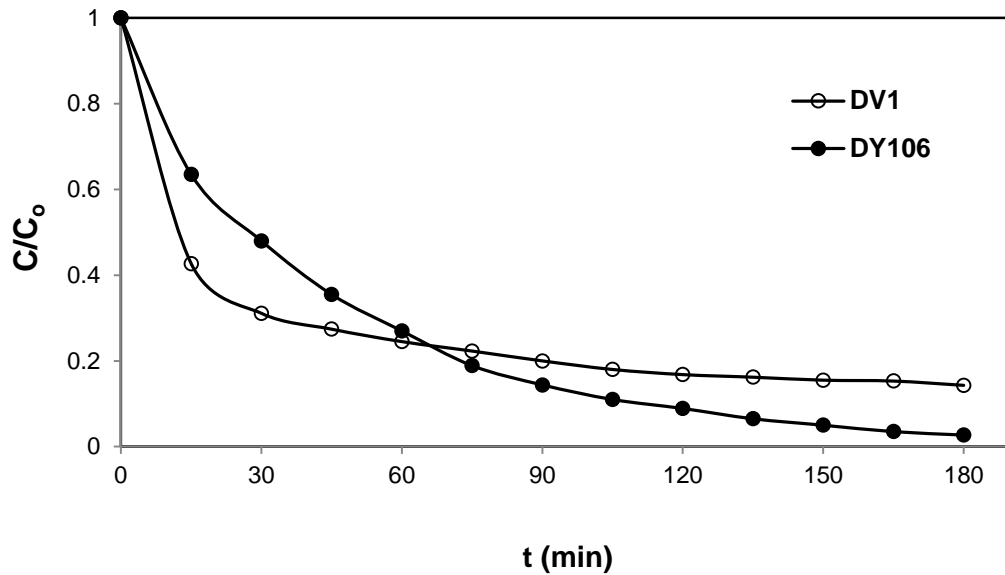


Figure 4.14: Dégradation sonophotocatalytique du DY106 et DV1.
[Mt-TiO₂/MO] = 1 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3.

4.5.1. Effet de la concentration initiale en TiO₂-Mt/MO

Les solutions colorées de DY106 et DV1 ont été mises en contact avec Mt-TiO₂/MO de concentration variant de 0,5 à 2 g.L⁻¹, à température ambiante et à pH de la solution. Les résultats sont présentés sur la figure 4.15.

Ces courbes montrent que la dégradation sonophotocatalytique des deux colorants augmente avec l'augmentation de la concentration en Mt-TiO₂/MO. En effet une faible concentration en photocatalyseur ne produit pas suffisamment d'entité oxydante (OH[•]) responsable de la dégradation, tandis qu'une augmentation de celle-ci va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du photocatalyseur, qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une meilleure dégradation des colorants, confirmé par Khan et al. [3], d'où l'augmentation de l'efficacité de la dégradation est due également à une augmentation de l'activité de cavitation générée dans le système sonocatalytique, ce qui conduit à la production de plus en plus de radicaux hydroxyles (OH[•]).

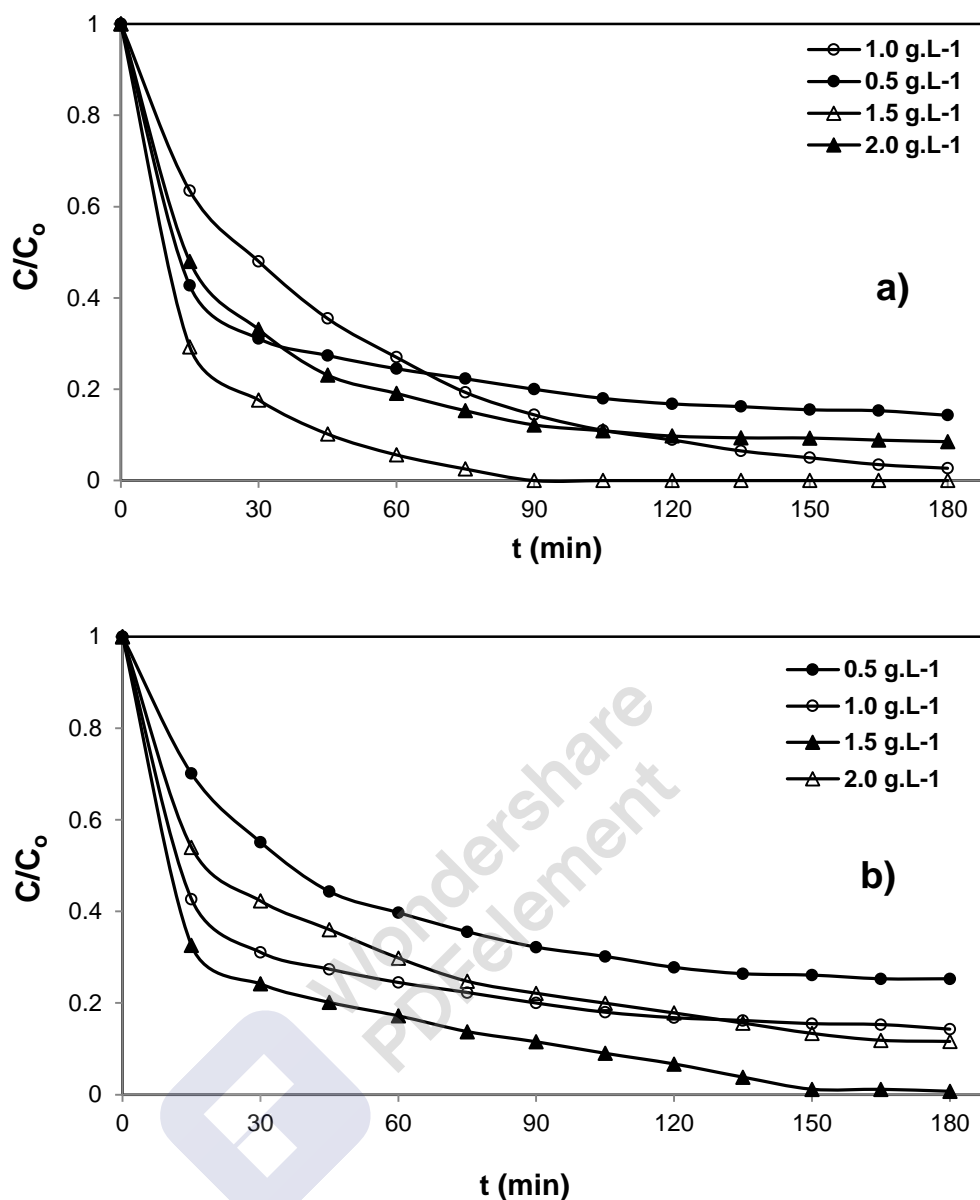


Figure 4.15: Effet de la concentration initiale du photocatalyseur sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3.

En revanche, les semi-conducteurs ont une concentration optimale pour la dégradation, au-delà de la quelle l'efficacité diminuera, certifier par plusieurs travaux; dont Tabasideh et al. [259], qui ont signalés que l'application d'une concentration plus élevée de nanoparticules réduirait la pénétration de la lumière dans le milieu. Alors que Kavitha et Palanisamy [258] ont approuvés que l'atteinte d'une valeur limite et une diminution supplémentaire de la vitesse de réaction avec l'augmentation de la quantité de semi-conducteurs est due à l'agrégation de ces

particules à des concentrations élevées provoquant une diminution du nombre de sites actifs et une augmentation de l'opacité et diffusion de la lumière entraînant une diminution du passage de l'irradiation à travers la solution a dégradée.

4.5.2. Effet de la concentration du polluant

L'activité sonophotocatalytique des colorants a été évaluée avec différentes concentrations initiales (20, 50 et 80 mg.L⁻¹), en maintenant constante la concentration de Mt-TiO₂/MO = 1 g.L⁻¹ et pH de la solution égale à 6,3. D'après la figure 4.16, on peut remarquer qu'à une concentration initiale de colorant de 20 mg.L⁻¹, une dégradation complète s'est produite après 90 et 120 min, respectivement pour le DY106 et le DV1. En revanche, à 80 mg.L⁻¹, le pourcentage de dégradation atteint la valeur de 72% et 60% respectivement pour le DY106 et le DV1 après 3 heures.

L'efficacité de la dégradation pourrait être diminuée pour plusieurs raisons:

- à des concentrations élevées, la formation d'intermédiaires réactionnels augmente, de sorte que la compétition commence entre les intermédiaires et les molécules de colorants pour l'occupation de sites actifs à la surface des semi-conducteurs;
- les radicaux hydroxyles réagissent à la fois avec les molécules de colorants et les intermédiaires de la réaction, de sorte que l'efficacité de la sonophotodégradation diminue parce que lors de ce processus, la concentration des radicaux hydroxyles atteint une valeur stable;
- à des concentrations élevées, la solution devient intensément colorée et moins de photons atteignent la surface des semi-conducteurs, réduisant la contribution photocatalytique [13].

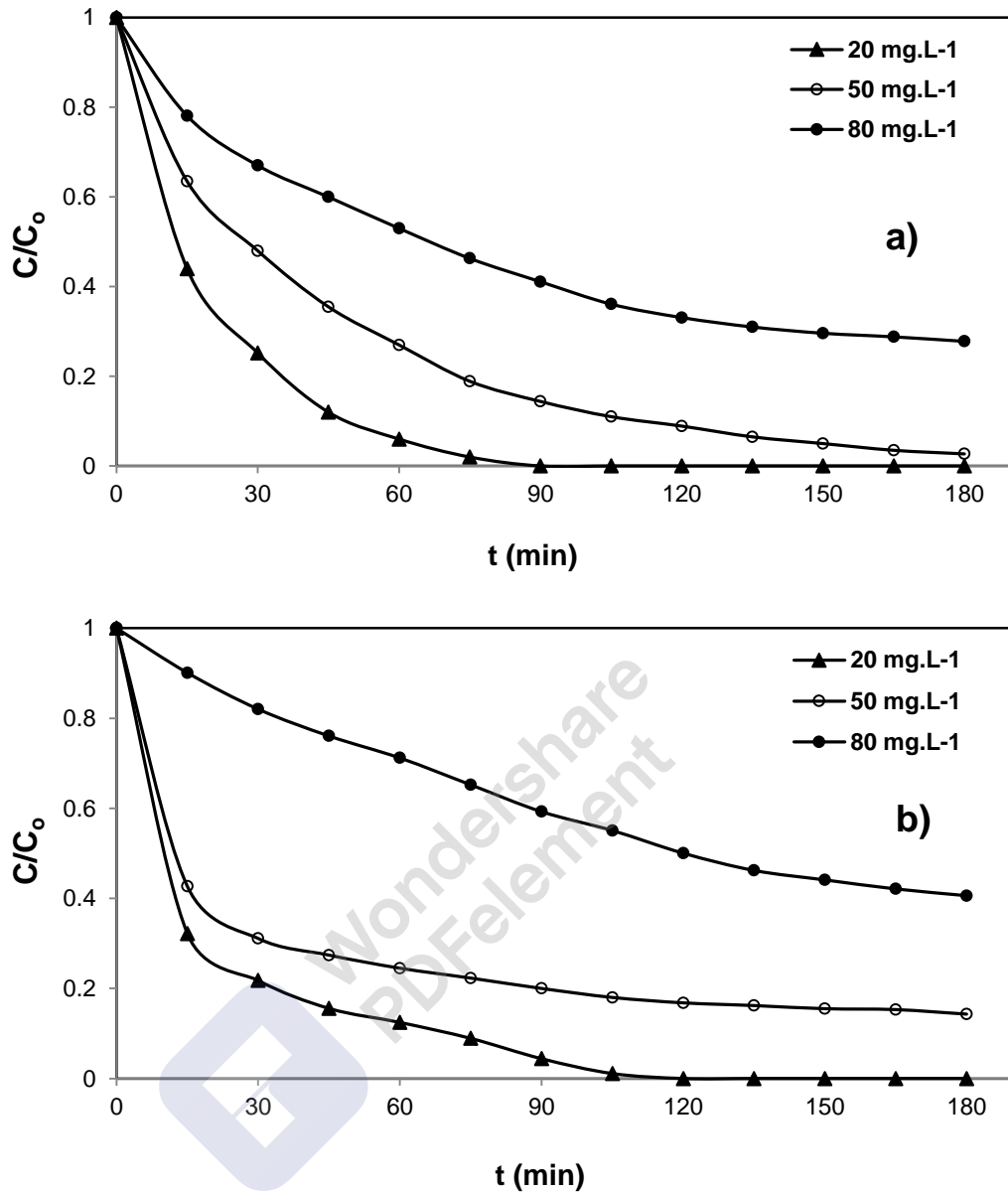


Figure 4.16: Effet de la concentration du polluant sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. $[Mt-TiO_2/MO] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

Khan et al. [3] ont démontrés que la réaction sonophotocatalyse dépend de la quantité de colorant qui montre les phénomènes d'interface solution-semi-conducteur. Alors, au-dessus de 50 mg, l'efficacité d'élimination du colorant a diminué en raison d'une augmentation de l'opacité dans la solution de colorant qui entraîne une pénétration moindre de la lumière pour activer les catalyseurs.

Tandis que Tabasideh et al. [259] ont attestés que la raison possible de la réduction de la dégradation du colorant pourrait être attribuée au fait que lorsque la concentration initiale est augmentée, davantage de concentration de molécules réactives sont adsorbées à la surface des nanoparticules, donc tous les sites de surface pour l'adsorption des ions hydroxyles sont bloqués et la disponibilité des sites pour la nouvelle génération de radicaux hydroxyles est très faible. Par conséquent, l'efficacité de la dégradation a diminuée.

4.5.3. Effet du pH de la solution

Le pH joue un rôle important dans la dégradation sonophotocatalytique des colorants. Il a été ajusté par addition de HCl 0,1N ou de NaOH 0,1N. L'effet des trois pH (4, 6,3 et 10) est illustré par la figure 4.17, représentant l'évolution du C/C_0 en fonction du temps, révélant une meilleure performance de la dégradation sonophotocatalytique obtenue en milieu acide (pH = 4).

L'influence du pH sur le taux d'élimination est pratiquement liée au pH_{PZC} du photocatalyseur. Par conséquent, le meilleur taux de dégradation se situe dans la région située juste au-dessus du pH_{PZC} , mais empêche également l'interférence des formes des colorants avec les anions hydroxydes du milieu basique.

Le taux de dégradation atteint le maximum (100%) pendant 3 heures de réaction, en milieu acide, résultant de l'attraction électrostatique du photocatalyseur chargé positivement et du colorant ionisé, suivis du pH de la solution, puis d'une diminution de ce taux à pH = 10; à ce pH, les molécules du colorant anionique s'éloignent de la surface du photocatalyseur chargée positivement [258]. Mt-TiO₂/MO a un pH_{pzc} égal à 5,2 (pH < 5,2); Mahmoodi et Arami [260] ont confirmé que, lorsque le pH de la solution polluée est inférieur à pH_{pzc} , sa surface se charge positivement dans un milieu acide, ce qui entraîne une attraction électrostatique entre la surface du photocatalyseur et les colorants anioniques, chargée positivement; alors que le pH du milieu réactionnel augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente, créant ainsi une répulsion électrostatique.

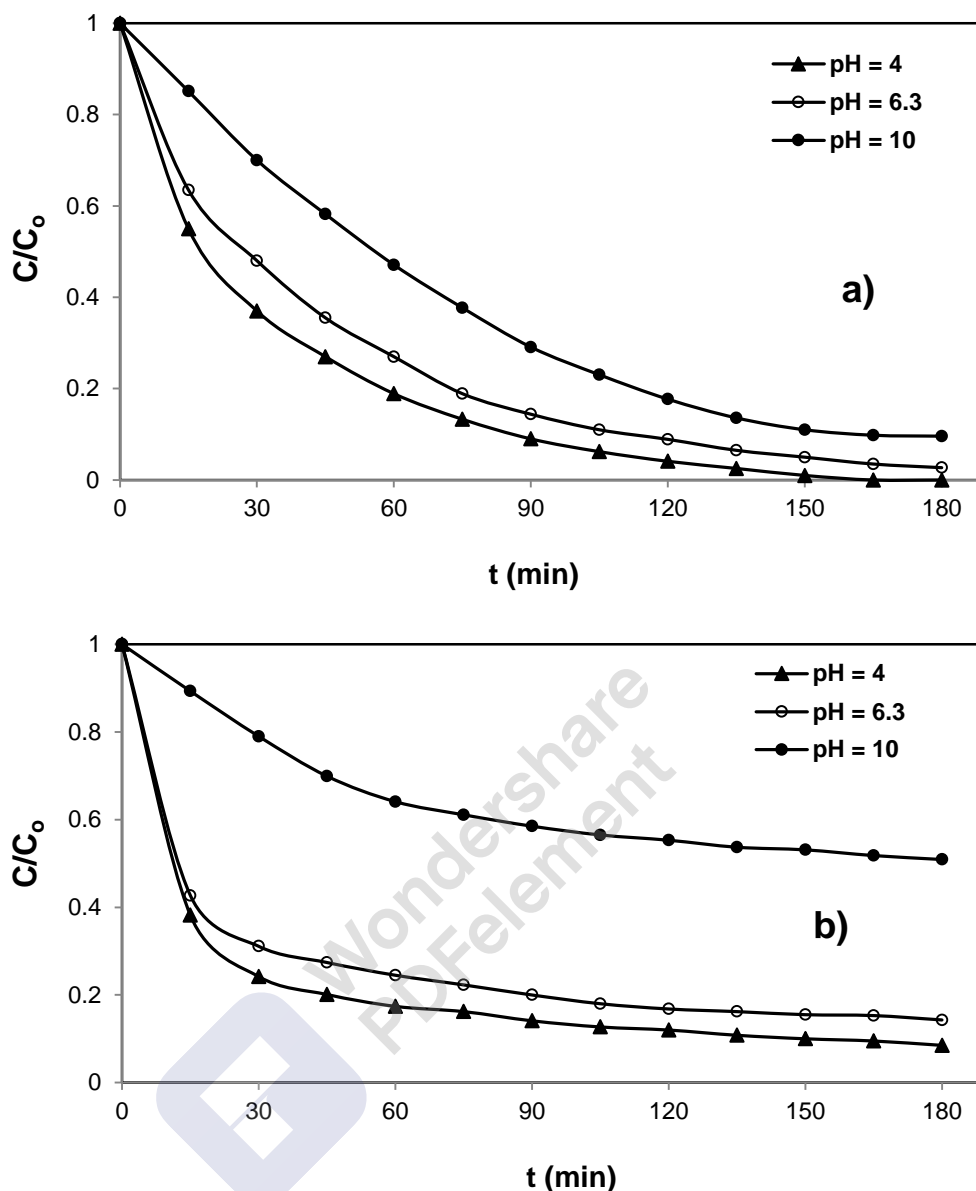


Figure 4.17: Effet du pH de la solution sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. $[Mt-TiO_2/MO] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dans la sonophotocatalyse, les radicaux OH^\bullet sont à un taux élevé comparés aux processus photocatalytiques ou sonocatalytiques. Au pH bas (pH acide), les molécules de colorant sont à l'interface des bulles, avec des concentrations plus élevées en OH^\bullet , capables ainsi de pénétrer les bulles de cavitation, puisqu'elles sont essentiellement sous leur forme neutre [15].

De plus, Dinesh et al. [261] ont rapportés que, l'effet du pH peut être lié à la protonation ou à la déprotonation du colorant par lequel ses caractéristiques

d'adsorption et son activité redox sont modifiées. À un pH plus élevé, le trou positif forme les principales espèces d'oxydation qui, en réagissant avec les ions hydroxyde, finissent par former des radicaux O^{\bullet} . Cependant, avec un pH plus bas, les radicaux OH^{\bullet} sont plus faciles à générer en oxydant plus d'ions hydroxyde. Dans ce cas, notre colorant DV1 est concerné.

Le taux de dégradation sonophotocatalytique de DY106 et de DV1 en fonction du pH de la solution colorée est représenté par la figure 4.18.

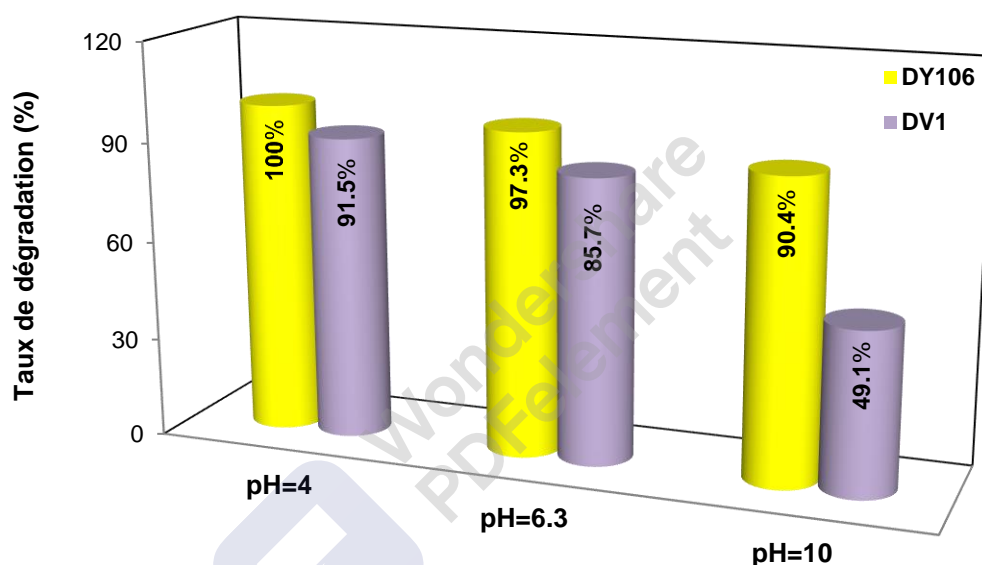


Figure 4.18: Taux de dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1 en fonction du pH de la solution colorée. $[Mt-TiO_2/MO] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[Colorant] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3\text{h}$.

4.5.4. Effet de l'ajout de sels

La présence de sels joue un rôle majeur dans l'efficacité du traitement des eaux usées industrielles, qui constituent souvent un mélange hétérogène de polluants, de solvants organiques et de matières organiques dissoutes, pouvant affectés la cinétique de dégradation sonophotocatalytique. D'autre part, l'industrie textile génère également des effluents caractérisés par une forte concentration en

sels, principalement le chlorure de sodium ($5,5 \text{ g.L}^{-1}$), nécessaire à la fixation de la teinture, des sels inorganiques comme les sulfates, les nitrates, les carbonates, les phosphates et des différents composants organiques tels que les détergents, les dispersants et les agents de fixation.

Pour tester l'effet des sels (monovalents et divalents) sur la dégradation sonophotocatalytique des colorants, des solutions de 1/10, 1/5 et 1/2 de la concentration initiale de colorant (50 mg.L^{-1}) en NaCl et CuSO_4 , à pH de la solution ont été misent en contact avec Mt-TiO₂/MO à 1 g.L^{-1} .

4.5.4.1. Effet de l'ajout de NaCl

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.19 ci-après.

D'après les résultats, il existe un effet inhibiteur par les ions Cl^- sur la réaction de dégradation du colorant DY106. L'augmentation de la concentration en chlorures engendre une augmentation de cet effet inhibiteur; alors que le cas est inverse pour le colorant DV1.

La présence du chlore mène à des risques de création de nouvelles molécules toxiques comme les trihalométhanes, de produits de dégradation indésirables ou de synergies toxiques du chlore avec des molécules toxiques ou «précurseurs» déjà présentent en solution [262].

Cet effet inhibiteur a été provoqué par l'occupation de l'anion Cl^- des sites superficiels actifs du photocatalyseur par adsorption à sa surface [176].

Donc, l'inhibition de la réaction de dégradation par les ions chlorures est due à un blocage des sites actifs du photocatalyseur et/ou leur compétition avec le polluant à réagir avec les radicaux générés. En fait, il a été rapporté que les ions chlorures agissent comme des piègeurs de radicaux libres et ne sont pas facilement oxydables [263–265].

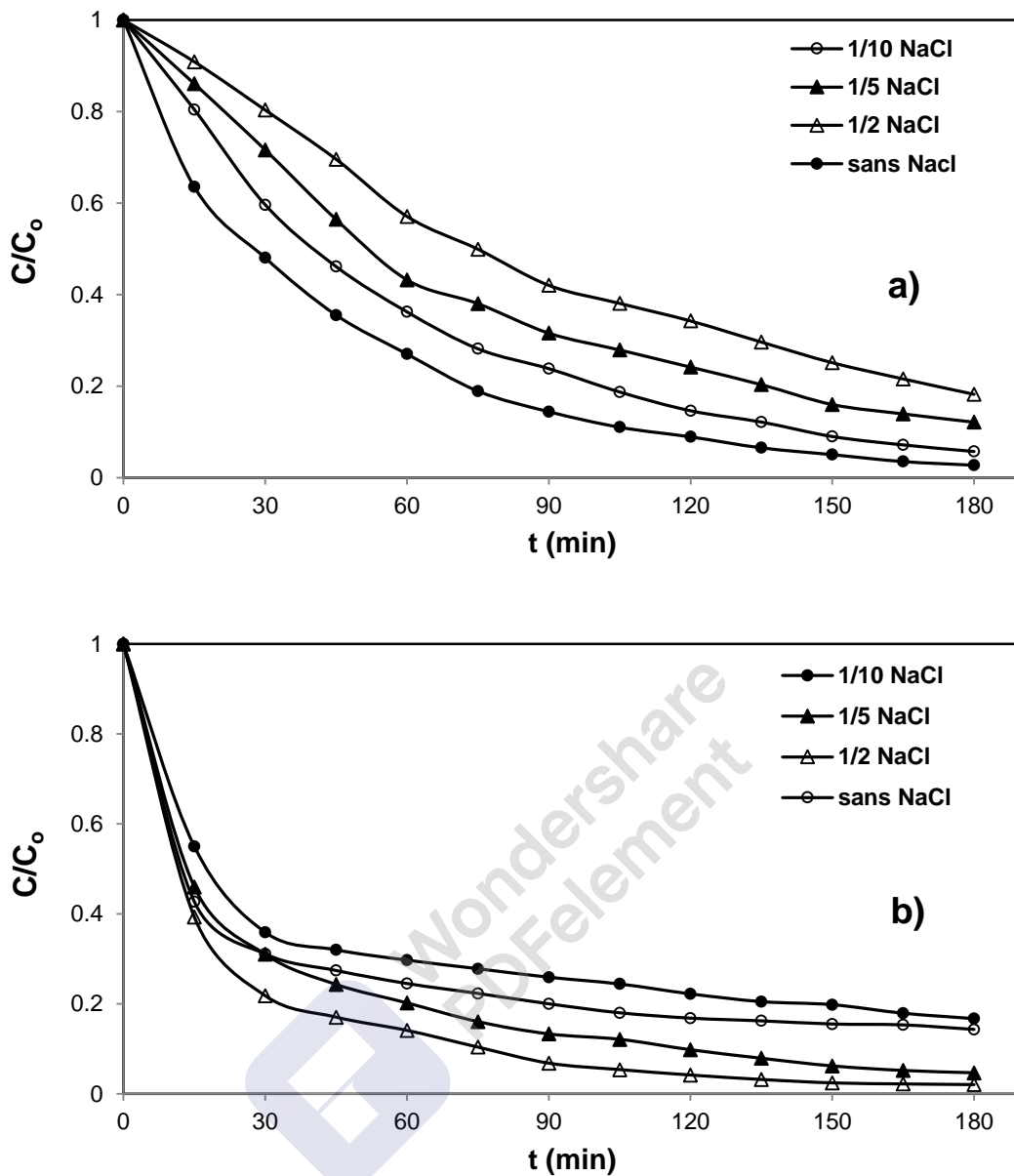


Figure 4.19: Effet de NaCl sur la dégradation sonophotocatalytique du a) DY106,

b) DV1. $[Mt-TiO_2/MO] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[Colorant] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

D'après Malato et al. [266], une augmentation de la force ionique favorise dans le cas d'un photocatalyseur en suspension l'agrégation des particules de TiO_2 , diminuant ainsi la surface accessible aux colorants et donc la capacité d'adsorption du photocatalyseur.

Chen et Smirniotis, de leur part [267] ont constaté qu'un sel à haute concentration pouvait inhiber considérablement l'oxydation du polluant à partir de la sonolyse, la photocatalyse et la sonophotocatalyse, et la différence entre l'efficacité d'élimination en présence de sel et en l'absence de sel était la plus élevée en sonophotocatalyse.

D'un autre côté, avec l'augmentation de la concentration de NaCl, l'adsorption des ions Cl^- atteint l'équilibre, donc le surplus des ions Cl^- libres vont améliorer le transfert de charge dans le réacteur, conduisant à une augmentation des effets de capture d'électrons photogénérées sous irradiation.

L'effet inhibiteur de Cl^- est résumé par les réactions suivantes [268–270]:



Concernant le colorant DV1, il est bien claire l'effet bénéfique de l'ajout de NaCl sur la dégradation de ce dernier, démontré par la figure 4.19b.

D'après l'étude de Laid [271], elle a constatée que l'augmentation de la concentration en ions Cl^- augmente de manière significative la quantité adsorbée et la constante de vitesse de décoloration du colorant.

Les radicaux chlorures Cl^\bullet formés, responsables de cette augmentation apparente de dégradation sont illustrés par les équations (4.16) et (4.22):



D'autres travaux [272–274], rapportent que la présence de NaCl et avec l'augmentation de sa concentration entraîne les molécules du colorant vers l'interface bulle-masse. L'amélioration par la présence de NaCl peut être attribuée à l'augmentation du partage des espèces polluantes lors de l'implosion par

cavitation. La présence de sels peut réduire la solubilité organique, l'hydrophilie, la pression de vapeur et augmente la tension superficielle. Tous ces facteurs contribuent à l'effondrement des bulles plus violemment, provoquant une forte dégradation de solutions colorées.

Wu [275] a suggéré les explications suivantes: les ultrasons agissent comme un désagrégateur par micro-flux et provoque un effondrement des microbulles, ce qui a induit un nettoyage de surface des particules; puis la présence d'une interface liquide-solide supplémentaire dans la masse liquide favorise la cavitation, et un transfert de masse accéléré par les ultrasons se produit entre la phase de solution et la surface du photocatalyseur.

Il a affirmé aussi, que le Cl^- dissocié a été adsorbé sur les surfaces du photocatalyseur et que l'atome de Chlore a été incorporé dans les intermédiaires.

Chakma et Moholkar [276] ont proposés de leur part deux mécanismes:

- Le premier est l'augmentation de la force ionique du milieu. Ce phénomène augmente les interactions hydrophobes répulsives, les molécules sont «poussées» vers l'interface de la bulle, qui a également un caractère hydrophobe. Il entraîne aussi une concentration accrue des molécules de colorant à l'interface de la bulle, ce qui augmente la probabilité d'interaction radical-molécule de colorant entraînant une décoloration / dégradation plus rapide et plus importante.
- Dans le deuxième mécanisme, la dissociation du sel peut générer des ions, qui peuvent réagir avec les radicaux OH^\bullet et HO_2^\bullet pour former d'autres espèces radicalaires qui peuvent également contribuer à la décoloration / dégradation du colorant.

Diverses réactions (4.17, 4.19, 4.20) ont été rapportées [277,278], pouvant survenir entre les radicaux OH^\bullet et les ions Cl^- .

4.5.4.2. Effet de l'ajout de CuSO_4

Les résultats obtenus sont représentés par la figure 4.20 ci-dessous:

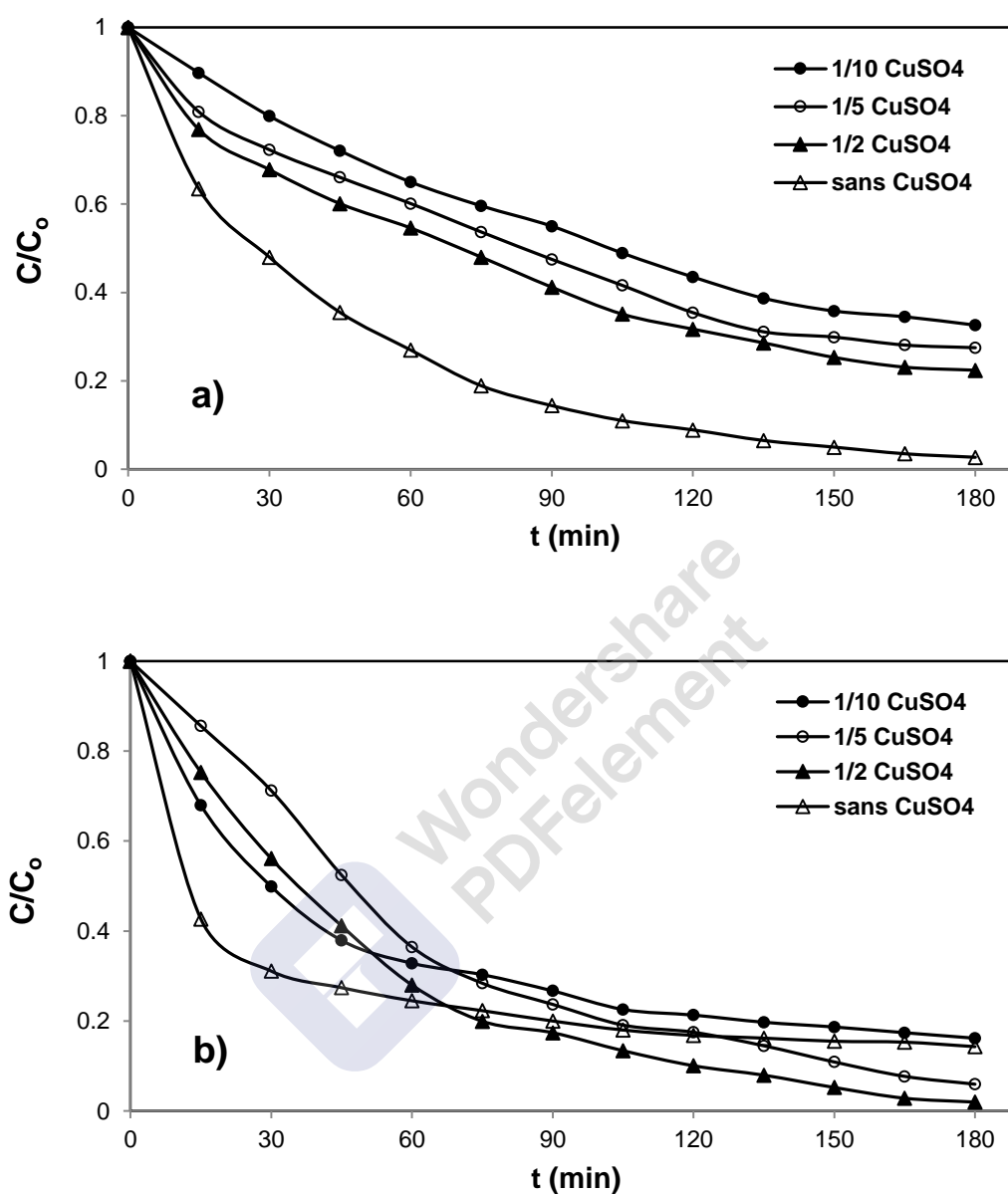


Figure 4.20: Effet de CuSO_4 sur la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106,

b) DV1. $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

L'ajout de CuSO_4 a un effet bénéfique sur la dégradation sonophotocatalytique du DV1.

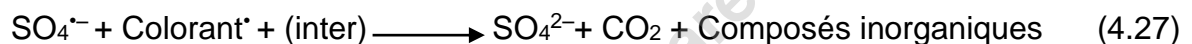
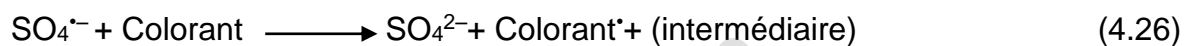
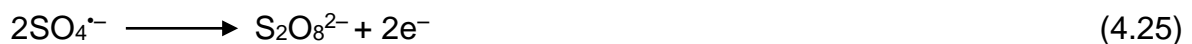
Il a été démontré que l'augmentation du taux de dégradation due à l'utilisation de CuSO_4 peut être attribuée à la division du sel ajouté en ion cuivre (Cu^{2+}) et ion

sulfate (SO_4^{2-}) en présence d'irradiations, qui donnent des mécanismes d'oxydation supplémentaires.

Bhaskar et al. [279] ont indiqués également, que les ions sulfate étant un oxydant qui entraînent une dégradation accrue du colorant.

Le sulfate de cuivre peut également subir une dissociation en présence d'irradiations générant des oxydants supplémentaires qui améliorent la dégradation globale.

Les réactions sont représentées comme suit [279,280]:



Dans le cas du colorant DY106, son taux de dégradation a diminué de 97,3%, 77,6%, 74,3% à 67,4% respectivement de 1/1, 1/5, 1/2 à 1/10 de la concentration initiale du colorant en CuSO_4 .

La figure 4.20a montre que l'addition de CuSO_4 à la solution de colorant conduit à une diminution de l'efficacité d'élimination de ce dernier.

Les ions sulfate ont montré donc l'effet inhibiteur sur la dégradation du DY106. Cela pourrait être lié au fait que les anions radicalaires sulfatés générés ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) sont également des oxydants puissants qui peuvent quelque peu dégrader les molécules de colorant: $\text{SO}_4^{2-} + \text{OH}^\bullet \longrightarrow \text{SO}_4^{\bullet-} + \text{OH}^-$ [281] (4.28)

D'autre part, le travail de recherche de Rauf et Ashraf [270] ont en outre précisés, que la présence d'ions sulfate en solution provoque également une diminution du taux de dégradation car ces ions peuvent réagir avec les radicaux OH^\bullet en solution et entraîner leur épuisement comme démontré dans l'équation (4.28).

Muruganandham et Swaminathan [282] ont rapportés de leur part, que l'anion radicalaire sulfate peut réagir avec un électron photogénéré et avec une molécule d'eau produisant un radical hydroxyle (Equations (4.29) et (4.30)).



4.5.5. Effet du mélange des deux colorants

Les eaux usées rejetées par l'industrie textile comportent un mélange de colorants de différentes familles, ainsi que des aditifs, sels, ...etc.

Plusieurs travaux et études ont été faits, dans le but de dégrader les mélanges de colorants, seulement sont rares et limités [283].

Vu le choix fait des deux colorants azoïque et anthraquinonique (DY106 et DV1 respectivement), les plus utilisés en industrie textile, dans ce travail, nous avons étudié la dégradation sonophotocatalytique du mélange avec 50% de proportion massique pour chaque colorant, dont la couleur résultante est marron et la longueur d'onde maximale d'absorption dans le domaine du visible est de 412 nm, représenté dans l'Appendice B.1c, alors que la courbe d'étalonnage du mélange figure dans l'appendice B.

La dégradation sonophotocatalytique du mélange a provoquée une diminution graduelle de l'absorbance dans la partie visible du spectre, qui est confirmé par la disparition progressive de la couleur en fonction du temps de traitement, et exprimé par le taux de dégradation atteignant les 56% au bout de 3 heures de réaction d'après la figure 4.21.

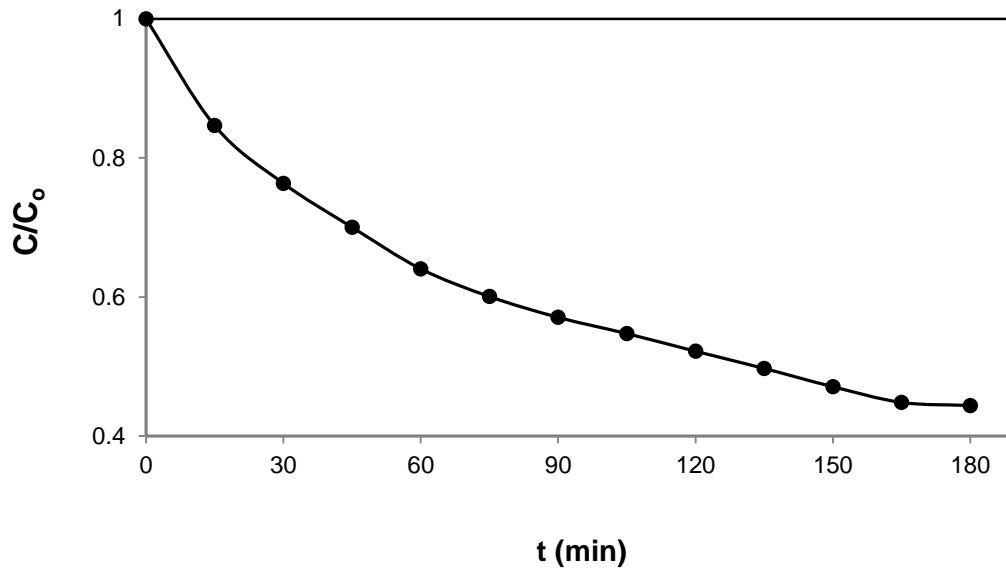


Figure 4.21: Dégradation sonophotocatalytique du mélange DY106 et DV1 (50% massique). $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

Les spectres d'absorptions obtenus à différents temps de dégradation sonophotocatalytique du mélange sont présentés par la figure 4.22.

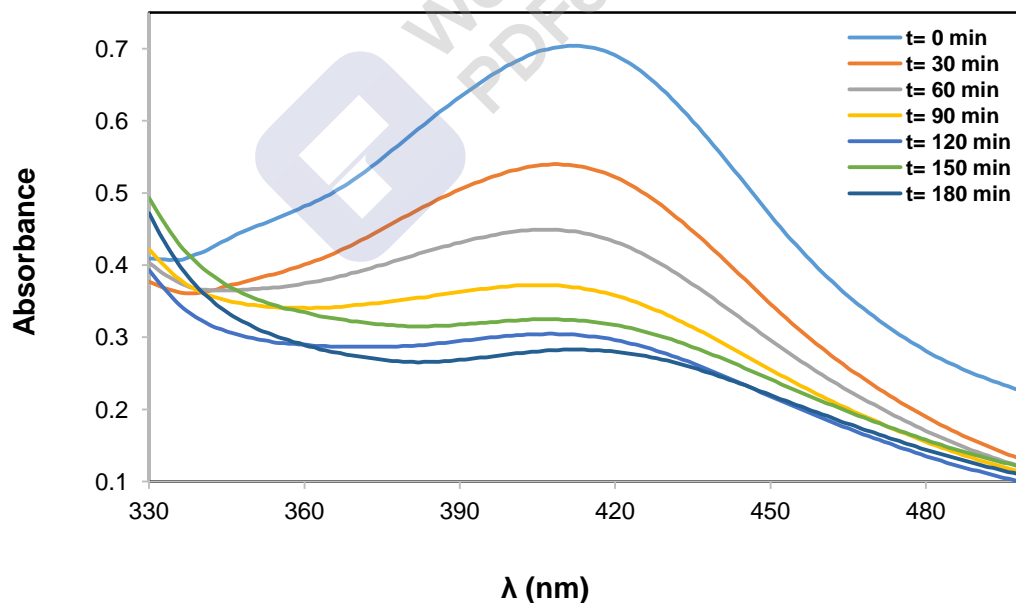


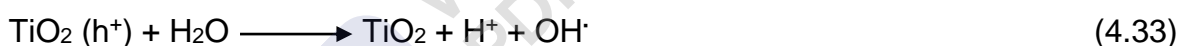
Figure 4.22: Spectre d'absorption du mélange de colorants à différents temps de dégradation sonophotocatalytique. $[\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

4.6. Etude comparative avec le dioxyde de titane commercial (TiO₂ Degussa P25)

À des fins de comparaison, le comportement de TiO₂ Degussa P25 (0,5 g.L⁻¹) a également été étudié comme référence dans les mêmes conditions de dégradation qu'avec Mt-TiO₂.

Le taux de dégradation sonophotocatalytique des deux colorants a atteint le maximum, suivi par les processus photocatalytique et sonocatalytique respectivement (Figure 4.23). L'utilisation des ultrasons crée des conditions de turbulence accrue dans le liquide, diminuant ainsi la limitation du transfert de masse et augmentant la surface disponible en raison de la fragmentation et de la désagglomération du photocatalyseur.

Ainsi, en combinant ces deux modes d'irradiations (US + UV), plus de radicaux hydroxyles sont générés [284] et seront disponibles pour la réaction, améliore ainsi la vitesse de la réaction [285], selon les réactions suivantes [286–289]:



Il a été suggéré par Tangestaninejad et al. [290], que l'interaction électrique entre les bulles et les particules de TiO₂ a un rôle important sur l'effet synergie. Selon la théorie du champ électrique, la fragmentation des microbulles induite par les ultrasons s'accompagne de la formation de lieux de forte densité de charges négatifs, qui peuvent produire des champs électriques intenses lorsque ces bulles se rapprochent des particules de TiO₂ chargées localement. Les forts champs électriques produits de cette manière peuvent induire des décharges locales qui peuvent favoriser de nombreux processus chimiques et physiques qui peuvent augmenter la vitesse de réaction de la dégradation des colorants à la surface des particules de TiO₂.

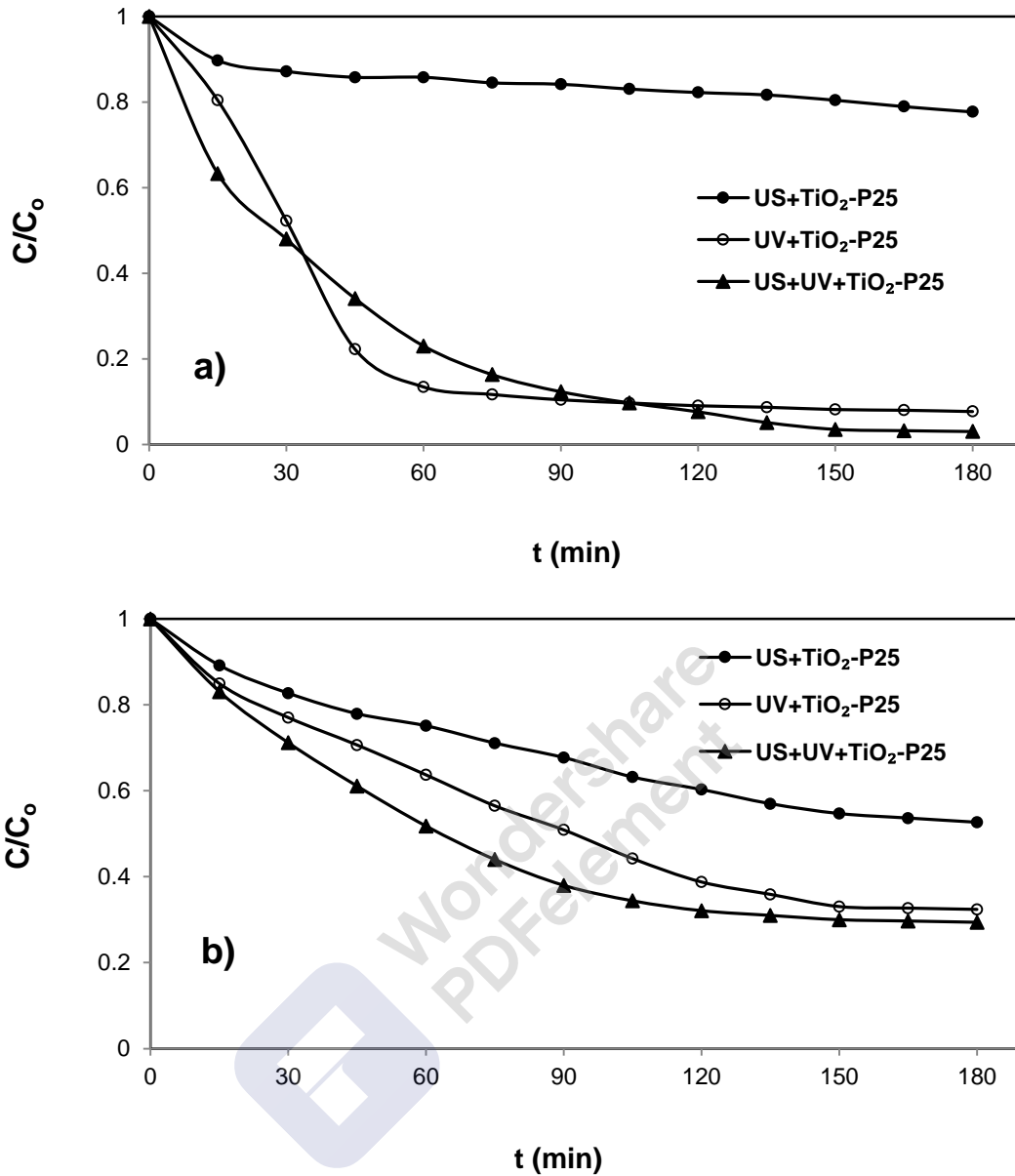
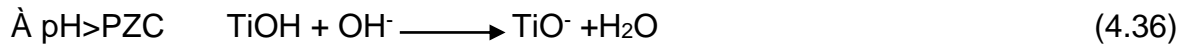
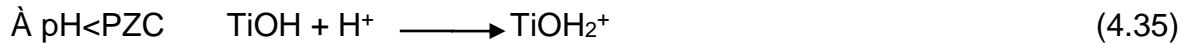


Figure 4.23: Dégradation photocatalytique, sonocatalytique et sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. [TiO₂ Degussa P25] = 0,5 g.L⁻¹, [Colorant] = 50 mg.L⁻¹, T = 19 ± 1 °C, pH = 6,3.

Précisons ici, que les résultats de la dégradation photocatalytique sont plus proches de ceux de la dégradation sonophotocatalytique, dues en réalité à l'efficacité des rayonnements UV et son accord avec le TiO₂ Degussa P25 par rapport aux ultrasons.

L'état d'ionisation de la surface du photocatalyseur peut être protoné et déprotoné dans des conditions acides et alcalines, respectivement, comme indiqué dans les réactions suivantes [268]:



Notons que le $\text{TiO}_2\text{-Mt/MO}$ a un pH_{pzc} égal à 5,2, valeur proche de celle du TiO_2 commercial (5,3), de sorte que leur comportement est toutefois similaire.

Le taux de dégradation atteint 97% avec $\text{TiO}_2\text{-Mt/MO}$ et TiO_2 Degussa P25 pour le DY106, 86% et 70% pour le DV1 avec $\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}$ et $\text{TiO}_2\text{-P25}$ respectivement, après 3 heures de réaction; les résultats obtenus confirment donc l'efficacité et la bonne activité de $\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}$.

4.7. Réutilisation du photocatalyseur

Dans le but de tester ou évaluer l'efficacité et la stabilité du photocatalyseur, deux cycles de réutilisation successifs ou de recyclage de ce dernier ont été mis en évidence pour la dégradation sonophotocatalytique des deux colorants, comme montré sur la figure 4.24. $\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}$ a été lavé à l'eau distillée puis séché dans l'étuve à 50°C après chaque utilisation.

Nous avons remarqués, que le taux de dégradation est pratiquement identique après les deux réutilisations (deux recyclages) du photocatalyseur dans le cas des deux colorants.

Par conséquent, $\text{Mt-TiO}_2/\text{MO}$ est un bon photocatalyseur, vu son activité photocatalytique pratiquement inchangée après trois cycles de réaction sonophotocatalytique.

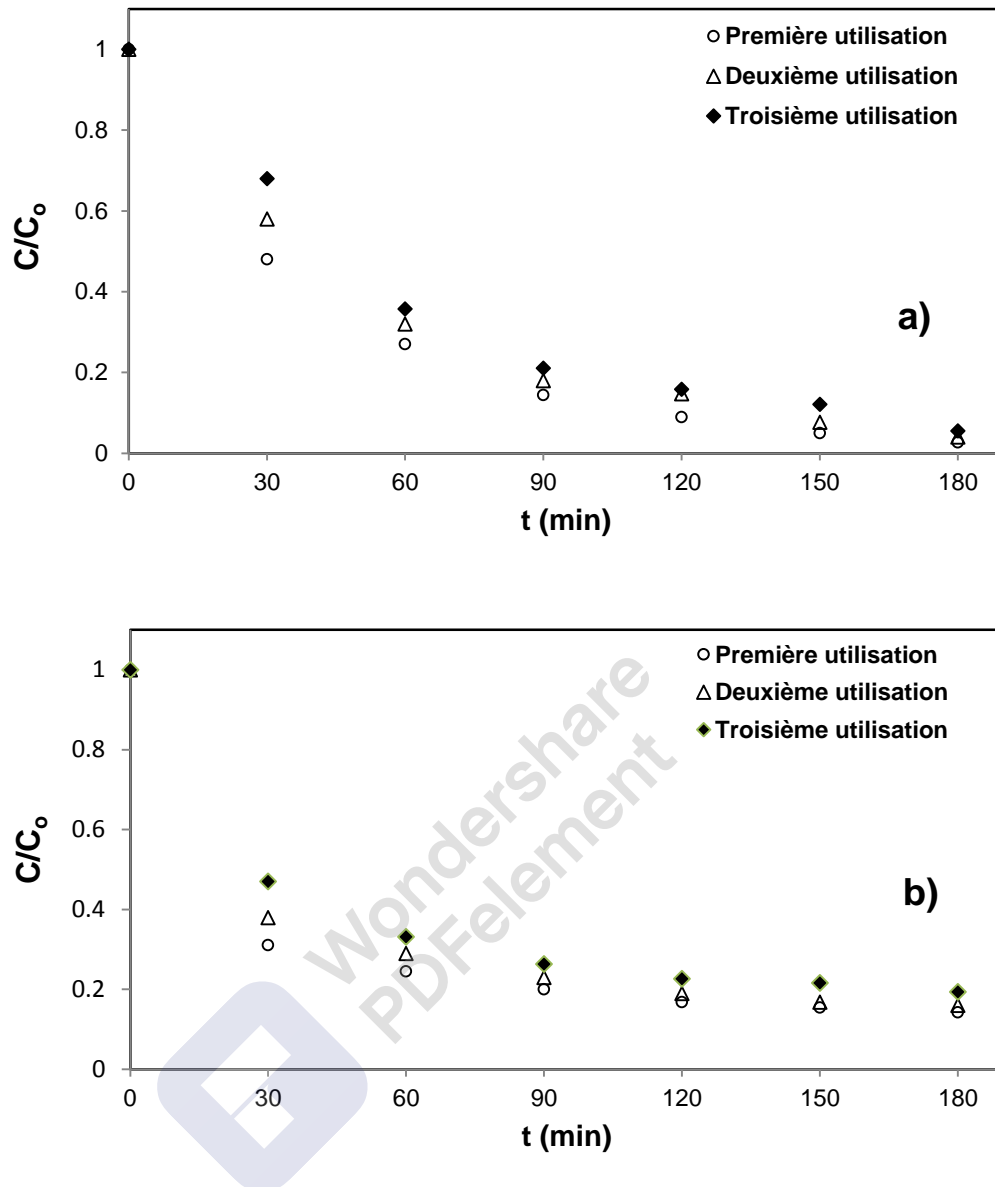


Figure 4.24: Recyclage du photocatalyseur lors de la dégradation sonophotocatalytique de a) DY106, b) DV1. $[Mt-TiO_2/MO] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[\text{Colorant}] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$.

Il est clairement observé que $Mt-TiO_2/MO$ pourrait conserver l'activité même après ces trois cycles avec une perte minimale du taux de dégradation. Cette observation indique clairement que notre semi-conducteur est assez stable et peut être réutilisé plus longtemps (Figure 4.25 ci-dessous).

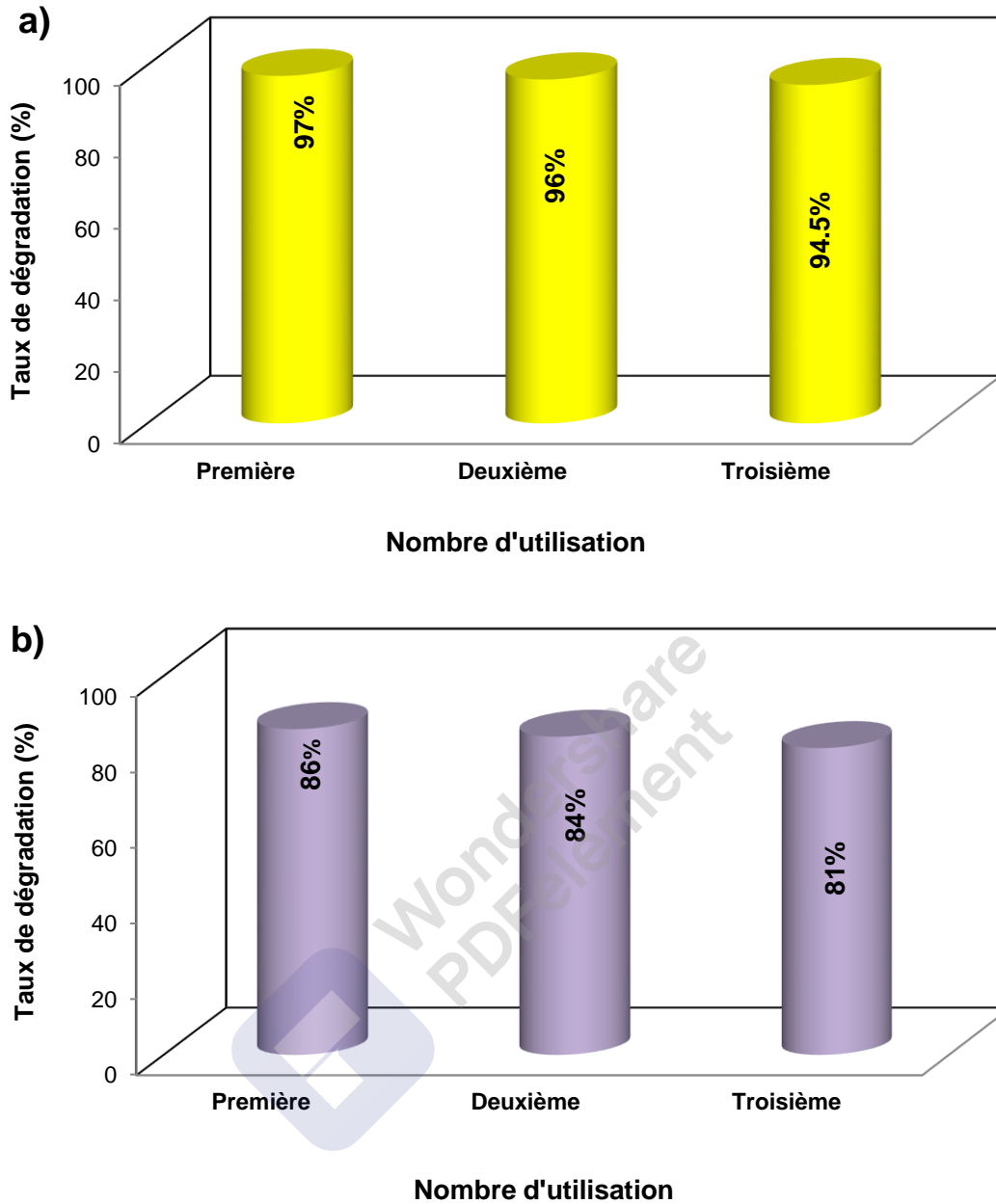


Figure 4.25: Taux de dégradation sonophotocatalytique lors du recyclage du photocatalyseur de a) DY106, b) DV1. $[Mt-TiO_2/MO] = 1 \text{ g.L}^{-1}$, $[Colorant] = 50 \text{ mg.L}^{-1}$, $T = 19 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6,3$, $t = 3 \text{ h}$.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail été la préparation de photocatalyseurs à base de la montmorillonite calcinée par deux méthodes différentes, à savoir la méthode conventionnelle au four et la méthode non conventionnelle aux micro-ondes, ainsi que leurs utilisations pour la dégradation de solutions aqueuses à base d'un colorant azoïque, le Jaune Direct (DY106) et l'autre anthraquinonique, le Disperse Violet 1 (DV1) avec des procédés d'oxydations avancées performants riches en radicaux hydroxyles produits grâce au couplage des irradiations UV et des Ultrasons (US).

En premier lieu, nous avons purifiés, homo-ionisés (homo-ionisation sodique) l'argile et préparés les photocatalyseurs par la méthode sol-gel (Mt-TiO₂/MO et Mt-TiO₂/Four).

Afin d'élucider les changements dans la texture, dans la composition et dans la morphologie des matériaux préparés, plusieurs méthodes de caractérisation ont été appliquées.

Les résultats de la DRX révèlent l'intercalation des piliers d'oxyde de titane dans l'argile, ainsi que l'augmentation de la distance basale, qui est de 16.36 Å pour le photocatalyseur calciné aux micro-ondes. Ce résultat été confirmé par l'analyse FRX, d'où le pourcentage du dioxyde de titane dépasse les 40% dans les photocatalyseurs; il est de l'ordre de 48,80% et 46,10% respectivement pour Mt-TiO₂/MO et Mt-TiO₂/Four, alors qu'il n'est que de 0,21% pour la bentonite brute et 0,28% pour la montmorillonite sodique.

L'analyse de la texture poreuse, réalisée par adsorption d'azote à 77,3 K, révélée un accroissement de la surface spécifique BET de Mt-TiO₂ comparativement à l'argile brute et la montmorillonite sodique. Les valeurs de 234 m².g⁻¹ de la surface BET et 269 cm³.g⁻¹ du volume poreux sont attribuées respectivement aux Mt-TiO₂/MO, alors qu'elle n'est que de 42 m².g⁻¹ et 140 cm³.g⁻¹ pour la bentonite brute, avec création d'une mésoporosité dans les matériaux, élucidé par les isothermes du type IV.

La stabilité thermique des photocatalyseurs synthétisés été confirmée par l'analyse (TG/ATD), où le pic de nature exothermique situé entre 940 et 950 °C est dû à la destruction et à la recristallisation du réseau silicate, suggérant leur utilisation possible à haute température.

Les tests de dégradation des deux colorants, par les méthodes d'oxydation avancée appliquées dans cette étude, ne sont pas toutes adaptés:

Les colorants sont très stables vis-à-vis de la lumière, confirmé par les tests de photolyses par contre les tests de sonolyses ont montrés des activités quantifiées. Cependant, l'augmentation du taux de dégradation été remarquable dans les procédés photocatalytiques, sonocatalytiques et sonophotocatalytiques, en présence de Mt-TiO₂/MO.

Les résultats de la dégradation photocatalytique été de 60% et 70,3%, alors que celles de la sonocatalyse n'été que de 50% et 45%, comparés à celles de la dégradation sonophotocatalytique qui été meilleures (97% et 86%) respectivement pour le DY106 et le DV1.

Ces résultats ont révélés la bonne activité photocatalytique du Mt-TiO₂/MO, due à l'effet de la calcination aux micro-ondes qui lui a offert les meilleures performances, comparées avec celles du photocatalyseur calciné au four.

La calcination au four (calcination conventionnelle) mène à une dispersion non uniforme des piliers d'oxyde de titane, confirmé par la distance basale qui est de 12,12 Å comparée à celle du photocatalyseur calciné aux micro-ondes (16,36 Å), ainsi une surface spécifique, un volume poreux et volume microporeux de valeurs inférieures.

Cependant, la comparaison des trois différents procédés étudiés, a montrée que le procédé sonophotocatalytique est le plus avantageux et le meilleur, grâce à l'effet synergique du couplage des deux procédés photocatalytique et sonolyse, qui a atteint un taux de dégradation optimal de 97% et 86% respectivement pour le DY106 et le DV1.

Dans le cadre de ce couplage, plusieurs paramètres expérimentaux ont été étudiés. Les meilleurs résultats obtenus à partir de: 1,5 mg.L⁻¹ en photocatalyseur, 20 mg. L⁻¹ en polluant et pH = 4. Alors, que l'effet de l'ajout de NaCl et CuSO₄ été bénéfique pour DV1, alors qu'il ne l'été pas pour DY106.

La dégradation du mélange, n'a donnée qu'un taux de 56% seulement, prouvant que la dégradation de celui-ci est complexe.

Afin de mieux rendre compte de l'efficacité et la bonne activité de notre Mt-TiO₂/MO, des tests sonophotocatalytiques comparatifs avec le dioxyde de titane TiO₂ Degussa P25 ont été réalisés. Les résultats obtenus confirmés l'efficacité et la bonne activité de Mt-TiO₂/MO.

Dans le cadre de mettre en évidence l'efficacité de l'élimination des deux colorants, le photocatalyseur a subit deux cycles de réutilisation. Il été clairement observé qu'il pourrait conserver l'activité même, avec une perte minimale du taux de dégradation.



Perspectives

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du photocatalyseur calciné aux micro-ondes dans la dégradation photocatalytique, sonocatalytique et sonophocatalytique des deux colorants: azoïque (DY106) et anthraquinone (DV1).

Des résultats intéressants obtenus lors du couplage de la photocatalyse et la sonolyse pour le photocatalyseur Mt-TiO₂ calciné à la micro-onde, mais il serait avantageux de réfléchir sur le remplacement du couplage Vis-US en entreprenant des dopages du TiO₂ inséré dans la montmorillonite avec des semi-conducteurs à base de CdS, Co, Fe ou de W possédant des absorptions dans le visible, dans le but de réduire l'effet d'écran rencontré lors du dopage avec des semi-conducteurs volumineux avec un taux supérieure à 3%.

Poursuivre le travail avec la calcination aux micro-ondes, mais le remplacement du TiO₂ acide par le ZnO basique moins cher.

Etudier la dégradation d'effluents textiles réels contenant le mélange des deux colorants.



REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Markovic, D., Aponjic, Z.S., Radoicic, M., Radetic, T., Vodnik, V., Potkonjak, B., Radetic, M., "Sonophotocatalytic degradation of dye C.I. Acid Orange 7 by TiO₂ and Ag nanoparticles immobilized on corona pretreated polypropylene non-woven fabric", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 24, (2015), 221–229.
- [2] Gole, V.L., Gogate, P.R., "Degradation of brilliant green dye using combined treatment strategies based on different irradiations", *Journal of Separation and Purification Technology*, V. 133, (2014), 121–220.
- [3] Khan, M.A.N., Siddique, M., Wahid, F., Khan, R., "Removal of reactive blue 19 dye by sono, photo and sonophotocatalyticoxidation using visible light", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 26, (2015), 370–377.
- [4] Dukkanci, M., Vinatoru, M., Mason, T.J., "The sonochemical decolourisation of textile azo dye Orange II: Effects of Fenton type reagents and UV light", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 21, (2014), 846–853.
- [5] Basturk, E., Karatas, M., "Decolorization of antraquinone dye Reactive Blue 181 solution by UV/ H₂O₂ process", *Journal of Photochemistry. Photobiology: A Chemistry*, V. 299, (2015), 67–72.
- [6] He, Z., Lin, L., Song, S., Xia, M., Xu, L., Ying, H., Chen, J., "Mineralization of C.I. Reactive Blue 19 by ozonation combined with sonolysis: Performance optimization and degradation mechanism", *Separation and Purification Technology*, V. 62, (2008), 376–38.
- [7] Mosleh, S., Rahimi, M.R., Ghaedi, M., Dashtian, K., "Sonophotocatalytic degradation of trypan blue and vesuvine dyes in the presence of blue light photocatalyst of Ag₃PO₄/Bi₂S₃-HKUST-1-MOF: Central composite optimization and synergistic effectstudy", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 39, (2016), 676–68.

- [8] Monteagudo, J.M., Duran, A., San Martin, I., Garcia, S., "Ultrasound-assisted homogeneous photocatalytic degradation of Reactive Blue 4 in aqueous solution", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V.152–153, (2014), 59–67.
- [9] Sun, J.H., Sun, S.P., Sun, J.Y., Sun, R.X., Qiao, L.P., Guo, H.Q., Fan, M.H., "Degradation of azo dye Acid black 1 using low concentration iron of Fenton process facilitated by ultrasonic irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 14, (2007), 761–766.
- [10] Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., "Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: CRIBLAGE de la toxicité et des méthodes de traitement.", *Revue des Sciences de l'Eau*, V. 24, n° 3, (2011), 209–238.
- [11] Kumar, R., Kuma, G., Akhtar, M.S., Umar, A., "Sonophotocatalytic degradation of methyl orange using ZnO nano-aggregates", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 629, (2015), 67–172.
- [12] Ahmad, M., Ahmed, E., Hong, Z.L., Ahmed, W., Elhissi, A., Khalid, N.R., "Photocatalytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using ZnO/CNTs composites photocatalysts", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 21, (2014), 761–773.
- [13] Lops, C., Ancona, A., Cesare, K.D., Dumontel, B., Garino, N., Canavese, G., Hernández, S., Cauda, V., "Sonophotocatalytic degradation mechanisms of Rhodamine B dye via radicals generation by micro- and nano-particles of ZnO", *Journal of Applied Catalysis B-Environmental*, V. 243, (2019), 629–640.
- [14] Panahian, Y., Arsalani, N., Nasiri, R., "Enhanced photo and sono-photo degradation of crystal violet dye in aqueous solution by 3D flower like F-TiO₂ (B)/fullerene under visible light", *Journal of Photochemistry. Photobiology: A Chemistry*, V. 365, (2018), 45–51.
- [15] Ertugay, N., Acar, F.N., "The degradation of Direct Blue 71 by sono, photo and sonophotocatalytic oxidation in the presence of ZnO nanocatalyst", *Applied Surface Science*, V.318, (2014), 121–126.
- [16] Karaca, M., Kiransan, M., Karaca, S., Khataee, A., Karimi, A., "Sonocatalytic removal of naproxen by synthesized zinc oxide

- nanoparticles on montmorillonite”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V.31, (2016), 250–256.
- [17] Gonzalez, S., Martinez, S.S., “Study of the sonophotocatalytic degradation of basic blue 9 industrial textile dye over slurry titanium dioxide and influencing factors”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V.15, (2008), 1038–1042.
- [18] Zhou, M., Yang, H., Xian, T., Li, S., Zhang, H.M., Wang, X.X., “Sonocatalytic degradation of RhB over LuFeO_3 particles under ultrasonic irradiation”, *Journal of hazardous materials*. V. 289, (2015), 149–157.
- [19] He, Y., Grieser, F., Ashokkumar, M., “The mechanism of sonophotocatalytic degradation of methyl orange and its products in aqueous solutions”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V.18, (2011), 974–980.
- [20] Bejarano-Perèz, N.J., Suárez-Herrera, M.F., “Sonochemical and sonophotocatalytic degradation of malachite green: The effect of carbon tetrachloride on reaction rates”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V.15, n° 4, (2008), 612–617.
- [21] Madhavan, J., Kumar, P.S.S., Anandan, S., Grieser, F., Ashokkumar, M., “Degradation of acid red 88 by the combination of sonolysis and photocatalysis”, *Journal of Separation and Purification Technology*, V. 74, (2010), 336–341.
- [22] Kritikos, D.E., Xekoukoulotakis, N.P., Psillakis, E., Mantzavinos, D., “Photocatalytic degradation of reactive black 5 in aqueous solutions: Effect of operating conditions and coupling with ultrasound irradiation”, *Water Research*, V. 41, (2007), 2236–2246.
- [23] Mrowetz, M., Pirola, C., Selli, E., “Degradation of organic water pollutants through sonophotocatalysis in the presence of TiO_2 ”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V.10, (2003), 247–254.
- [24] Wu, C.H., Yu, C.H., “Effects of TiO_2 dosage, pH and temperature on decolorization of C.I. Reactive Red 2 in a UV/US/ TiO_2 system”, *Journal of hazardous materials*, V. 169, (2009), 1179–1183.
- [25] Cheng, Z., Quan, X., Xiong, Y., Yang, L., Huang, Y., “Synergistic degradation of methyl orange in an ultrasound intensified photocatalytic reactor”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V.19, (2012), 1027–1032.

- [26] Wang, H., Niu, J., Long, X., He, Y., "Sonophotocatalytic degradation of methyl orange by nano-sized Ag/TiO₂ particles in aqueous solutions", *Ultrasonics Sonochemistry*, V.15, (2008), 386–392.
- [27] Talebian, N., Nilforoushan, M.R., Mogaddas, F.J., "Comparative study on the sonophotocatalytic degradation of hazardous waste", *Journal of Ceramics International*, V. 39, n° 5, (2013), 4913–4921.
- [28] Hossienzadeh, K., Maleki, A., Daraei, A., Safari, M., Pawar, R., Lee, S.M., "Sonocatalytic and photocatalytic efficiency of transition metal-doped ZnO nanoparticles in the removal of organic dyes from aquatic environments, *Korean journal of chemical engineering*, V. 36, n° 8, (2019), 1360–1370.
- [29] Bokhale, N.B., Bomble, S.D., Dalbhanjan, R.R., Mahale, D.D., Hinge, S.P., Banerjee, B.S., Mohod, A.V., Gogate, P.R., "Sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G containing Wastewaters", *Ultrasonics Sonochemistry*, V.21, (2014), 1797–1804.
- [30] Kiransan, M., Khataee, A., Karaca, S., Sheydaei, M., "Artificial neural network modeling of photocatalytic removal of a disperse dye using synthesized of ZnO nanoparticles on montmorillonite", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy (Spectrochimica Acta Part A)*, V. 140, (2015), 465–473.
- [31] Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., Karaca, C., Gholami, P., "Sonocatalytic degradation of ciprofloxacin using synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite", *Ultrasonics Sonochemistry*, V.35, n° A, (2017), 251–262.
- [32] Taufik, A., Muzakkia, A., Saleh, R., "Effect of nanographene platelets on adsorption and sonophotocatalytic performances of TiO₂/CuO composite for removal of organic pollutants", *Journal of Materials Research Bulletin*, V. 99, (2018), 109–123.
- [33] Khalfaoui-Boutoumi, N., Boutoumi, H., Khalaf, H., David, B., "Synthesis and characterization of TiO₂ Montmorillonite/Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G", *Applied Clay Science*, V. 80, n° 81, (2013), 56–62.

- [34] Zhanqi, G., Shaogui, Y., Na, T., Cheng, S., "Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions", *Journal of Hazardous Materials*, V. 145, (2007), 424–430.
- [35] Harrelkas, F., Paulo, A., Alves, M.M., El Khadir, L., Zahraa, O., Pons, M.N., Van der Zee, F.P., "Photocatalytic and combined anaerobic-photocatalytic treatment of textile dyes", *Chemosphere*, V. 72, (2008), 1816–1822.
- [36] Damardji Boualem., "Mise en œuvre de procédé de dégradation photocatalytique en phase hétérogène dans l'élimination de colorants organiques", Thèse de doctorat, Université Blida 1, (2011), Algérie, P 11, 90.
- [37] Xiuqin, O., Junping, M., Qimin, W., Junmei, Y., "Enhanced Photoactivity of Layered Nanocomposite Materials Containing Rare Earths, Titanium Dioxide and Clay", *Journal of Rare Earth*, V. 24(Special Issue), (2006), 251–254.
- [38] Liu, J., Li, X., Zuo, S., Yu, Y., "Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites", *Applied Clay Science*, V. 37, (2007), 275–280.
- [39] Valverde, J.L., De Lucas, A., Sánchez, P., Dorado, F., Romero, A., "Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO_x by propylene", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 43, (2003), 43–56.
- [40] Yingguang, L., Pihui, P., Dafeng, Z., Zhuoru, Y., Lianshi, W., "Preparation and photocatalytic activity of laponite pillared by CeO₂ modified TiO₂", *Journal of Rare Earth*, V. 28, n°5, (2010), 32–736.
- [41] Chakma, S., Dinesh, G.K., Chakraborty, S., Moholkar, V.S., "Chapter 7. Investigation in sonophotocatalysis process using doped catalyst and ferrite nanoparticles for wastewater treatment", *Nanophotocatalysis and environmental applications*, (2019), 171–194.
- [42] Shrivastava, P., Naoghare, P.K., Gandhi, D., Devi, S.S., Krishnamurthi, K., Bafana, A., Kashyap, S.M., Chakrabarti, T., "Application of cell-based assays for toxicity characterization of complex wastewater matrices: Possible applications in wastewater recycle and reuse", *Ecotoxicology*

- and Environmental Safety, V. 142, (2017), 555–566.
- [43] Carmen, Z., Daniela, S., “Chapter 3. Textile Organic Dyes – Characteristics, Polluting Effects and Separation/Elimination Procedures from Industrial Effluents – A Critical Overview”, Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update, Eds., Tomasz Puzyn, (2012), P 55.
- [44] Yogalakshmi, K.N., Das, A., Rani, G., Jaswal, V., Randhawa, J.S., “Chapter 15. Nano-bioremediation: A New Age Technology for the Treatment of Dyes in Textile Effluents”. Bioremediation of Industrial Waste for Environmental Safety, Eds., Gaurav Saxena., Ram Naresh Bharagava, (2019), Springer Nature Singapore Pte Ltd, P 314.
- [45] Boufateh ben arari Inès, “Contribution à l’évolution de la Supply chain pour la filière textile : définition de critères de développement durable. Application de la méthode de surclassement PROMETHEE à l’analyse du cycle de vie d’un tee-shirt”, Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de LILE, (2011), France, P 25.
- [46] Nimkar, U., “Sustainable Chemistry: A Solution to the Textile Industry in a Developing World”, *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, V. 9, (2018), 13–17.
- [47] Hasanbeigi, A., Price, L., “A technical review of emerging technologies for energy and water efficiency and pollution reduction in the textile industry”, *Journal of Cleaner Production*, V. 95, (2015), 30–44.
- [48] Jamal, M.A., Muneer, M., Iqbal, M., “Photo-degradation of monoazo dye blue 13 using advanced oxidation process”, *Chemistry International*, V. 1, n° 1, (2015), 12–16.
- [49] Kant, R., “Textile dyeing industry an environmental hazard”, *Natural Science*, V. 4, n° 1, (2012), 22–26.
- [50] Asghar, A., Abdul Raman, A.A., Daud, W.M.A.W., “Advanced Oxidation Processes for In-situ production of Hydrogen peroxide/Hydroxyl radical for Textile Wastewater Treatment: A Review”, *Journal of Cleaner Production*, V. 87, (2015), 826–838.
- [51] Khadhraoui, M., Trabels, H., Ksibi, M., Bouguerra, S., Elleuch, B., “Discoloration and detoxification of a Congo red dye solution by means

- of ozone treatment for a possible water reuse”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 161, (2009), 974–98.
- [52] Holkar, C.R., Jadhav, A.J., Pinjari, D.V., Mahamuni, N.M., Pandit, A.B., “A critical review on textile wastewater treatments: Possible approaches”, *Journal of Environmental Management*, V. 182, (2016), 351–366.
- [53] Ashrafi, S.D., Rezaei, S., Forootanf, H., Mahvi, A.H., Faramarzi, M.A., “The enzymatic decolorization and detoxification of synthetic dyes by the laccase from a soil-isolated ascomycete, *Paraconiothyrium variable*”, *International Biodeterioration & Biodegradation*, V. 85, (2013), 173–181.
- [54] Tehrani-Bagha, A.R., Mahmoodi, N.M., Menger, F.M., “Degradation of a persistent organic dye from colored textile wastewater by ozonation”, *Desalination*, V. 260, (2010), 34–38.
- [55] Chen, L., Wang, L., Wu, X., Ding, X., “A process-level water conservation and pollution control performance evaluation tool of cleaner production technology in textile industry”, *Journal of Cleaner Production*. V. 143, (2017), 1137–1143.
- [56] Shaikh, M.A., “Water conservation in textile industry”, *Pakistan Textile Journal*, (2009), 48–51.
- [57] Radha, K.V., Sridevi, V., Kalaivani, K., “Electrochemical oxidation for the treatment of textile industry wastewater”, *Bioresource Technology*, V. 100, (2009), 987–990.
- [58] Décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au 19 avril 2006, “Les valeurs limites des rejets d’effluents liquides industriels”, *Journal Officiel De La Republique Algérienne N° 26*, (Avril 2006), P 9.
- [59] Ghaly, A.E., Ananthashankar, R., Alhattab, M., Ramakrishnan, V., “Production, characterization and treatment of textile effluents: A critical review”, *Journal of Chemical Engineering Process Technology*, V. 5, n° 1, (2014), 1–19.
- [60] Tiar, A., Askarne, L., Ait Addi, E., Assabbane, A., Boubaker H., “Etude de la biodégradation des polluants industriels – cas des colorants azoïques”, *Smetox Journal*, V. 1, n° 1, (2018), 63–68.

- [61] Bafana, A., Devi, S.S., Chakrabarti, T., "Azo dyes: past, present and the future", *Environmental Reviews*, V. 19, n° NA, (2011), 350–370.
- [62] Ghodbane, H., Hamdaoui, O., "Intensification of sonochemical decolorization of anthraquinonic dye Acid Blue25 using carbon tetrachloride", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 16, (2009), 455–461.
- [63] Lucas, M.S., Dias, A.A., Sampaio, A., Amaral, C., Peres, J.A., "Degradation of a textile reactive Azo dye by a combined chemical–biological process: Fenton's reagent-yeast", *Water Research*, V. 41, (2007), 1103–1109.
- [64] Ding, F., Zhang, L., Diao J-X., Li, X-N., Ma, L., Sun, Y., "Human serum albumin stability and toxicity of anthraquinone dye alizarin complexone: An albumin–dye model", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V. 79, (2012), 238–246.
- [65] Bendjelloul Meriem, "Conception d'adsorbants à propriétés de surface modulables par des procédés de modifications chimiques pour l'élimination de colorants acides en solution aqueuses, Thèse de doctorat, Université Mostaganem, (2017), Algérie, P 27.
- [66] Tehrani-Bagha, A.R., Holmberg, K., "Solubilization of Hydrophobic Dyes in Surfactant Solutions", *Materials*, V. 6, (2013), 580–608.
- [67] Khan, M.R., Kurny, A.S.W., Gulshan, F., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review", *Applied Water Science*, V. 7, (2017), 1569–1578.
- [68] Vasimalai, N., "Chapter 1. Titanium Dioxide and carbon nanomaterials for the photocatalytic degradation of organic dyes", Photocatalytic Functional Materials for Environmental Remediation, First Edition, Eds., Alagarsamy Pandikumar, Kandasamy Jothivenkatachalam, (Juin 2019), John Wiley & Sons Inc, P 4.
- [69] Boucherit Nabila, "Traitement des colorants textiles par procédés de couplage "Fenton-Enzyme", Thèse de doctorat, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, (2016), Algérie, P 7–8.
- [70] Rauf, M.A., Meetani, M.A., Hisaindee, S., "An overview on the photocatalytic degradation of azo dyes in the presence of TiO₂ doped with selective transition metals", *Desalination*, V. 276, (2011), 13–27.

- [71] Dalhatou Sadou, "Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : Cas des savonneries", Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2014), France, P 26–27.
- [72] Güngör, Ö., "Efficient removal of carcinogenic azo dyes by novel pyrazine-2-carboxylate substituted calix [4,8] arene derivatives", *Supramolecular Chemistry*, V. 31, n° 12, (2019), 776–783.
- [73] Zhao, X., Hardin, I.R., Hwang, H-M., "Biodegradation of a model azo disperse dye by the white rot fungus *Pleurotus ostreatus*", *International Biodeterioration & Biodegradation*, V. 57, (2006), 1–6.
- [74] Chung, K-T., "Mutagenicity and carcinogenicity of aromatic amines metabolically produced from azo dyes", *Journal of Environmental Science and Health, Part C: Environmental Carcinogenesis and Ecotoxicology Reviews*, V. 18, n° 1, (2000), 51–74.
- [75] Okcu, G.D., Tunacan, T., Dikmen, E., "Photocatalytic degradation of yellow 2G dye using titanium dioxide/ultraviolet A light through a Box–Behnken experimental design: Optimization and kinetic study", *Journal of Environmental Science and Health, Part A. Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, (2019), V. 54, n° 2, 1–10.
- [76] Stock, N.L., Peller, J., Vinodgopa, L K., Kamat, P.V., "Combinative Sonolysis and Photocatalysis for Textile Dye Degradation", *Environmental Science and Technology*, (2000), V. 34, 1747–1750.
- [77] Habibi, M.H., Talebian, N., "Photocatalytic degradation of an azo dye X6G in water: A comparative study using nanostructured indium tin oxide and titanium oxide thin films", *Dyes and Pigments*, V. 73, (2007), 186–194.
- [78] Yin, C., Zhang, J., Huo, F., "Combined spectral experiment and theoretical calculation to study the interaction of 1,4-dihydroxyanthraquinone for metal ions in solution", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 115, (2013), 772–777.
- [79] Routoula, E., Patwardhan, S.V., "Degradation of Anthraquinone Dyes from Effluents: A Review Focusing on Enzymatic Dye Degradation with

- Industrial Potential”, *Environmental Science & Technology*, V. 54, n° 2, (2020), 647–664.
- [80] Duval, J., Pecher, V., Poujol, M., Lesellier, E., “Research advances for the extraction, analysis and uses of anthraquinones: A review”, *Industrial Crops and Products*, V. 94, (2016), 812–833.
- [81] Singh, A.D., Vikineswary, S., Abdullah, N., Sekaran, M., “Enzymes from spent mushroom substrate of *Pleurotus sajor-caju* for the decolourisation and detoxification of textile dyes”, *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, 2011, V. 27, n° 3, 535–545.
- [82] Costa, M.C., Mota, F.S.B., Dos Santos, A.B., “Effect of dye structure and redox mediators on anaerobic azo and anthraquinone dye reduction”, *Quimica Nova*, Vol. 35, n° 3, (2012), 482–486.
- [83] Dos Santos, A.B., Bisschops, I.A.E., Cervantes, F.J., Van Lier, J.B., “The transformation and toxicity of anthraquinone dyes during thermophilic (55 °C) and mesophilic (30 °C) anaerobic treatments”, *Journal of Biotechnology*, V. 115, (2005), 345–353.
- [84] Li, H-h., Wang, Y-t., Wang, Y., Wang, H-x., Sun, K-k., Lu, Z-m., “Bacterial degradation of anthraquinone dyes”, *Journal of Zhejiang University-SCIENCE B (Biomedicine & Biotechnology)*, V. 20, n° 6, (2019), 528–540.
- [85] Novotny, C., Dias, N., Kapanen, A., Malachova, K., Vandrovcova, M., Itavaara, M., Lima, N., “Comparative use of bacterial, algal and protozoan tests to study toxicity of azo- and anthraquinone dyes”, *Chemosphere*, V. 63, (2006), 1436–1442.
- [86] Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D., “Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions”, *Catalysis Today*, V. 76, n° 2 – 4, (2002), 235–246.
- [87] Andleeb, S., Atiq, N., Robson, G.D., Ahmed, S., “An investigation of anthraquinone dye biodegradation by immobilized *Aspergillus flavus* in fluidized bed bioreactor”, *Environmental Science and Pollution Research*, V. 19, n° 5, (2012), 1728–1737.
- [88] Fanchiang, J-M., Tseng, D-H., “Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation”, *Chemosphere*, V. 77, (2009), 214–221.

- [89] Rybczynska-Tkaczyk, K., Święciło, A., Szychowski, K.A., Kornilowicz-Kowalska, T., "Comparative study of eco- and cytotoxicity during biotransformation of anthraquinone dye Alizarin Blue Black B in optimized cultures of microscopic fungi", *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V. 147, (2018), 776–787.
- [90] Siddiqui, M.F., Andleeb, S., Ali, N., Ghumro, P.B., Ahmed, S., "Biotreatment of anthraquinone dye Drimarene Blue K2RL", *African Journal of Environmental Science and Technology*, V. 4, n° 1, (2010), 045–050.
- [91] Wong, S., Yac'cob, N.A.N., Ngadi, N., Hassan, O., Inuw, I.M., "From pollutant to solution of wastewater pollution: Synthesis of activated carbon from textile sludge for dyes adsorption", *Chinese Journal of Chemical Engineering*, V. 26, n° 4, (2018), 870–878.
- [92] Anoua, H., Elhourch, A., Elkacemi, K., Zouahri, A., "Elimination de l'orange 16 colorant azoïque par adsorption sur charbon actif en poudre", *International Journal of Innovation and Applied Studies*, V. 9, n° 3, (2014), 1373–1377.
- [93] Salazar, R., Garcia-Segura, S., Ureta-Zanartu, M.S., Brillas, E., "Degradation of disperse azo dyes from waters by solar photoelectro-Fenton", *Electrochimica Acta*, V. 56, (2011), 6371–6379.
- [94] Puvaneswari, N., Muthukrishnan, J., Gunasekaran, P., "Toxicity assessment and microbial degradation of azo dyes", *Indian Journal of Experimental Biology*, V. 44, (2006), 618–626.
- [95] Van der Zee, F.P., Villaverde, S., "Combined anaerobic–aerobic treatment of azo dyes—A short review of bioreactor studies", *Water Research*, V. 39, (2005), 1425–1440.
- [96] Hua, L., Ma, H., Zhang, L., "Degradation process analysis of the azo dyes by catalytic wet air oxidation with catalyst $\text{CuO/c-Al}_2\text{O}_3$ ", *Chemosphere*, V. 90, (2013), 143–149.
- [97] Byberg, R., Cobb, J., Diez Martin, L., Thompson, R.W., Camesano, T.A., Zahraa, O., Pons, M.N., "Comparison of photocatalytic degradation of dyes in relation to their structure", *Environmental Science and Pollution Research*, V. 20, (2013), 3570–3581.

- [98] Huang, L., Sun, G., Yang, T., Zhang, B., He, Y., Wang, X., "A preliminary study of anaerobic treatment coupled with micro-electrolysis for anthraquinone dye wastewater", *Desalination*, V. 309, (2013), 91–96.
- [99] Fanchiang, J-M., Tseng, D-H. "Degradation of anthraquinone dye C.I. Reactive Blue 19 in aqueous solution by ozonation", *Chemosphere*, V. 77, (2009), 214–221.
- [100] Fu, J., Ding, Y-H., Ma, G-Y., Yang, J., Zeng, Q-F., Liu, M-Y., Xia, D-S., Zhu, H-L., An, S-Q., "Removal of a toxic anthraquinone dye by combination of Red Mud coagulation and ozonation", *Ozone: Science & Engineering*, V. 31, (2009), 294–300.
- [101] Lovato, M.E., Fiasconaro, M.L., Martín, C.A., "Degradation and toxicity depletion of RB19 anthraquinone dye in water by ozone-based technologies", *Water Science and Technology*, V. 75, n° 4, (2017), 813–822.
- [102] Ozturk, E., Karaboyacı, M., Yetis, U., Yigi, N.O., Kitis, M., "Evaluation of integrated pollution prevention control in a Ttxtile fiber production and dyeing mill, *Journal of Cleaner Production*, V. 88, (2015), 116–124.
- [103] Hadibarata, T., Yusoff, A.R.M., Aris, A., Salmiati, Hidayat, T., Kristanti, R.A., "Decolorization of Azo, Triphenylmethane and Anthraquinone Dyes by Laccase of a Newly Isolated *Armillaria* sp. F022", *Water Air Soil Pollution*, (2012), V. 223, 1045–1054.
- [104] Hisaindee, S., Meetani, M.A., Rauf, M.A., "Application of LC-MS to the analysis of advanced oxidation process (AOP) degradation of dye products and reaction mechanisms", *Trends in Analytical Chemistry*, V. 49, (2013), 31–44.
- [105] Reza, K.M., Kurny, A.S.W., Gulshan, F., "Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review", *Applied Water Science*, V. 7, (2017), 1569–1578.
- [106] Solunke, A.B., "Biotransformation of Textile Azo Dyes", *Acta Biologica Indica*, V. 3, n° 2, (2014), 628–635.
- [107] Gebrati, L., Loukili Idrissi, L., Mountassir, Y., Nejmeddine, A., "Détoxication des effluents d'industrie de textile par photocatalyse", *Environmental Technology*, V. 31, n0 6, (2010), 625–632.

- [108] Khan, S., Malik, A., "Chapter 4. Environmental and health: Effects of textile industry wastewater", Environmental deterioration and human health, Eds., Malik Abdul, Grohmann Elisabeth, Akhtar Rais, (2014), P 66.
- [109] Champagne, P.P., Ramsa J.A., "Dye decolorization and detoxification by laccase immobilized on porous glass beads", *Bioresource Technology*, V. 101, (2010), 2230–2235.
- [110] Tüfekci, N., Sivri, N., Toroz, İ., "Pollutants of textile industry wastewater and assessment of its discharge Limits by water quality standards", *Turkish Journal of Fisheries and Aquatic Sciences*, V. 7, (2007), 97–103.
- [111] Grace Pavithra, K., Senthil Kumar, P., Jaikumar, V., Sundar Rajan, P., "Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 75, (2019), 1–19.
- [112] Chaudhari, A.U., Paul, D., Dhotre, D., Kodam, K.M., "Effective biotransformation and detoxification of anthraquinone dye reactive blue 4 by using aerobic bacterial granules", *Water Research*, V. 122, (2017), 603–613.
- [113] Cui, M.H., Cui, D., Gao, L., Wang, A.J., Cheng, H.Y., "Azo dye decolorization in an up-flow bioelectrochemical reactor with domestic wastewater as a cost-effective yet highly efficient electron donor source", *Water Research*, V. 105, (2016), 520–526.
- [114] Taha, M., Adetutu, E.M., Shamsavari, E., Smith, A.T., Ball, A.S., "Azo and anthraquinone dye mixture decolourization at elevated temperature and concentration by a newly isolated thermophilic fungus, *Thermomucor indiciae-seudaticae*", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 2, n° 1, (2014), 415–423.
- [115] Zeng, X., Cai, Y., Liao, X., Zeng, X., Luo, S., Zhang, D., "Anthraquinone dye assisted the decolorization of azo dyes by a novel *Trametes trogii* laccase", *Process Biochemistry*, V. 47, n° 1, (2012), 160–163.
- [116] Martinez-Huitle, C.A., Brillas, E., "Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods: A general review", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 87, (2009), 105–145.

- [117] Jorfi, S., Pourfadakari, S., Kakavandi, B., "A new approach in sonophotocatalytic degradation of recalcitrant textile wastewater using MgO@Zeolite nanostructure under UVA irradiation", *Chemical Engineering Journal*, V. 343, (2018), 95–107.
- [118] Tanveer, H., Abdul, W., "A critical review of the current water conservation practices in textile wet processing", *Journal of Cleaner Production*, V. 198, (2018), 806–819.
- [119] Katheresan, V., Kansedo, J., Lau, S.Y., "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 6, (2018), 4676–4697.
- [120] Kalikeri, S., Kamath, N., Gadgil, D.J., Kodialbail, V.S., "Visible light-induced photocatalytic degradation of Reactive Blue-19 over highly efficient polyaniline-TiO₂ nanocomposite: a comparative study with solar and UV photocatalysis", *Environmental Science and Pollution Research*, V. 25, (2018), 3731–3744.
- [121] Pang, Y.L., Lim, S., Lee, R.K.L., "Enhancement of sonocatalytic degradation of organic dye by using titanium dioxide (TiO₂)/activated carbon (AC) derived from oil palm empty fruit bunch", *Environmental Science and Pollution Research*, (2019), 1–15.
- [122] Elodie Zawlotzki Guivarch, "Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques", Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (2004), France, P 55.
- [123] Khataee, A., Mohamadi, F.T., Rad, T.S., Vahid, B., "Heterogeneous sonocatalytic degradation of anazolene sodium by synthesized dysprosium doped CdSe nanostructures", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 40, Part A, (2018), 361–372.
- [124] Pang, Y.L., Abdullah, A.Z., Bhatia, S., "Review on sonochemical methods in the presence of catalysts and chemical additives for treatment of organic pollutants in wastewater", *Desalination*, V. 277, (2011), 1–14.
- [125] Palominos, R., Freer, J., Mondaca, M.A., Mansilla, H.D., "Evidence for hole participation during the photocatalytic oxidation of the antibiotic

- flumequine”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 193, (2008), 139–145.
- [126] Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K.G., Drewes, J.E., Hübner, U., “Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. A critical review”, *Water Research*, V. 139, (2018), 118 –131.
- [127] Li, X., Zhou, M., Pan, Y., Xu, L., Tang, Z., “Highly efficient advanced oxidation processes (AOPs) based on pre-magnetization Fe₀ for wastewater treatment”, *Separation and Purification Technology*, V. 178, (2017), 49–55.
- [128] Deng, Y., Zhao, R., “Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Wastewater Treatment”, *Water Pollution – Current Pollution Reports*, (2015), V. 1, 167–176.
- [129] De Luna, L.A.V., Da Silva, T.H.G., Nogueira, R.F.P., Kummrowa, F., Umbuzeiro, G.A., “Aquatic toxicity of dyes before and after photo-Fenton treatment”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 276, (2014), 332–338.
- [130] Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J-F., “Procédés d’oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels”, *Revue des Sciences de l’Eau*, V. 22, n° 4, (2009), 535–564.
- [131] Karim, A.V., Shriwastav, A., “Degradation of ciprofloxacin using photo, sono, and sonophotocatalytic oxidation with visible light and low-frequency ultrasound: Degradation kinetics and pathways”, *Chemical Engineering Journal*, V. 392, (2020), DOI: 10.1016/j.cej.2020.124853.
- [132] Ahmedchekkat, F., Medjram, M.S., Chiha, M., Mahmoud Ali Al-bsoul, A., “Sonophotocatalytic degradation of Rhodamine B using a novel reactor geometry: Effect of operating conditions”, *Chemical Engineering Journal*, V. 178, (2011), 244–251.
- [133] Fanxiu Li, “Chapter 13: Study on Sono-Photocatalytic Degradation of POPs: A Case Study Hydrating Polyacrylamide in Wastewater”, *Organic Pollutants Ten Years After the Stockholm Convention - Environmental and Analytical Update*, Eds., Tomasz Puzyn, (2012), P 331,332.
- [134] Balaji, C., Moholkar, V.S., Pandit, A.B., Ashokkumar, M., “Mechanistic Investigations on Sonophotocatalytic Degradation of Textile Dyes with

- Surface Active Solutes”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, (2011), V. 50, 11485–11494.
- [135] Herrmann, J.M., “Environmental photocatalysis: Perspectives for China”, *Science China Chemistry*, V. 53, n° 9, (2010), 1831–1843.
- [136] Hindili, R., Ben Said, O., Alatrache, A., Tajouri, T., Aissa, P., “Effet de la photocatalyse hétérogène sur l’activité antibactérienne de la Spiramycine et sur la biomasse bactérienne de *Staphylococcus xylosus*”, *Bulletin de l’Institut National des Sciences et Technologies de Mer de Salammbô*, V. 40, (2013), 97–102.
- [137] Sarantopoulos, C., Gleizes, A.N., Maury, F., Herrmann, J.M., Guillard, C., “Films minces de TiO₂ déposés par LPMOCVD: influence des conditions de dépôt sur l’activité photo catalytique”, *Matériaux*, 13 – 17 Novembre 2006, P 1–10, Dijon, France.
- [138] Helali Sihem., “Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l’eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UVA/UVB)”, *Thèse de doctorat, Université de Lyon 1*, (2012), France, P 17,18,32.
- [139] Simon, J.C., Dauby, B., Nonet, S., “Evaluation de l’efficacité de l’oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)”, *Revue Scientifique des ISILF*, n° 22, (2008), 1–25.
- [140] Ghazzal Mohamed Nawfal. “Développement et validation d’un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂”, *Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine de Metz*, (2008), France, P 6.
- [141] Lacombe, S., Tran-Thi, T-H., Guillard, C., Herrmann, J-M., Keller-Spitzer, V., Keller, N., Maurette, M-T., Pichat, P., Pigot, T., Pulgarin, C., Rincon, A-G., Robert, D., “La photocatalyse pour l’élimination des polluants”, *L’actualité chimique*, n° 308 – 309, (Mai – Juin 2007), 79–93.

- [142] Blondeau, P., Ginestet, A., Squinazi, F., Ribot, B., De Blay, F., "Les épurateurs d'air: la solution ou le pire ?", *Pollution atmosphérique*, V. 1, (2016), 160–164.
- [143] Theerthagiri, J., Senthil, R.A., Thirumalai, D., Madhavan J., "Sonophotocatalytic Degradation of Organic Pollutants Using Nanomaterials", Handbook of Ultrasonics and Sonochemistry, Ed., Ashokkumar, M., Springer Science + Business Media, (2015), Singapore, P 3, 6.
- [144] Sekiguchi, K., Sasaki, C., Sakamoto, K., "Synergistic effects of high-frequency ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO₂ suspension in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 18, (2011), 158–163.
- [145] Chan, S.H.S., Wu, T.Y., Juan, J.C., The, C.Y., "Recent developments of metal oxide semiconductors as photocatalysts in advanced oxidation processes (AOPs) for treatment of dye waste-water", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, V. 86, (2011), 1130–1158.
- [146] Chergui–Bouafia, S., Alloune, R., "Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications", *Revue des Energies Renouvelables ICRESO*, (2007), 163–170, Tlemcen., Algérie.
- [147] Herrmann, J-M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, V. 53, (1999), 115–129.
- [148] Herrmann, J-M., Disdier, J., Pichat, P., "Photocatalytic deposition of silver on powder titania: Consequences for the recovery of silver", *Journal of Catalysis*, V. 113, n° 1, (1988), 72–81.
- [149] Juretic, H., Montalbo-Lomboy, M., Van Leeuwen, M.J.H., Cooper, W.J., Grewell, D., "Hydroxyl radical formation in batch and continuous flow ultrasonic systems", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 22, (2015), 600–606.
- [150] Venault Laurent., "De l'influence des ultrasons sur la réactivité de l'Uranium et du Plutonium (Pu(III)/Pu(IV) en solution aqueuse nrique", Thèse de doctorat, Université de Paris-Sud-U.F.R-Scientifique D'orsay, (1997), A1. 1, France.

- [151] Mason, T.J., Cintas, P., "Chapter 16: Sonochemistry", Handbook of Green Chemistry and Technology, Eds., Blackwell Science Ltd, (2002), P 373.
- [152] Torres-Palma, R.A., Serna-Galvis, E.A., "Chapitre 7: Sonolysis", Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment, Eds., Elsevier Inc, (2018), P 177–178.
- [153] Actis Grande, G., Giansetti, M., Pezzin, A., Rovero G., Sicardi S., "Use of the ultrasonic cavitation in wool dyeing process: Effect of the dye-bath temperature", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 35, Part A, (2017), 276–284.
- [154] Yetim, T., Tekin, T., "A kinetic study on photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of textile dyes", *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, V. 61, n° 2, (2017), 102–108.
- [155] Mahamuni, N.N., Adewuyi, Y.G., "Advanced oxidation processes (AOPs) involving ultrasound for waste water treatment: A review with emphasis on cost estimation", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 17, (2010), 990–1003.
- [156] Vinoth, R., Karthik, P., Devan, K., Neppolian, B., Ashokkumar, M., "TiO₂-NiO p-n nanocomposite with enhanced sonophotocatalytic activity under diffused sunlight", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 35, Part B, (2017), 655–663.
- [157] Babu, S.G., Vinoth, R., Neppolian, B., Dionysiou, D.D., Ashokkumar, M., "Diffused sunlight driven highly synergistic pathway for complete mineralization of organic contaminants using reduced graphene oxide supported photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, V. 291, (2015), 83–92.
- [158] Petrier, Christian., Gondrexon, Nicolas., Boldo, Primus., "Ultrasounds et sonochimie", *Techniques de l'ingénieur. Sciences fondamentales*, V. AFP4, n° AF6310, Edition T.I, (2008), P 4–10.
- [159] Cravotto, G., Cintas, P., "Chapter 2. Introduction to sonochemistry: A historical and conceptual overview", Handbook on applications of ultrasound sonochemistry for sustainability, Eds., Chen, D., Sharma, S.K., Mudhoo, A., Taylor & Francis Group, LLC, (2012), P 23.

- [160] Chakma, S., Moholkar, V.S., "Intensification of wastewater treatment using sono-hybrid processes: An overview of mechanistic synergism. *Indian Chemical Engineer*, V. 57, n°. 3 – 4, (2015), 359–381.
- [161] Cai, M.Q., Wei, X.Q., Song, Z.J., Jin, M.C., "Decolorization of azo dye Orange G by aluminum powder enhanced by ultrasonic irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 22, (2015), 167–173.
- [162] Ince, N.H., Tezcanli-Guyer, G., "Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 42, (2004), 591–596.
- [163] Inoue, M., Okada, F., Sakurai, A., Sakakibar, M., "A new development of dyestuffs degradation system using ultrasound", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 13, (2006), 313–320.
- [164] Antonopoulou, M., Evgenidou, E., Lambropoulou, D., Konstantinou, I., "A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media", *Water Research*, V. 53, (2014), 215–234.
- [165] Chen, X., Dai, J., Shi, G., Li, L., Wang, G., Yang, H., "Sonocatalytic degradation of Rhodamine B catalyzed by β -Bi₂O₃ particles under ultrasonic irradiation", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 29, (2016), 172–177.
- [166] Vajnhandl, S., Le Marechal, A.M., "Ultrasound in textile dyeing and the decolouration/mineralization of textile dyes", *Dyes and Pigments*, V. 65, (2005), 89–101.
- [167] Leong, T., Ashokkumar, M., Kentish, S., "The fundamentals of power ultrasound – A review", *Acoustics Australia*, V. 39, (2011), n° 2, 43–52.
- [168] Joseph, C.G., Li Puma, G., Bono, A., Krishnaiah, D., "Sonophotocatalysis in advanced oxidation process: A short review", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 16, (2009), 583–589.
- [169] Chatel, G., Valange, S., Behling, R., Colmenares, J.C., "A Combined Approach using Sonochemistry and Photocatalysis: How to Apply Sonophotocatalysis for Biomass Conversion?", *ChemCatChem*, V. 9, (2017), 2615–2621.

- [170] Jyothi, K.P., Yesodharan, S., Yesodharan, E.P., "Ultrasound (US), Ultraviolet light (UV) and combination (US + UV) assisted semiconductor catalysed degradation of organic pollutants in water: Oscillation in the concentration of hydrogen peroxide formed in situ", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 21, n° 5, (2014), 1787–1796.
- [171] Tokumoto, T., Ishikawa, K., Furusawa, T., Li, S., Hachisuka, K., Tokumoto, M., Tsai, H-J., Uchida, S., Maezawa, A., "Sonophotocatalysis of endocrine-disrupting chemicals", *Marine Environmental Research*, V. 66, (2008), 372–377.
- [172] Sunasee, S., Wong, K.T., Lee, G., Pichiah, S., Ibrahim, S., Park, C., Kim, N.C., Yoon, Y., Jang, M., "Titanium dioxide-based sonophotocatalytic mineralization of bisphenol A and its intermediates", *Environmental Science and Pollution Research*, V. 24, n°18, (2017), 15488–15499.
- [173] Chakma, S., Dinesh, G.K., Chakraborty, S., Moholkar, V.S., "Chapter 7. Investigation in sonophotocatalysis process using doped catalyst and ferrite nanoparticles for wastewater treatment", *Nanophotocatalysis and environmental applications*, (2019), 171–194.
- [174] Babu, S.G., Karthik, P., C.John, M., Lakhera, S.K., Ashokkumar, M., Khimji, J., Neppolian, B., "Synergistic effect of sono-photocatalytic process for the degradation of organic pollutants using CuO-TiO₂/rGO", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 50, (2019), 218–223.
- [175] Bejarano-Perez, N.J., Suarez-Herrera, M.F., "Sonophotocatalytic degradation of congo red and methyl orange in the presence of TiO₂ as a catalyst", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 14, (2007), 589–595.
- [176] Asgari, G., Shabanloo, A., Salari, M., Eslami, F., "Sonophotocatalytic treatment of AB113 dye and real textile wastewater using ZnO/persulfate: Modeling by response surface methodology and artificial neural network", *Environmental Research*, (2020), DOI:10.1016/j.envres.2020.109367.
- [177] Sathishkumar, P., Mangalaraja, R.V., Rozas, O., D.Mansilla, H., Gracia-Pinilla, M., Anandan, S., "Sonophotocatalytic degradation of Acid Blue 113 in the presence of rare earth ions loaded TiO₂ nanophotocatalysts", 13^{ème} Congrès International sur la Science et la Technologie de la

- Métallurgie et des Matériaux (SAM – CONAMET), 20 – 23 Aout 2013, P 1–6, Iguazú – Argentine.
- [178] Reddy, D.R., Dinesh, G.K., Anandan, S., Sivasankar, T., "Sonophotocatalytic treatment of Naphthol Blue Black dye and real textile wastewater using synthesized Fe doped TiO₂", Chemical Engineering and Processing, V. 99, (2016), 10–18.
- [179] Luo, M., Lv, L., Deng, G., Yao, W., Ruan, Y., Li, X., Xu, A., "The mechanism of bound hydroxyl radical formation and degradation pathway of Acid Orange II in Fenton-like CO₂⁺ - HCO₃⁻ system", Applied Catalysis A: General, V. 469, (2014), 198–205.
- [180] DIDI Amira, "Synthèses de composites à bases de nanoparticules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse", Thèse de doctorat, Université Mohammed Boudiaf Oran, (2019), Algérie, P 12.
- [181] Maezono, T., Tokumura, M., Sekine, M., Kawase, Y., "Hydroxyl radical concentration profile in photo-Fenton oxidation process: Generation and consumption of hydroxyl radicals during the discoloration of azo-dye Orange II", Chemosphere, V. 82, (2011), 1422–1430.
- [182] Cheng, M., Zeng, G., Huang, D., Lai, C., Piao, X., Zhang, C., Liu, Y., "Hydroxyl radicals based advanced oxidation processes (AOPs) for remediation of soils contaminated with organic compounds: A review", Chemical Engineering Journal, V. 284, (2016), 582–598.
- [183] Liu, J., Zhou, J., Ding, Z., Zhao, Z., Xu, X., Fang, Z., "Ultrasound irradiation enhanced heterogeneous activation of peroxymonosulfate with Fe₃O₄ for degradation of azo dye", Ultrasonics Sonochemistry, V. 34, (2017), 953–959.
- [184] Wang, J.L., XU, L.J., "Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application", Critical Reviews in Environmental Science and Technology, V. 42, (2012), 251–325.
- [185] Huchon Raphaël, "Activité photocatalytique de catalyseurs déposées sur différents supports («MEDIAS»). Application à la conception d'un

- photocatalyseur pilote”, Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon 1, (2006), France, P 32.
- [186] Lonjon Antoine, “Nanocomposite conducteur polymère/nanofils métalliques: élaboration et analyse des propriétés physiques”, Thèse de doctorat, Université Toulouse III, Paul sabatier, (2010), France, P 14.
- [187] Carre Gaëlle, “Compréhension des mécanismes lors de la photocatalyse appliquée à la dégradation des microorganismes. Application au traitement de l’air et aux textiles auto-décontaminants”, Tèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2013), France, P 28.
- [188] Zanganeh, S., Kajbafvala, A., Zanganeh, N., Molaei, R., Bayati, M.R., Zargar, H.R., Sadrnezhad, S.K., “Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures using LiOH as a solvent”, *Advanced Powder Technology*, V. 22, (2011), 336–339.
- [189] Djellabi, R., Ghorab, M.F., Cerrato, G., Morandi, S., Gatto, S., Oldani, V., Di Michele, A., Bianchi, C.L., “Photoactive TiO₂–montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 295, (2014), 57–63.
- [190] Li, W., Zeng, T., “Preparation of TiO₂ Anatase Nanocrystals by TiCl₄ Hydrolysis with Additive H₂SO₄”, *PLOS ONE*, (2011), V. 6, n° 6, 1–6.
- [191] Tian, M., Liu, C., Ge, J., Geohegan, D., Duscher, G., Gyula, E., “Recent progress in characterization of the core–shell structure of black titania”, *Journal of Materials Research*, V. 34, n° 7, (2019), 1138–1153.
- [192] Rani, M., Shanker, U., “Chapter 2: Green synthesis of TiO₂ and its photocatalytic activity”, Handbook of Smart Photocatalytic Materials, Eds., Elsevier Inc, (2020), p 12.
- [193] Wei, X., Zhu, G., Fang, J., Chen, J., “Synthesis, Characterization, and Photocatalysis of Well-Dispersible Phase-Pure Anatase TiO₂ Nanoparticles”, *International Journal of Photoenergy*, Volume (2013), 1–6.
- [194] Zhao, L., Chang, J., Zhai, W., “Effect of crystallographic phases of TiO₂ on hepatocyte attachment, proliferation and morphology”, *Journal of Biomaterials Applications*, V. 19, (2005), 237–252.

- [195] Hafizah, N., Sopya, I., "Nanosized TiO₂ Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties", *International Journal of Photoenergy*, (2009), 1–8.
- [196] Wu, W., Jiang, C., Roy, V.A.L., "Recent progress in magnetic iron oxide–semiconductor composite nanomaterials as promising photocatalysts", *Nanoscale*, V. 7, n° 1, (2015), 38–58.
- [197] Hussain, M., Ceccarelli, R., Marchisio, D.L., Fino, D., Russo, N., Geobaldo, F., "Synthesis, characterization, and photocatalytic application of novel TiO₂ nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, V. 157, (2010), 45–51.
- [198] Pardis Simon, "Synthèse de nanoparticules d'oxydes de titane par pyrolyse laser – Etude des propriétés optiques et de la structure électronique, Thèse de doctorat, Université Paris Sud XI, (2011), France, P 13.
- [199] Zhu, X., Han, S., Feng, W., Kong, Q., Dong, Z., Wang, C., Lei, J., Yi, Q., "The effect of heat treatment on the anatase–rutile phase transformation and photocatalytic activity of Sn-doped TiO₂ nanomaterials", *The Royal Society of Chemistry (RSC Adv)*, V. 8, (2018), 14249–14257.
- [200] Zhanqi, G., Shaogui, Y., Na, T., Cheng, S., "Microwave assisted rapid and complete degradation of atrazine using TiO₂ nanotube photocatalyst suspensions", *Journal of Hazardous Materials*, V. 145, (2007), 424–430.
- [201] Qlihaa, A., Dhimni, S., Melrhaka, F., Hajjaji, N., Sshiri, A., "Caractérisation physico-chimique d'une argile Marocaine", *Journal of Materials and Environmental Science*, V. 7, n° 5, (2016), 1741–1750.
- [202] Kuila, B.K., Nandi, A.K., "Physical, mechanical, and conductivity properties of Poly(3-hexylthiophene)-Montmorillonite clay nanocomposites produced by the solvent casting method", *Macromolecules*, (2004), V. 37, 8577–8584.
- [203] Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., "Adsorption of a few heavy metals on natural and modified kaolinite and montmorillonite: A review", *Advances in Colloid and Interface Science*, V. 140, n° 2, (2008), 114–131.

- [204] Labib Issma, "Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques, Mémoire de magister, Université Blida 1; (2006), Algérie, P 61.
- [205] De Paiva, L.B., Morales, A.R., Díaz, F.R.V., "Organoclays: Properties, preparation and applications", *Applied Clay Science*, V. 42, (2008), 8–24.
- [206] Alboofetileh, M., Rezaei, M., Hosseini, H., Abdollahi, M., "Effect of montmorillonite clay and biopolymer concentration on the physical and mechanical properties of alginate nanocomposite films", *Journal of Food Engineering*, V. 117, (2013), 26–33.
- [207] Sengwa, R.J., Choudhary, S., Sankhla, S., "Dielectric properties of montmorillonite clay filled polyvinyl alcohol/poly(ethylene oxide) blend nanocomposites", *Composites Science and Technology*, V. 70, (2010), 1621–1627.
- [208] Bouras Omar, "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation, Thèse de doctorat, Université Limoges, (2003), France, P 29.
- [209] Mogyorosi, K., Dekany, I., Fendle, J.H., "Preparation and characterization of clay mineral Intercalated Titanium dioxide nanoparticles", *Langmuir*, V. 19, (2003), 2938–2946.
- [210] Arfaoui, J., Ghorbel, A., Petitto, C., Delahay, G., "Novel Vanadium supported onto mixed Molybdenum-Titanium pillared clay catalysts for the low temperature SCR-NO by NH₃", *Chemical Engineering Journal*, V. 356, (2017), 598–608.
- [211] Liu, J., Dong, M., Zuo, S., Yu, Y., "Solvothermal preparation of TiO₂/montmorillonite and photocatalytic activity", *Applied Clay Science*, V. 43, (2009), 156–159.
- [212] Djellabi, R., Ghorab, M.F., Cerrato, G., Morandi, S., Gatto, S., Oldani, V., Di Michele, A., Bianchi, C.L., "Photoactive TiO₂-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 295, (2014), 57–63.
- [213] Wcisło, A., Niedziałkowski, P., Wnuk, E.z., Zarzeczanska, D., Ossowski, T., "Influence of different amino substituents in position 1 and 4 on spectroscopic and acid base properties of 9,10-anthraquinone

- moiety”, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 108, (2013), 82–88.
- [214] Choi, T-S., Shimizu, Y., Shirai, H., Hamada, K., “Disperse dyeing of polyester fiber using gemini surfactants containing ammonium cations as auxiliaries”, *Dyes and Pigments*, V. 50, (2001), 55–65.
- [215] Tehrani-Bagha, A.R., Singh, R.G., Holmberg, K., “Solubilization of two organic dyes by anionic, cationic and nonionic surfactants”, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 417, (2013), 133–139.
- [216] Semeraro, P., Rizzi, V., Fini, P., Matera, S., Cosma, P., Franco, E., García, R., Ferrándiz, M., Núñez, E., Gabaldón, J.A., Fortea, I., Pérez, E., Ferrándiz, M., “Interaction between industrial textile dyes and cyclodextrins”, *Dyes and pigments*, V. 119, (2015), 84–94.
- [217] Sadeghi-Kiakhani, M., Safapour, S., “Salt-free dyeing of cotton fabric modified with prepared chitosan-poly (propylene) imine dendrimer using direct dyes”, *Progress in Color, Colorants and Coatings*, V. 11, (2018), 21–32.
- [218] Prigione, V., Tigini, V., Pezzella, C., Anastasi, A., Sannia, G., Varese, G.C., “Decolourisation and detoxification of textile effluents by fungal biosorption”, *Water Research*, V. 42, (2008), 2911–2920.
- [219] Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., “Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite”, *Microporous Materials*, V. 8, (1997), 141–150.
- [220] Rezala, H., Khalaf, H., Valverde, J.L., Romero, A., Molinari, A., Maldotti, A., “Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O₂”, *Applied Catalysis A: General*, V. 352, (2009), 234–242.
- [221] Ouidri, S., Guillard, C., Caps, V., Khalaf, H., “Epoxidation of olefins on photoirradiated TiO₂-pillared clays”, *Applied Clay Science*, V. 48, (2010), 431–437.
- [222] Davydov, L., Reddy, E.P., France, P., Smirniotis, P.G., “Sonophotocatalytic destruction of organic contaminants in aqueous

- systems on TiO₂ powder”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 32, (2001), 95–105.
- [223] Harada, H., Hosoki, C., Kudo, A., “Overall water splitting by sonophotocatalytic reaction: the role of powdered photocatalyst and an attempt to decompose water using a visible-light sensitive photocatalyst”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 141, (2001), 219–224.
- [224] Taghizadeh, M.T., Abdollahi, R., “Sonolytic, sonocatalytic and sonophotocatalytic degradation of chitosan in the presence of TiO₂ nanoparticles”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 18, (2011), 149–157.
- [225] Dong, H., Zeng, G., Tang, L., Fan, C., Zhang, C., He, X., He, Y., “Overview on limitations of TiO₂-based particles for photocatalytic degradation of organic pollutants and the corresponding countermeasures”, *Water Research*, V. 79, (2015), 128–146.
- [226] Hassani, A., Khataee, A., Karaca, S., “Photocatalytic degradation of ciprofloxacin by synthesized TiO₂ nanoparticles on montmorillonite: Effect of operation parameters and artificial neural network modeling”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 409, (2015), 149–161.
- [227] Miao, S., Liu, Z., Han, B., Zhang, J., Yu, X., Du, J., Sun, Z., “Synthesis and characterization of TiO₂-montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue”, *Journal of Materials Chemistry A*, V. 16, (2006), 579–584.
- [228] Chen, D., Zhu, Q., Zhou, F., Deng, X., Li, F., “Synthesis and photocatalytic performances of the TiO₂ pillared montmorillonite”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 235–236, (2012), 186–193.
- [229] Belessi, V., Lambropoulou, D., Konstantinou, I., Katsoulidis, A., Pomonis, P., Petridis, D., Albanis, T., “Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethylchlor”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 73, (2007), 292–299.
- [230] Xu, Z., Xie, Q., Shuo, C., Hui-min, Z., Yu, L., “Photocatalytic remediation of γ -hexachlorocyclohexane contaminated soils using TiO₂ and montmorillonite composite photocatalyst”, *Journal of Environmental Sciences*, V. 19, (2007), 358–361.

- [231] Dong, F., Zhao, W., Wu, Z., Guo, S., "Band structure and visible light photocatalytic activity of multi-type nitrogen doped TiO₂ nanoparticles prepared by thermal decomposition", *Journal of Hazardous Materials*, V. 162, (2009), 763–770.
- [232] Zanganeh, S., Kajbafvala, A., Zanganeh, N., Molaei, R., Bayati, M.R., Zargar, H.R., Sadrnezhad, S.K., "Hydrothermal synthesis and characterization of TiO₂ nanostructures using LiOH as a solvent", *Advanced Powder Technology*, V. 22, (2011), 336–339.
- [233] Ouidri, S., Khalaf, H., "Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO₂-pillared clays", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 207, (2009), 268–273.
- [234] Djouadi Lila, "Préparation des nanocomposites à base de TiO₂ montmorillonite dopés par Bismuth et Soufre: Etude de leur activité photocatalytique", Thèse de doctorat, Université Blida 1, (2019), Algérie, P 280–281.
- [235] Khalfaoui Nadjia, "Etude de l'influence de l'ajout de polymère type sur l'activité photocatalytique d'oxyde de Titane-Comparaison avec le procédé Fenton", Thèse de doctorat, Université Blida 1, (2016), Algérie, P 64.
- [236] Ooka, C., Yoshida, H., Suzuki, K., Hattori, T., "Highly hydrophobic TiO₂ pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 67, (2004), 143–150.
- [237] Ooka, C., Yoshida, H., Horio, M., Suzuki, K., Hattori, T., "Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 41, (2003), 313–321.
- [238] Gourouza, M., Zanguina, A., Natatou, I., Boos, A., "Characterization of a mixed clay NIGER", *Revue CAMES – Sciences des Structures et de la Matière*, V. 1, (2013), 29–39.
- [239] Boukhatem Houriya, "Préparation, caractérisation et étude de l'activité photocatalytique de nanocomposites à base de CdS/CuS intercalés dans l'argile et effet de l'addition d'un 3^{ème} cation", Thèse de doctorat, Université Blida1, (2018), Algérie, P 66.

- [240] Colon, G., Hidalgo, M.C., Navio, J.A., "Photocatalytic deactivation of commercial TiO₂ samples during simultaneous photoreduction of Cr(VI) and photooxidation of salicylic acid", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 138, (2001), 79–85.
- [241] Jiang, Y., Jin, Z., Chen, C., Duan, W., Liu, B., Chen, X., Yang, F., Guo, J., "Cerium-doped mesoporous-assembled SiO₂/P25 nanocomposites with innovative visible-light sensitivity for the photocatalytic degradation of organic dyes", *The Royal Society of Chemistry Advances (RSC Adv)*, V. 7, (2017), 12856–12870.
- [242] Zeng, G., Zhang, Q., Liu, Y., Zhang, S., Guo, J., "Preparation of TiO₂ and Fe-TiO₂ with an Impinging Stream-Rotating Packed Bed by the Precipitation Method for the Photodegradation of Gaseous Toluene", *Nanomaterials*, V. 9, n° 8, (2019), Doi: 10.3390/nano9081173.
- [243] Al-Hetlani, E., Amin, M.O., Madkou, M., "Detachable photocatalysts of anatase TiO₂ nanoparticles: Annulling surface charge for immediate photocatalyst separation", *Applied Surface Science*, V. 411, (2017), 355–362.
- [244] Raditoiu, V., Raditoiu, A., Raduly, M.F., Amariutei, V., Gifu, I.C., Anastasescu, M., "Photocatalytic Behavior of Water-Based Styrene-Acrylic Coatings Containing TiO₂ Sensitized with Metal-Phthalocyanine Tetracarboxylic Acids", *Coatings*, V. 7, n° 12, (2017), Doi: 10.3390/coatings7120229.
- [245] Rosa, S.M.C., Nossol, A.B.S., Nossol, E., Zarbin, A.J.G., Peral-Zamora, P.G., "Non-Synergistic UV-A Photocatalytic Degradation of Estrogens by Nano-TiO₂ Supported on Activated Carbon", *Journal of Brazilian Chemical Society*, V. 28, n° 4, (2017), 582–588.
- [246] Sikhwivhilu, L.M., Ray, S.S., Coville, N.J., "Influence of Bases on Hydrothermal Synthesis of Titanate Nanostructures", *Applied Physics A*, V. 94, n° 4, (2009), 963–973.
- [247] Kang, S., Qin, H., Zhang, L., Huang, Y., Bai, X., Li, X., Sun, D., Wang, Y., Cui, L., "Efficient Photocatalytic Bilirubin Removal over the Biocompatible Core/Shell P25/g-C₃N₄ Heterojunctions with Metal-free Exposed Surfaces

- under Moderate Green Light Irradiation”, *Scientific Reports*, (2017), DOI: 10.1038/srep44338.
- [248] Loïc Le Pluart, “Nanocomposites Epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux”, Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon, (2002), France, P 31.
- [249] Valverde, J.L., De Lucas, A., Dorado, F., Sun-Kou, R., Sanchez, P., Asencio, I., Garrido, A., Romero, A., “Characterization and Catalytic Properties of Titanium-Pillared Clays Prepared by Laboratory and Pilot Scales: A Comparative Study”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 42, (2003), 2783–2790.
- [250] Binitha, N.N., Sugunanet, S., “Preparation, characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays”, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 93, (2006), 82–89.
- [251] Lenoble, V., Bouras, O., Deluchat, V., Serpaud, B., Bollinger, J.C., “Arsenic Adsorption onto Pillared Clays and Iron Oxides”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V; 255, (2002), 52–58.
- [252] Hafizah, N., Sopyan, I., “Nanosized TiO₂ Photocatalyst Powder via Sol-Gel Method: Effect of Hydrolysis Degree on Powder Properties”, *International Journal of Photoenergy*, (2009), 1–8.
- [253] Belmeskine, H., Kaemarerer, M., Andhuy, M., Khalaf, H., “Cadmium removal from phosphate of Djebel Onk by thermal treatment”, *Asian Journal of Chemistry*, V. 17, n° 4, (2005), 2105–2116.
- [254] Selli, E., “Synergistic effects of sonolysis combined with photocatalysis in the degradation of an azo dye”, *Physical Chemistry Chemical Physics*, V. 4, (2002), 6123–6128.
- [255] Kavitha, S.K., Palanisamy, P.N., “Photocatalytic and sonophotocatalytic degradation of reactive Red 120 using dye sensitized TiO₂ under Visible light”, *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, V. 5, n° 1, (2011), 1–6.
- [256] Sathishkumar, P., Mangalaraja, R.V., Rozas, O., Mansilla, H.D., Gracia-Pinilla, M.A., Anandan, S., “Low frequency ultrasound (42 kHz) assisted degradation of Acid Blue 113 in the presence of visible light driven rare

- earth nanoclusters loaded TiO₂ nanophotocatalysts," *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 21, n° 5, (2014), 1675–1681.
- [257] Hussein, F.H., "Chapter 6. Photochemical treatments of textiles industries wastewater", *Advances in treating textile effluent*, Ed., Peter Hauser, (2011), P 118,119.
- [258] Kaur, S., Singh, V., "Visible light induced sonophotocatalytic degradation of Reactive Red dye 198 using dye sensitized TiO₂", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 14, (2007), 531–537.
- [259] Tabasideh, S., Maleki, A., Shahmoradi, B., Ghahremani, E., McKay, G., "Sonophotocatalytic degradation of diazinon in aqueous solution using iron doped TiO₂ nanoparticles", *Separation and Purification Technology*, V. 189, (2017), 186–192.
- [260] Mahmoodi, N.M., Arami, M., "Degradation and toxicity reduction of textile wastewater using immobilized titania nano-photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, V. 94, n° 1, (2009), 20–24.
- [261] Dinesh, G.K., Anandan, S., Sivasankar, T., "Synthesis of Fe-doped Bi₂O₃ nanocatalyst and its sonophotocatalytic activity on synthetic dye and real textile wastewater", *Environmental Science and Pollution Research*, V. 23, n° 20, (2016), 20100–20110.
- [262] Deborde, M., Duguet, J.P., Barron, E., Rabouan, S., Legube, B., "La chloration et l'ozonation des eaux: quels effets sur les perturbateurs endocriniens ?", *TSM. Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural*, V. 12, (2006), 61–67.
- [263] Alahiane, S., Qourzal, S., El Ouardi, M., Belmouden, M., Assabbane, A., Ait-Ichou, Y., "Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO₂/UV/O₂", *Journal of Materials and Environmental Science*, V. 4, n° 2, (2013), 239–250.
- [264] Muruganandham, M., Swaminathan, M., "Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO₂-suspension", *Solar Energy Materials and Solar Cells*, V. 81, n° 4, (2004), 439–457.
- [265] Neppolian, B., Kanel, S.R., Choi, H.C., Shankar, M.V., Arabindoo, B., Murugesan, V., "Photocatalytic degradation of reactive Yellow 17 dye in

- aqueous solution in the presence of TiO₂ with cement binder”, *International Journal of Photoenergy*, V. 5, (2003), 46–49.
- [266] Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., “Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends”, *Catalysis Today*, V. 147, n° 1, (2009), 1–59.
- [267] Chen, Y-C., Smirniotis, P., “Enhancement of Photocatalytic Degradation of Phenol and Chlorophenols by Ultrasound”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, V. 41, (2002), 5958–5965.
- [268] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., “Advances in heterogeneous photocatalytic degradation of phenols and dyes in wastewater: A review”, *Water Air Soil Pollution*, V. 215, (2011), 3–29.
- [269] Han, J., Jun, B-M., Heo, J., Kim, S., Yoon, Y., Park, C.M., “Heterogeneous sonocatalytic degradation of an anionic dye in aqueous solution using a magnetic lanthanum dioxide carbonate-doped zinc ferrite-reduced graphene oxide nanostructure”, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V. 182, (2019), Doi:10.1016/j.ecoenv.2019.109396.
- [270] Rauf, M.A., Ashraf, S.S., “Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution”, *Chemical Engineering Journal*, V. 151, (2009), 10–18.
- [271] Laid, N., Bouanimba, N., Zouaghi, R., Sehili, T., “Comparative study on photocatalytic decolorization of an anionic and a cationic dye using different TiO₂ photocatalysts”, *Desalination and Water Treatment*, V. 57, n° 41, (2015), 19357–19373.
- [272] Wu, C-H., “Photodegradation of C.I. Reactive Red 2 in UV/TiO₂-based systems: Effects of ultrasound irradiation”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 167, (2009), 434–439.
- [273] Ghodbane, H., Hamdaoui, O., “Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: ultrasound/Fe(II) and ultrasound/H₂O₂ combinations”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 16, (2009), 593–598.

- [274] Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F., "Recent Achievements in Combination of Ultrasonolysis and Other Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment", *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, V. 8, (2010), 1–76.
- [275] Wu, C-H., "Effects of sonication on decolorization of C.I. Reactive Red 198 in UV/ZnO system", *Journal of Hazardous Materials*, V. 153, (2008), 1254–1261.
- [276] Chakma, S., Moholkar, V.S., "Mechanistic analysis of sono-photolysis degradation of carmoisine", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 33, (2016), 276–287.
- [277] Le Truong, G., Laat, J.De., Legube, B., "Effects of chloride and sulfate on the rate of oxidation of ferrous ion by H₂O₂", *Water Research*, V. 38, (2004), 2384–2394.
- [278] Tan, C., Gao, N., Deng, Y., Zhang, Y., Sui, M., Deng, J., Zhou, S., "Degradation of antipyrine by UV, UV/H₂O₂ and UV/PS", *Journal of Hazardous Materials*, V. 260, (2013), 1008–1016.
- [279] Bhaskar, N.S., Kadam, A.D., Biwal, J.J., Diwate, P.M., Dalbhanjan, R.R., Mahale, D.D., Hinge, S.P., Banerjee, B.S., Mohod, A.V., Gogate, P.R., "Removal of Rhodamine 6G from wastewater using solar irradiations in the presence of different additives", *Desalination and Water Treatment*, V 57, n° 39, (2016), 18275–18285.
- [280] Neppolian, B., Sakthivel, S., Arabindoo, B., Palanichamy, M., Murugesan, V., "Kinetics of photocatalytic degradation of reactive Yellow 17 dye in aqueous solution using irradiation", *Journal of Environmental Science and Health, Part A: Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, A36, n° 2, (2001), 203–213.
- [281] Khataee, A., Saadi, S., Safarpour, M., Joo, S.W., "Sonocatalytic performance of Er-doped ZnO for degradation of a textile dye", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 27, (2015), 379–388.
- [282] Muruganandham, M., Swaminathan, M., "Photocatalytic decolourisation and degradation of Reactive Orange 4 by TiO₂-UV process", *Dyes and Pigments*, V. 68, (2006), 133–142.

- [283] Gupta, A. K., PAL, Anjali., SAHOO, C., "Photocatalytic degradation of a mixture of Cristal Violet (Basic Violet 3) and Methyl Red dye in aqueous suspensions using Ag⁺ doped TiO₂", *Dyes and pigments*, V. 69, (2006), 224–232.
- [284] Verma, A., Chhikara, I., Dixit, D., "Photocatalytic treatment of pharmaceutical industry wastewater over TiO₂ using immersion well reactor: synergistic effect coupling with ultrasound", *Desalination and Water Treatment*, V. 52, (2014), 6591–6597.
- [285] Verma, A., Sangwan, P., Dixit, D., "Sonophotocatalytic Degradation Studies of Alizarin Reactive Red Dye", *Arabian Journal for Science and Engineering*, V. 39, (2014), 7477–7482.
- [286] Sekiguchi, K, Sasaki, C., Sakamoto, K., "Synergistic effects of high-frequency ultrasound on photocatalytic degradation of aldehydes and their intermediates using TiO₂ suspension in water", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 18, (2011), 158–163.
- [287] Bouanimba Nour, "Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂", Thèse de doctorat, Université Constantine 1, (2014), Algérie, P 35.
- [288] Samsudin, E.M., Goh, S.N., Wu, T.Y., Ling, T.T., Abd Hamid, S.B., JUAN, J.C., "Evaluation on the Photocatalytic Degradation Activity of Reactive Blue 4 using Pure Anatase", *Nano-TiO₂. Sains Malaysiana*, V. 44, n° 7, (2015), 1011–1019.
- [289] Epling, G.A., Lin, C., "Photoassisted bleaching of dyes utilizing TiO₂ and visible light", *Chemosphere*, V. 46, (2002), 561–570.
- [290] Tangestaninejad, S., Moghadam, M., Mirkhani, V., Mohammadpoor-Baltork, I., Salavati, H., "Sonochemical and visible light induced photochemical and sonophotochemical degradation of dyes catalyzed by recoverable vanadium-containing polyphosphomolybdate immobilized on TiO₂ nanoparticles", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 15, (2008), 815–822.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

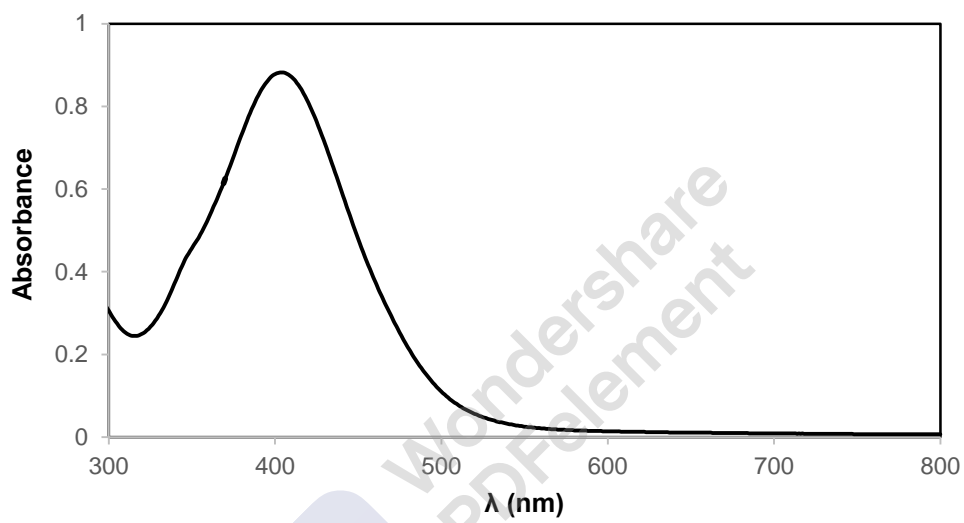
A_0	: Amplitude initiale
A	: Amplitude à chaque instant t
ATD	: Analyse thermique différentielle
b_c	: Bande de conduction
BET	: Brunauer-Emmet-Teller
b_v	: Bande de valence
c	: Célérité de l'onde
C_0	: Concentration au temps $t=0$
C	: Concentration au temps t
C_p	: capacité calorifique
DBO	: Demande biologique en oxygène
DCO	: Demande chimique en oxygène
DRX	: Diffraction des rayons X
DV1	: Disperse violet 1
DY106	: Direct yellow 106
e^-/h^+	: électrons/trous
eV	: Electron volt
E_g	: Bande interdite
Er	: Erbium
f	: fréquence
FRX	: Fluorescence des rayons X

HO_2^\bullet	: Radical hydroperoxyde
MEB	: Microscopie électronique à balayage
Mt-Na	: Montmorillonite sodique
NHE	: Electrode à hydrogène normale
$P_{\text{thermique}}$: Puissance thermique
Mt-TiO ₂	: Argile pontée au titane
θ	: Angle de diffraction
σ	: Conductivité électrique
σ_0	: facteur pré exponentiel
Φ	: Fraction granulométrique
λ	: Longueur d'onde

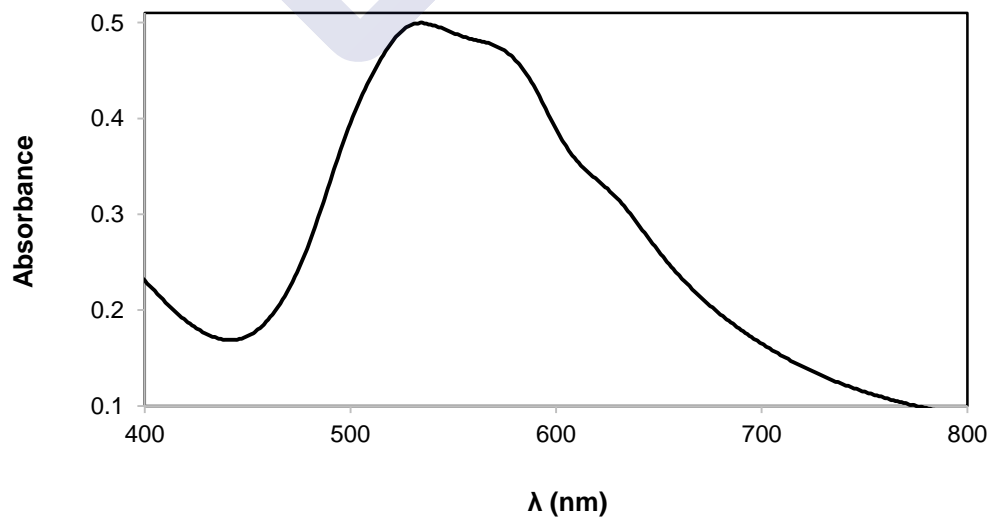


APPENDICE B

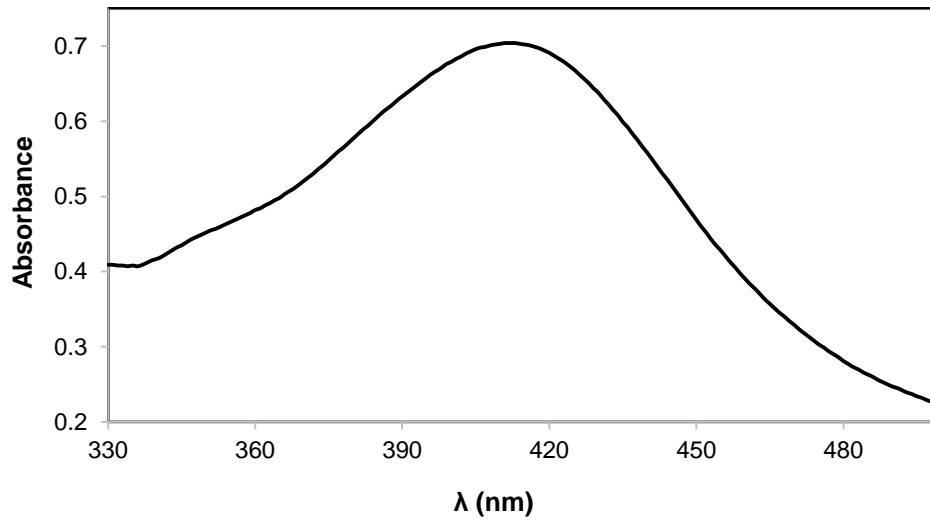
SPECTRES D'ABSORPTION ET COURBES D'ETALONNAGE

B.1. Spectres d'absorption des colorants

a)



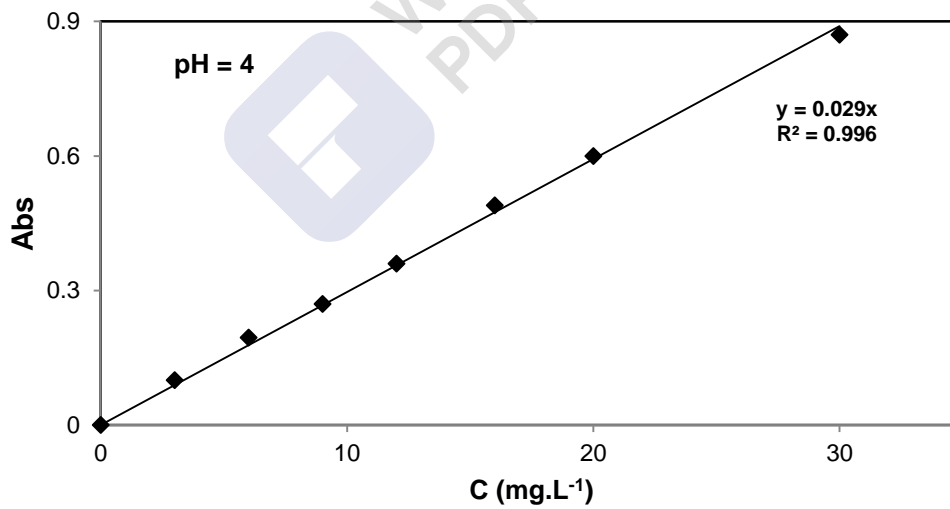
b)



c)

Figure B.1: Spectre d'absorption de: a) DY106 et b) DV1 et du mélange (50% massique).

B.2. Courbes d'étalonnage des colorants et du mélange



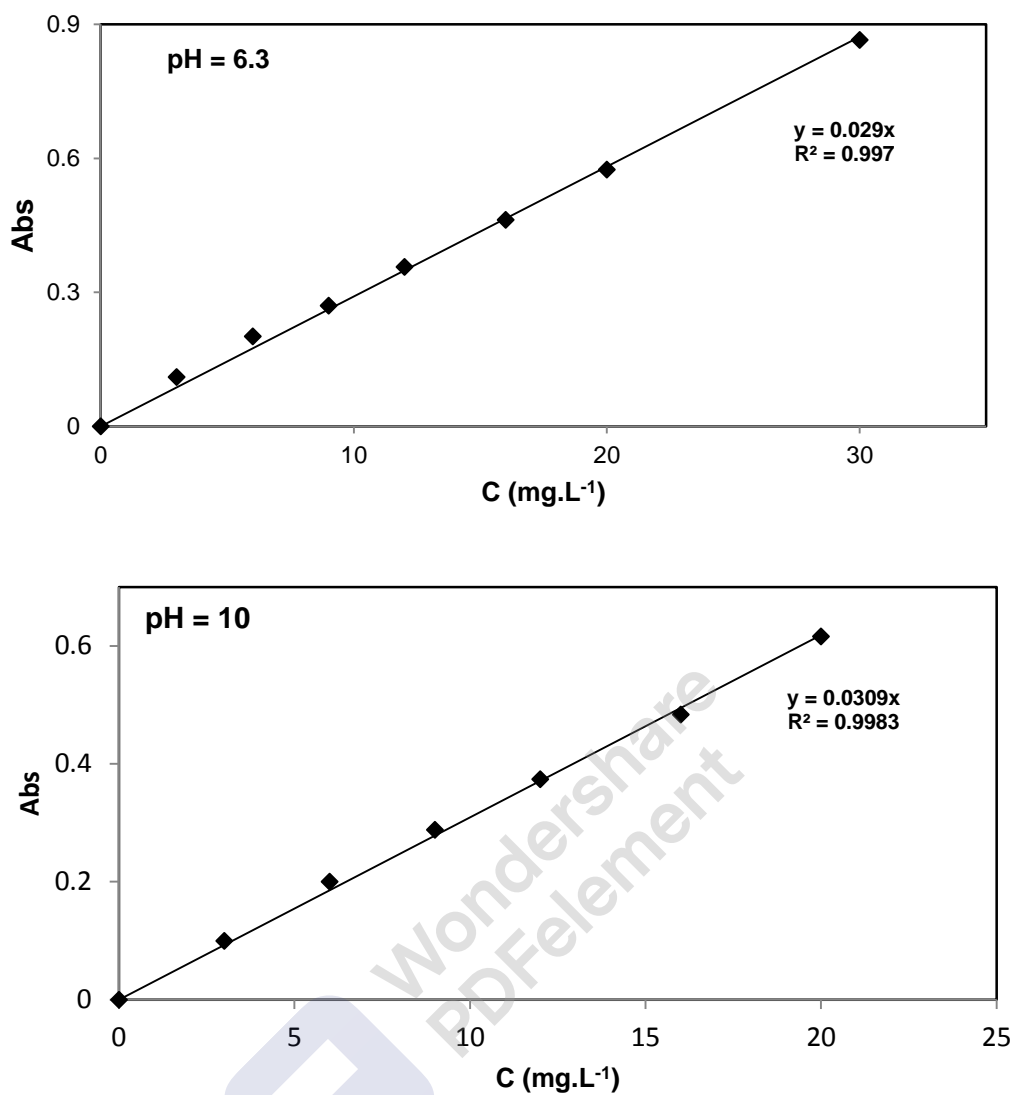


Figure B.2a: Courbes d'étalonnage du DY106.

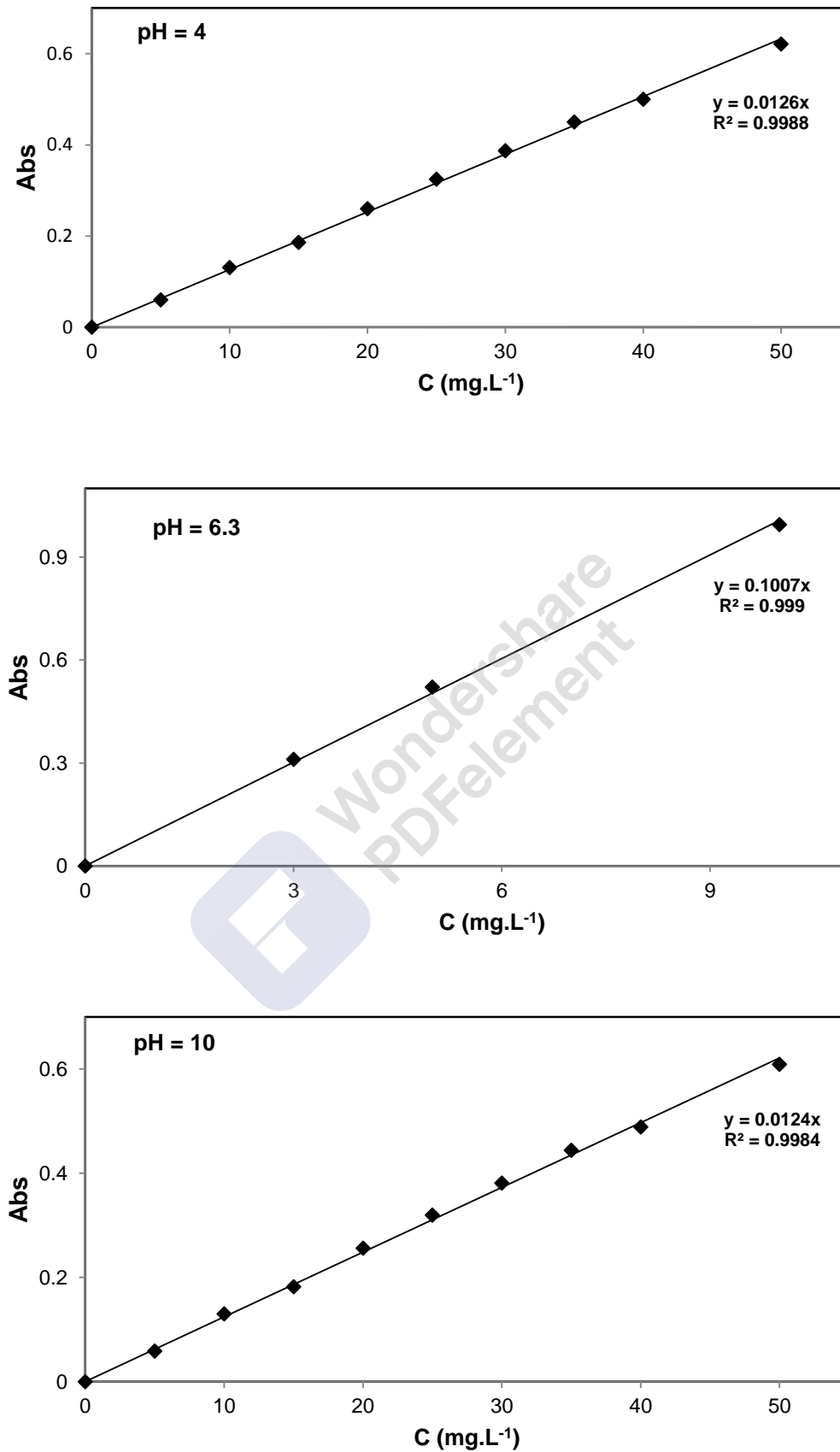


Figure B.2b: Courbes d'étalonnage du DV1.

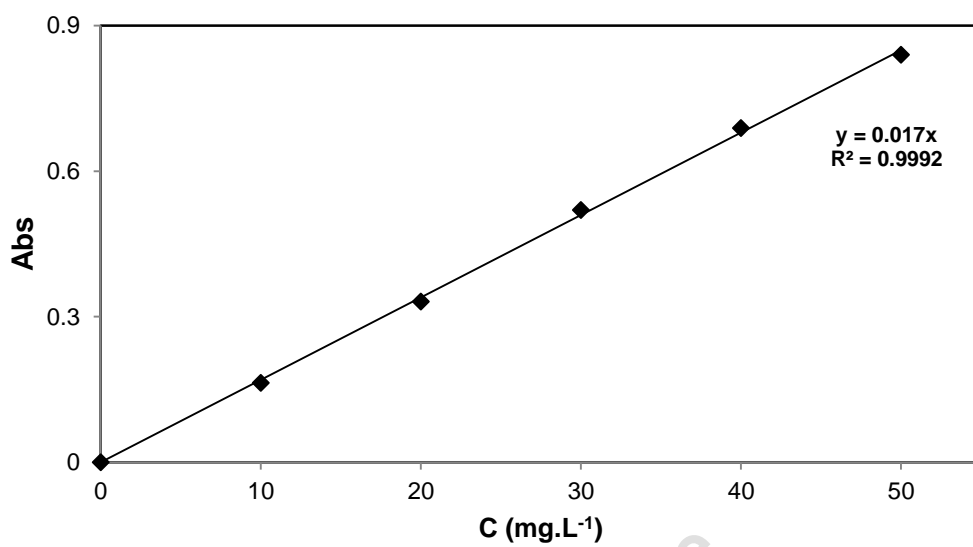


Figure B.2c: Courbe d'étalonnage du mélange (DY106 + DV1) (50% massique).

APPENDICE C

AMPLITUDE DU SONIFICATEUR

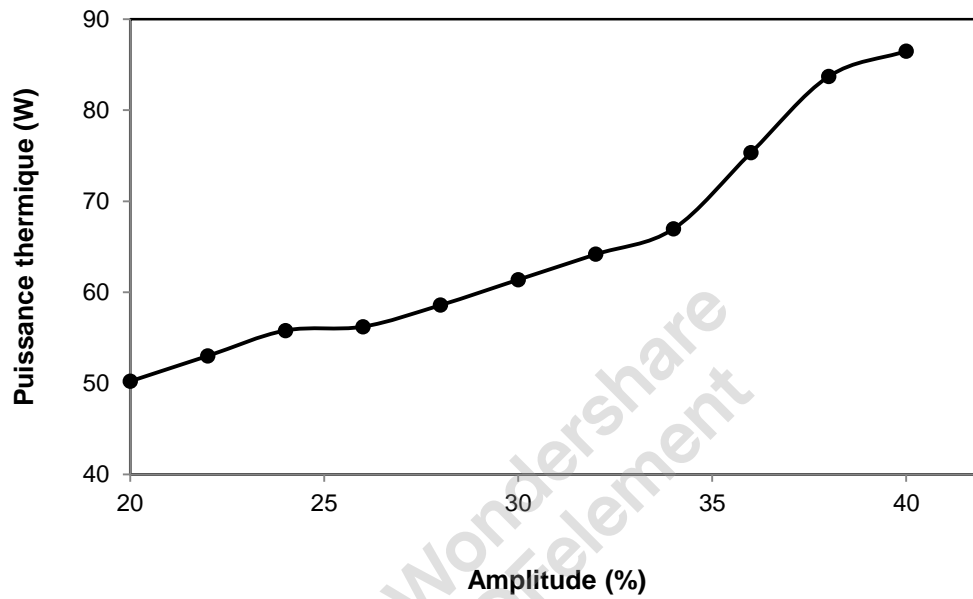


Figure C.1 : Evolution de la puissance thermique en fonction de l'amplitude du sonificateur.

APPENDICE D

BILAN SCIENTIFIQUE

D.1. Publication internationale

Issma Labib, Hocine Boutoumi, Hussein Khalaf, "Synergistic effect of microwave calcination and sonophotocatalytic activity of TiO₂-Montmorillonite on the degradation of Direct Yellow 106 and Disperse Violet 1", Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, V. 15 (2), (2020), 304-318.

D.2. Communications nationales

1. I. Labib, H. Khalaf, "Elimination d'un colorant de synthèse par dégradation sonophotocatalytique sur argile pontée", Journée Mondiale de l'Environnement (JME), Pollutions Industrielles et Environnement, le 5-6 Juin 2011, Université 20 août 1955 – Skikda.
2. I. Labib, H. Khalaf, "Contribution à la dégradation sonophotocatalytique d'une eau colorée par les argiles pontées au titane", 5^{ème} Journée Sur Le Traitement et La Réutilisation Des Eaux (JSTRE), le 15 Juin 2011, Université Saâd Dahlab Blida 1.
3. I. Labib, H. Khalaf, "Application du catalyseur à base d'argile dans la dégradation photocatalytique et sonocatalytique d'un colorant azoïque", Séminaire National de Génie des Procédés (SNGP), le 7-8 Novembre 2018, Université Saâd Dahlab Blida 1.

4. I. Labib, H. Khalaf, H. Boutoumi, "Dégradation sonophotocatalytique du colorant Disperse Violet 1 en présence de Mont-TiO₂ comme photocatalyseur", 1^{ère} Journée Scientifique de Génie de L'Environnement et Développement Durable (GEDD), le 15 Décembre 2019, Université Saâd Dahlab Blida 1.
5. I. Labib, H. Khalaf, H. Boutoumi, "Application du procédé d'oxydation avancée "La sonophotocatalyse" à la dégradation de colorants azoïque et anthraquinone", 1^{er} Séminaire National sur Chimie Analytique, Matériaux et Substances Naturelles (CAMSN), le 17 Décembre 2019, Université Saâd Dahlab Blida 1.

