

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés

THESE DE DOCTORAT EN SCIENCES

Spécialité : Chimie Industrielle

THEME

Préparation des nanocomposites à base de TiO_2
montmorillonite dopés par Bismuth et Soufre : Etude de leur
activité photocatalytique

Présentée par

DJOUADI Lila

Devant le jury composé de :

M ^r . A. AOUABED	Professeur, U. Blida 1	Président
M ^r . T. AHMED ZAID	Professeur ENP –Alger	Examineur
M ^{me} . N. BELHANECHÉ	Professeur ENP –Alger	Examinatrice
M ^r . M. KREA	Professeur U.Y .F. Médéa	Examineur
M ^{me} . Z. CHEMAT	M C A, U. Blida 1	Examinatrice
M ^r H. KHALAF	Professeur, U. Blida 1	Rapporteur

Blida, 2019

ملخص

المحفزات الضوئية التي تحصلنا عليها على أساس إضافة Bi_2S_3 داخل $\text{Mont} - \text{TiO}_2$ تم معاينتها وتحديدتها بتقنيات مختلفة، مثل: الأشعة تحت الحمراء (TFIR)، انكسار الأشعة السينية (DRX)، توهج الأشعة السينية (FX). بالإضافة إلى ذلك، تم اقتراح مخطط طاقة للمتغير $\text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{S}_3$. تم دراسة بعض العوامل المؤثرة على سرعة التفكك الضوئي مثل: تركيز المحفز، تركيز الملوث و الأس الهيدروجينية للمحلول. أحسن النتائج تحصلنا عليها من خلال استعمال المحفز الضوئي $\text{Mont} - \text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$. يظهر تطبيق النموذج الحركي لنغيمير- انشلوود (ل-ا) لنتائج اختبارات التحفيز الضوئي أن معدل التفاعل يطابق النموذج الحركي من الدرجة الأولى. تم تحديد النواتج الضوئية لتفكك كيتوبروفين بواسطة CLHP/SM وتم اقتراح آلية التفاعل المناسبة. التحلل الضوئي لكيتوبروفين بواسطة المحفز الضوئي $\text{Mont} - \text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ تحت اشعاع الأشعة فوق بنفسجية تبدأ بنزع الكربوكسيل من كيتوبروفين، ثم الأكسدة بواسطة HO^\bullet و بواسطة أنواع أخرى من الأكسجين التفاعلي تؤدي الى النواتج الضوئية المقترحة.

TiO_2 و Bi_2S_3 المضافة الى المونتموريونيت هي محفزات ضوئية منخفضة التكلفة وفعالة في الحد من الملوثات العضوية الدائمة، مثل الرودامين 6ج، أزرق الميثيلين و كيتوبروفين، باستخدام ضوء UV-Vis القريب.

الكلمات المفتاحية: مونتموريونيت، TiO_2 ، Bi_2S_3 ، رودامين 6ج، أزرق الميثيلين، كيتوبروفين، الفعالية، التحفيز الضوئي.

RESUME

Les photocatalyseurs synthétisés à base d'intercalation de Bi_2S_3 dans la Mont- TiO_2 ont été caractérisés et identifiés par différentes techniques, telles que : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), diffraction de rayons X (DRX) et fluorescence X (FX). Un diagramme énergétique de l'hétérojonction $\text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{S}_3$ a été proposé. Certains paramètres influençant la vitesse de photodégradation tels que : la concentration en photocatalyseur, la concentration en polluant et le pH de la solution ont été étudiés. Les meilleurs résultats sont obtenus par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$. L'application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) aux résultats des tests photocatalytiques montre que la vitesse de la réaction obéit au modèle cinétique du pseudopremier ordre. Les photo-sous-produits du kétoprofène KP ont été identifiés par la CLHP/SM, et un mécanisme de photodégradation a été proposé dans la dégradation du KP par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ sous irradiation proche UV-Vis commence par la décarboxylation du kétoprofène, puis son oxydation par OH^\bullet et par d'autres espèces réactives de l'oxygène conduisent aux photo-sous-produits proposés.

TiO_2 et Bi_2S_3 intercalés dans la montmorillonite sont des nanocomposites bon marché et efficaces pour la dégradation des polluants organiques persistants, tels que le rhodamine 6G, bleu de méthylène et kétoprofène, en utilisant la lumière proche UV-Vis.

Mots-clés: montmorillonite, TiO_2 , Bi_2S_3 , rhodamine 6G, bleu de méthylène, kétoprofène, activité, photocatalyse.

ABSTRACT

Synthesized photocatalysts based on intercalation of Bi_2S_3 in Mont- TiO_2 have been characterized and identified by different techniques, such as: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence (XRF). In addition, an energy diagram of the heterojunction $\text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{S}_3$ has been proposed. The parameters affecting the photodegradation yield such as: catalyst concentration, pollutant concentration and pH solution have been studied. The application of Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model on the results of photocatalytic tests showed that the reaction rate obeys this pseudo first-order kinetics model. ketoprofen KP photo-byproducts were identified using HPLC/MS, and a photodegradation mechanism has been proposed, the degradation of KP on nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ under near UV-Vis irradiation starts with the decarboxylation of ketoprofen and subsequent hydroxylation by HO^\bullet and oxidation by HO^\bullet and by other reactive oxygen species leads to the formation of photo-byproducts.

TiO_2 and Bi_2S_3 intercalated in the montmorillonite are cheap and efficient nanocomposites for the abatement of persistent organic pollutants, such as rhodamine 6G, methylene blue and ketoprofen, using near UV-Vis light.

Key words: montmorillonite, TiO_2 , Bi_2S_3 , rhodamine 6G, methylene blue, ketoprofen, activity, photocatalysis.

REMERCIEMENTS

Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au sein du laboratoire de génie chimique de l'université Blida 1 en Algérie sous la direction du Professeur **KHALAF Hussein** et le laboratoire de chimie physique 1 de l'université de la Corogne en Espagne sous la direction du Professeur **CANLE Moisés**.

Je tiens à remercier Monsieur le Pr. **KHALAF** d'avoir accepté de diriger cette thèse. Merci Cher Pr. **KHALAF** pour l'opportunité que vous m'avez offerte en me proposant ce sujet. Sérieux, simplicité, conseils pertinents ainsi que confiance témoignée durant toute la thèse. J'ai pu apprécier pendant ma thèse ses grandes qualités Scientifiques, Humaines et Culturelles.

Je tiens à remercier également le Pr. **CANLE LOPEZ** qui a apporté une contribution déterminante à ce travail. Je le remercie pour son aide précieuse et pour ses conseils.

Je tiens à remercier Monsieur **A. AOUABED**, Professeur à l'université Blida 1, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma thèse.

Monsieur **T. AHMED ZAID**, Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, Madame **N. BELHANECHÉ**, Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, Monsieur **M. KREA**, Professeur à l'université Yahia Fares de Médéa, Madame **Z. CHEMAT**, Maître de conférences A à l'université Blida 1, m'honorent d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je ne saurais oublier de remercier Dr. **BOUKHATEM Horiya** de l'université de Khemis-Miliana, pour les discussions scientifiques que nous avons souvent eues, pour sa disponibilité à mon égard et pour sa générosité. Puisse-t-elle trouver ici l'expression de ma profonde amitié.

Mes vifs remerciements vont vers le Pr. **BOUTOUMI Hocine** et à Madame Dr. **BOUTOUMI Nadjia** de l'université Blida 1 pour toute l'aide et le soutien qu'ils m'ont toujours apportés. Puisent-t-ils trouver ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'exprime ma reconnaissance à Monsieur le Pr. **TRARI Mohamed**, Dr. **BRAHIMI Razika** et Dr. **KEZZIM Amina** de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene pour la réalisation de la partie photo-électrochimique. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma respectueuse gratitude.

Un dernier merci à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ma thèse, sans oublier mes enseignants, mes collègues et mes amies.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION.....	15
CHAPITRE 1 : GENERALITES	
1.1. Généralités sur la pollution.....	18
1.2. Généralités sur les colorants	22
1.3. Généralités sur les produits pharmaceutiques	28
CHAPITRE 2 : SEMI-CONDUCTEURS ET PHOTOCATALYSE HETEROGENE	
2.1. Généralités sur les semi-conducteurs.....	36
2.2. Photocatalyse hétérogène.....	48
CHAPITRE 3 : LES NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE PONTEE	
3.1. Les argiles pontées	59
3.2. Etat de l'art sur les nanocomposites à base de montmorillonite	61
CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES	
4.1 Introduction.....	68
4.2 Matériels et méthodes de caractérisation.....	68
4.3 Préparation des photocatalyseurs.....	76
4.4 Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	81
4.5 Étude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	87
CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS	
5.1 Introduction.....	89
5.2 Caractérisation.....	89
5.3 Etude de la photodégradation du rhodamine 6G et bleu de méthylène....	112
5.4 Etude de la photodégradation du kétoprofène	122
5.5 Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	125
5.6 Etude de la photodégradation du Kétoprofène par HPLC	133
5.7 Analyse des intermédiaires du Kétoprofène par CLHP-SM	134

5.8	Mécanisme de photodégradation du kétoprofène.....	136
5.9	Carbone organique total et étendue de la minéralisation du kétoprofène..	139
	CONCLUSION.....	140
	REFERENCES	
	APPENDICES	
A.	LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS	
B.	METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE	
C.	RESULTATS SUPPLEMENTAIRES	
D.	BILAN SCIENTIFIQUE	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Source des rejets des PPs dans les milieux aquatiques [60].	30
Figure 2.1	Les différents types de matériaux.	36
Figure 2.2	Diagramme énergétique d'un semi-conducteur dopé.	38
Figure 2.3	Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu$.	39
Figure 2.4	Différentes longueurs caractéristiques dans un cristal semi-conducteur.	40
Figure 2.5	Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un semi-conducteur à bande interdite réduite et TiO_2 en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible [95].	42
Figure 2.6	Schéma des structures cristallines des formes (a) anatase et (b) rutile de TiO_2 [96].	44
Figure 2.7	Comparaison du spectre d'absorption du TiO_2 et d'émission solaire [99].	45
Figure 2.8	Schéma du principe de la photocatalyse.	49
Figure 3.1	Représentation schématique d'une structure et en regard la terminologie employée [163].	60
Figure 4.1	Dispositif de mesures électrochimiques.	72
Figure 4.2	Electrode de travail.	73
Figure 4.3	Structure chimique : (a) rhodamine 6G [188], (b) bleu de méthylène [189].	81
Figure 4.4	Schéma descriptif de l'installation utilisé pour les réactions photocatalytiques des deux colorants (rhodamine 6G et bleu de méthylène).	83
Figure 4.5	Schéma descriptif de l'installation utilisé pour les réactions photocatalytiques du produit pharmaceutique (Kétoprofène) : (1) agitateur magnétique, (2) bareau magnétique, (3) filtre en verre, (4) entrée de gaz, (5) eau de refroidissement, (6) prélèvement d'échantillon, (7) tube en quartz, (8) lampe Hg.	86
Figure 5.1	Tracé de la conductance en fonction du volume de MgSO_4 .	90
Figure 5.2	Tracé de la conductance corrigée en fonction du volume de MgSO_4 .	91
Figure 5.3	Micrographes MEB de Mont – Na .	92
Figure 5.4	Micrographes MEB de Mont – TiO_2 à trois agrandissements.	93
Figure 5.5	Spectres IR : (a) Bentonite brute, (b) Mont – Na, (c) Mont – TiO_2 .	95
Figure 5.6	Spectres IR des différentes méthodes de synthèse de Bi_2S_3 .	95
Figure 5.7	Spectres IR : (a) Mont – Bi_2S_3 , (b) Bi_2S_3 .	96

Figure 5.8	Spectres IR des différents rapports : (a) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75), (b) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50) et (c) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25).	97
Figure 5.9	Diffractogrammes des échantillons précurseurs : (A) Bentonite brute, (B) Mont-Na ; M: Montmorillonite, Q: Quartz, I: Illite, B: Biotite, V: Vermiculite, K: Kalonite, Ch: Chloritoid, S: Stiphomelane.	98
Figure 5.10	Diffractogramme de Mont – TiO ₂ .	99
Figure 5.11	Diffractogramme de Bi ₂ S ₃ .	100
Figure 5.12	Diffractogramme de Mont – Bi ₂ S ₃ .	100
Figure 5.13	Diffractogrammes de : (A) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25), (B) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50), (C) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75); (■) Montmorillonite (bentonite), (●) TiO ₂ anatase, (▲) Bi ₂ S ₃ .	102
Figure 5.14	Energie de gap de Bi ₂ S ₃ .	108
Figure 5.15	Courbes (I-E) de Bi ₂ S ₃ dans Na ₂ SO ₄ (0,1M), dans le noir et sous lumière (lampe à halogène) avec une vitesse de balayage de 10 mVs ⁻¹ à température ambiante.	109
Figure 5.16	Diagramme énergétique de l'hétérojonction Bi ₂ S ₃ et TiO ₂ .	111
Figure 5.17	Détermination du gap : (a) TiO ₂ P25 et (b) Mont-TiO ₂ .	112
Figure 5.18	Photolyse des colorants : (a) rhodamine 6G (10 mgL ⁻¹ , pH= 5,20), (b) bleu de méthylène (10 mgL ⁻¹ , pH= 4,62).	113
Figure 5.19	Adsorption des colorants (10 mgL ⁻¹) en présence des différents nanocomposites (0,50 gL ⁻¹) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO ₂ , (b) Mont – Bi ₂ S ₃ , (c) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) , (d) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50) , (e) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75).	114
Figure 5.20	Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre Bi ₂ S ₃ et TiO ₂ en jonction sous lumière proche UV-visible.	116
Figure 5.21	Dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL ⁻¹) par les différents nanocomposites (0,50 gL ⁻¹) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO ₂ , (b) Mont – Bi ₂ S ₃ , (c) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) , (d) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50) , (e) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75).	118
Figure 5.22	Dégradation photocatalytique des colorants (30 mgL ⁻¹) par les différents nanocomposites (0,50 gL ⁻¹) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO ₂ , (b) Mont – Bi ₂ S ₃ , (c) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) , (d) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50) , (e) Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75).	119
Figure 5.23	Dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL ⁻¹) par le nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) à différents concentrations : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) 1,50 gL ⁻¹ , (b) 1 gL ⁻¹ , (c) 0,50 gL ⁻¹ .	121

Figure 5.24	Dégradation photocatalytique de kétoprofène (15 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.	122
Figure 5.25	Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 5,11 et (c) pH= 3.	123
Figure 5.26	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 4,50 et (c) pH= 3.	124
Figure 5.27	Dégradation photocatalytique du Kétoprofène (15 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 7 et (c) pH= 3.	124
Figure 5.28	Effet du pH sur la BV et BC de Bi_2S_3 et TiO_2 .	125
Figure 5.29	Cinétique de dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.	126
Figure 5.30	Cinétique de dégradation photocatalytique des colorants (30 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.	127
Figure 5.31	Cinétique de dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ à différents concentrations : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) $1,50 \text{ gL}^{-1}$, (b) 1 gL^{-1} , (c) $0,50 \text{ gL}^{-1}$.	128
Figure 5.32	Cinétique de dégradation photocatalytique du Kétoprofène (15 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.	129
Figure 5.33	Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH: (a) pH= 11, (b) pH= 5,11 et (c) pH= 3.	129
Figure 5.34	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH: (a) pH= 11, (b) pH= 4,50 et (c) pH= 3.	130
Figure 5.35	Cinétique de dégradation photocatalytique du Kétoprofène (15 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 7 et (c) pH= 3.	130
Figure 5.36	Chromatogrammes CLHP des principaux produits de dégradation aromatiques du Kétoprofène formés au cours de la	

	photocatalyse hétérogène sur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) sous rayonnement NUV-Vis.	133
Figure 5.37	Evolution des principaux produits de dégradation aromatique du Kétoprofène formés lors de la photocatalyse hétérogène sur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) : (a) KP (tr = 3.055 min), (b) Produit de dégradation (tr = 3.848 min) et (c) Dégradation produits (tr = 4.943 min).	134
Figure 5.38	Chromatogrammes CLHP des principaux produits de dégradation aromatique du Kétoprofène formés au cours de la photocatalyse hétérogène sur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) sous rayonnement proche UV-Vis: a), b) et c) produits de dégradation de KP avec détection SM.	135
Figure 5.39	Mécanisme de réaction proposé pour la dégradation photocatalytique du Kétoprofène sur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) sous rayonnement proche UV-Vis.	138
Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [38].	23
Tableau 1.2	Classification des colorants [40].	24
Tableau 1.3	Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène.	27
Tableau 1.4	Classification des toxiques selon la directive 93/67/EEC.	33
Tableau 2.1	Classification des semi-conducteurs du type (n) et (p) selon leurs propriétés électroniques.	39
Tableau 2.2	Exemples des applications de la photocatalyse dans le traitement de l'air et de l'eau [150].	58
Tableau 4.1	Les différents rapports du photocatalyseur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ .	81
Tableau 4.2	Caractéristiques des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène.	82
Tableau 4.3	Propriétés physiques et chimiques de kétoprofène.	85
Tableau 5.1	Surface spécifique et rayon du pore des différents échantillons.	92
Tableau 5.2	Diamètre du cristallite et surface spécifique des nanocomposites.	104
Tableau 5.3	Paramètres de maille.	104
Tableau 5.4	Résultats de l'analyse FX des différents échantillons utilisés (% en poids).	106
Tableau 5.5	Le rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃ pour les différents échantillons.	106
Tableau 5.6	Composition minéralogique de la bentonite et Mont – Na (% massique).	107
Tableau 5.7	Les propriétés physiques de Bi ₂ S ₃ et TiO ₂ .	110
Tableau 5.8	Rendement de l'adsorption des deux colorants (10 mgL ⁻¹) pour les différents nanocomposites (0,50 gL ⁻¹).	115
Tableau 5.9	Rendement de la dégradation photocatalytique des deux	

	colorants pour les différents nanocomposites.	120
Tableau 5.10	Rendement de la dégradation photocatalytique pour le nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) à différente concentration.	122
Tableau 5.11	Rendement de la dégradation photocatalytique de kétoprofène pour les différents nanocomposites.	123
Tableau 5.12	Rendement de la dégradation photocatalytique de rhodamine 6G, bleu de méthylène et Kétoprofène par le nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) à différents pH.	125
Tableau 5.13	Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant.	131
Tableau 5.14	Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25).	131
Tableau 5.15	Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, pour le produit pharmaceutique par les différents nanocomposites.	131
Tableau 5.16	Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25).	131
Tableau 5.17	Valeurs de R ² des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant.	132
Tableau 5.18	Valeurs de R ² des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25).	132
Tableau 5.19	Valeurs de R ² des essais de la cinétique du modèle L-H, pour le produit pharmaceutique par les différents nanocomposites.	132
Tableau 5.20	Valeurs de R ² des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25).	132
Tableau 5.21	Produits de dégradation du Kétoprofène observés lors d'une photocatalyse hétérogène sous un rayonnement proche UV-Vis sur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25), tel qu'il identifié par CLHP/SM.	136
Tableau 5.22	Carbone total et carbone organique total déterminé pour le Kétoprofène et après 120 min de photocatalyse hétérogène sous rayonnement proche UV-Vis sur différents nanocomposites.	139

INTRODUCTION

La contamination des ressources en eau, principalement au niveau de la qualité, est un problème qui se pose avec acuité de nos jours. Elle est le résultat de l'utilisation massive de polluants organiques et minéraux d'origine agricole, urbaine et industrielle (teintures, produits pharmaceutiques, etc ...). Dans ces conditions, la contamination est essentiellement due à leurs rejets dans les rivières. De ce fait, ils peuvent nuire tant à la faune qu'à la flore. Afin de préserver et d'améliorer la qualité de ces eaux, des techniques de traitements classiques ont été déjà mises en œuvre par le passé. Elles font intervenir plusieurs procédés physico-chimiques tels que [1] : l'oxydation chimique (chlore, dioxyde de chlore et l'ozone par exemple), la floculation-coagulation, la biodégradation, l'adsorption sur charbon actif et les procédés membranaires. Cependant, ces traitements se sont avérés soit insuffisants (limitation de leur capacité d'oxydation), soit trop onéreux (les polluants éliminés devraient subir encore d'autres traitements complémentaires comme l'incinération et/ou l'enfouissement). Compte tenu de cette situation, de nouveaux procédés de destruction de polluants ont été développés ces deux dernières décennies. L'efficacité de ces systèmes, appelés communément « procédés d'oxydation avancés », résident essentiellement en la formation d'espèces très réactives et non sélectives tels que les radicaux OH° , qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé (potentiel d'oxydation) ($E_0=2,80\text{V}$). La photocatalyse hétérogène apparaît comme l'un des procédés d'oxydation avancés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques en CO_2 , H_2O et autres composés minéraux tels que Cl^- , SO_4^{2-} , NH_4^+ , etc ... Ce procédé d'oxydation met en jeu un photocatalyseur solide et le rayonnement ultraviolet.

Actuellement, le TiO_2 est le photocatalyseur le plus utilisé en photocatalyse, car il est le composé le plus photoactif, plus stable et non toxique [2-4]. Il a souvent été utilisé sous forme de poudre en suspension lors du traitement d'un polluant en milieu aqueux. Les particules de la poudre du TiO_2 sont très fines, cette disposition favorise l'agglomération de ces derniers ce qui empêche leurs

contributions au processus de la photocatalyse. De plus, la récupération du TiO_2 à la fin du traitement nécessite un séparateur liquide-solide qui s'avère délicat et coûteux [1].

Pour récupérer facilement le TiO_2 à la fin du traitement, les recherches actuelles reposent sur l'utilisation d'un support du TiO_2 tel que le charbon actif [5, 6], la silice et l'argile [7-12] ... etc, permettant ainsi une facilité de la mise en œuvre.

Aussi, le TiO_2 est caractérisé par une absorption dans le domaine des ultraviolets (UV). Alors que les UV ($\lambda < 395 \text{ nm}$) ne représentent qu'environ 4% du spectre solaire [2].

Pour rendre toutes les particules du TiO_2 efficaces pour la photocatalyse, plusieurs travaux ont été menés dans ce contexte. A titre d'exemple, Kaur et Sing (2007) ont ajouté un colorant photosensibilisateur [13], Reddy et al. (2006) ont effectué un dopage par le soufre, l'azote et le carbone [14], d'autres chercheurs ont ajouté un polymère semi-conducteur à la composition du photocatalyseur [15, 16].

Ce travail de recherche a eu pour but d'associer le TiO_2 à un semi-conducteur absorbant dans le spectre visible, et capable de transférer son excitation sur le TiO_2 .

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de combiner au TiO_2 le semi-conducteur Bi_2S_3 à différentes concentrations, formant ainsi une hétérojonction. Cette dernière est utilisée dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Du fait de la structure d'argile, l'hétérojonction ainsi élaborée sera en bon contact avec les polluants. En outre, ils pourront être convenablement irradiés puisque la montmorillonite n'absorbe pas dans le domaine spectral UV.

Notre choix s'est porté sur ce semi-conducteur (Bi_2S_3) à cause de sa faible bande interdite ($E_g = 1,30 \text{ eV}$) [17-23], adaptée pour une exploitation maximale du spectre solaire, sa non toxicité, sa stabilité chimique et thermique, pour la simplicité de sa méthode de préparation et aussi pour son faible cout.

Le support utilisé dans notre étude est la bentonite, notre choix s'est porté sur la bentonite de Maghnia (Roussel), en vu des caractéristiques intéressantes qu'elle possède (sa capacité d'échange cationique, sa surface spécifique et sa disponibilité).

Cette thèse s'articule autour de deux grandes parties :

La première partie est consacrée à une synthèse bibliographique qui traite les chapitres suivants :

- Pollution, colorants et produits pharmaceutiques.
- Semi-conducteurs et photocatalyse hétérogène.
- Argiles.

La deuxième partie concerne la partie expérimentale, qui comprend :

- La préparation de nouveaux photocatalyseurs à base de la bentonite modifiée par intercalation de deux semi-conducteurs (TiO_2 et Bi_2S_3) dans l'espace interfeuillet de la bentonite à différents rapports.
- La caractérisation de ces photocatalyseurs par différentes techniques.
- L'application de ces matériaux dans la photodégradation de deux types de polluants :
 - Les colorants textiles (Rhodamine 6G et Bleu de Méthylène).
 - Les produits pharmaceutiques (Kétoprofène).
- L'étude de l'influence de divers paramètres comme la concentration du colorant, la concentration en photocatalyseur et le pH, sur l'activité photocatalytique des photocatalyseurs élaborés.
- Les cinétiques de la photodégradation sont ensuite examinées par rapport au modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Enfin, nous terminerons cette thèse par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude.

CHAPITRE 1

GENERALITES

1.1. Généralités sur la pollution

1.1.1. Introduction

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques : elle peut devenir solvant, fluide thermique ou tout simplement liquide facile à manipuler. C'est ce qui explique pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles [24].

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution. L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [25].

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant : Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique...) sortant de chez un usager ou un groupe d'usagers [26].

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Les rejets des usines de teinture dans cette industrie sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses. Les effluents peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs volumes et leurs concentrations en polluants [25].

Les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique, leur présence dans les eaux n'est pas seulement d'intérêt scientifique mais aussi de l'intérêt public [27]. Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement. Leur présence dans les effluents, les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale [28-30]. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [31]. De nombreux travaux ont confirmé l'existence des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines [32-34]. La raison pour laquelle les substances médicamenteuses constituent un problème environnemental, est liée à leurs effets biologiques spécifiques non seulement sur l'homme, mais aussi sur les organismes aquatiques [35]. Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du mg/l au µg/l [36, 37].

1.1.2. Définitions

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et les conséquences de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il ya des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc) [25].

La pollution peut être définie comme une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature [25].

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques [25].

La pollution des eaux est définie par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques , ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue , soit de la santé, de la sécurité et du bien-être public, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique ».

1.1.3. Classification

1.1.3.1. Type de polluant

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut classer la pollution en trois catégories :

➤ Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [25].

➤ Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [25].

➤ Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc...) [25].

1.1.3.2. Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories: Pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle [25].

➤ Pollution domestique

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc...) [25].

➤ Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. Le «tout à l'égout» est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [25].

➤ Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [25].

➤ Pollution industrielle

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (industrie alimentaire,

industrie agricole, tannerie et textile, papeterie, industrie physique, industrie chimique, industrie pétrochimie).

Ce type de pollution peut avoir un effet toxique sur les organismes vivants et nuire au pouvoir d'autoépuration de l'eau, ou causer l'accumulation de certains éléments dans la chaîne alimentaire (métaux, radioactivité, etc...). L'impact des rejets industriels sur la qualité de l'eau est fonction de leur affinité avec l'oxygène, de la quantité de solides en suspension, et de leurs teneurs en substances organiques et inorganiques. Dans le meilleur des cas, une première étape d'épuration se fait sur le site même de production, le reste des eaux usées étant ensuite dirigé vers les systèmes de traitement municipaux. Malheureusement, pour de nombreuses unités de production, les eaux usées retournent dans un cours d'eau sans traitement préalable, ou insuffisamment assainies.

Généralement, les différents types de pollution sont mélangés et agissent les uns sur les autres. En effet, un rejet n'est jamais une source unique et un égout rejette des déchets de différentes natures.

En définitif, la pollution des eaux par les matières organiques est un problème mondial dont les aspects et la portée sont évidemment différents selon le niveau de développement des pays. Il importe que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. La prévention est donc essentielle et repose sur les 3 aspects suivants :

-L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes

-L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations

-L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution [25].

1.2. Généralités sur les colorants

1.2.1. Introduction

Les premiers colorants synthétiques sont considérés comme ayant apparus en 1858 lorsque le chimiste anglais W.H. Perkin tenta de synthétiser de la quinine

artificielle afin de contrecarrer les épidémies de paludisme. De nombreux colorants synthétiques sont à la suite synthétisés et produits industriellement. Cette activité s'accélère surtout après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé [38]. La production mondiale des colorants synthétiques dépasse 700 000 tonnes/an [39]. Chaque colorant est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre. La couleur visible des colorants résulte principalement de la présence de doubles liaisons conjuguées et d'autres chromophores tels que les liaisons C=C, les cycles aromatiques et les hétérocycliques contenant de l'oxygène, du soufre ou de l'azote ainsi que des groupements auxochromes permettant d'assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou d'établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer.

Le Tableau 1.1 ci-dessous reprend les chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants.

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [38].

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

Parmi la totalité des colorants disponibles sur le marché, 60% à 70% d'entre eux sont utilisés dans l'industrie textile. Les autres applications possibles se font dans l'industrie alimentaire, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'imprimerie, la cosmétique, la chimie et dans la plasturgie. Les colorants les plus présents dans le textile sont des colorants azoïques contenant une ou plusieurs fonctions azo (-N=N-). Si ces derniers possèdent de bonnes propriétés de fixation sur les fibres textiles, ils peuvent néanmoins s'avérer toxiques, être mutagènes et cancérigènes.

1.2.2. Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc).

1.2.2.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupement chromophore.

1.2.2.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant/substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [40].

Tableau 1.2 : Classification des colorants [40].

Classification chimique	Classification tinctoriale
azoïques	acides ou anioniques
anthraquinoniques	basiques ou cationiques
indigoïdes	de cuve
xanthènes	directs
phtalocyanines	à mordants
nitrés et nitrosés	réactifs
	dispersés

1.2.3. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement

Comme toute industrie, l'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain.

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondants impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la

transmittance de la lumière, ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN, et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer.

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang. Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma).

La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre. Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque), génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagéniques et cancérigènes [41].

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

1.2.4. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile

Les colorants modernes entrant dans l'industrie textile, possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, Environ 1-20% de la production mondiale totale des colorants, est perdue pendant le processus de teinture et libéré dans les effluents textiles [42]. Par conséquent, les effluents liquides de ces industries se trouvent chargés de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement par leur faible biodégradabilité et la difficulté des micro-organismes à les assimiler. Leur couleur et leur toxicité influent sur la qualité de l'eau et sur l'efficacité de quelques techniques de traitement [43].

Des processus: chimiques, physiques et biologiques sont couramment appliqués, par exemple la précipitation directe (coagulation-floculation), la séparation membranaire (ultrafiltration, osmose inverse), l'élimination par adsorption sur le charbon actif et oxydation avec l'ozone, chlore ou peroxyde d'hydrogène.

Ces méthodes conventionnelles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète des matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminantes d'une phase vers une autre [43]. En outre, la composition hétérogène des effluents, rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par ces techniques [43].

1.2.5. Application de la photocatalyse pour la dégradation des colorants

La photocatalyse est utilisée dans les vitres autonettoyantes, dans les climatiseurs pour traitement de l'air, dans le béton pour les autoroutes et les bâtiments, etc. Toutefois, la majorité des travaux de recherche sur ce procédé, ont eu pour application la dépollution des eaux, notamment ; pour dégrader des colorants ou des micropolluants [44].

Les études de dégradation photocatalytique réalisées sur cette famille de polluants sont nombreuses, car ces composés représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. Le Tableau 1.3, donne quelques exemples de colorants étudiés.

Tableau 1.3 : Dégradation photocatalytique de quelques colorants par photocatalyse hétérogène.

Colorants	Catalyseurs	Résultats
Bleu de méthylène Eosine	TiO ₂ dopé par Ag, Zr, et Ag-Zr	La modification de TiO ₂ par le dopage est une méthode efficace pour augmenter l'activité photocatalytique [45].
	TiO ₂ dopé par S et I	Le catalyseur dopé présente une bonne dégradation sous la lumière visible [46].
	Zn _{1-x} Cd _x S (x=1 ; 0,9 ; 0,8 ; 0,6 ; 0,4 ; 0,2 ; 0)	Les résultats indiquent que les nanoparticules Zn _{0,8} Cd _{0,2} S présentent la plus forte activité photo-catalytique parmi les échantillons préparés [47].
	(Co ₃ O ₄ /Bi ₂ WO ₆)	La présence de Co ₃ O ₄ conduit à une augmentation de l'activité photocatalytique [48].
Rhodamine 6G	WO ₃ dopé par Pt (Pt/WO ₃)	Le dopage du catalyseur WO ₃ par des particules de Pt a amélioré la dégradation photocatalytique de Rhodamine 6G par rapport à WO ₃ pur [49].
Rhodamine B	ZnO	Les résultats suggèrent que l'activité photocatalytique du catalyseur (ZnO) sous irradiation solaire (plus de 95% de dégradation) est meilleure que (ZnO calciné) sous irradiation solaire ou UV [50].
	TiO ₂ dopé par (Bi/Co, Fe/Co)	Les résultats ont montré que le catalyseur TiO ₂ dopé par Fe (0,1%) / Co (0,4%) avait la meilleure photoactivité sous la lumière visible, parmi tous les échantillons préparés, mais moins d'absorption de la lumière visible, ce qui indique que la photoactivité profite non seulement de l'absorption, mais aussi se rapporte à l'effet coopératif des deux dopants [51].
Méthyle orange (MO) Acid Orange 7 (AO7)	WO _x /TiO ₂	Les nanocomposite (4,0% WO _x /TiO ₂) ont démontré la meilleure réactivité sous la lumière visible, ce qui permet une utilisation plus efficace de la lumière solaire [52].
	Cd _x Zn _{1-x} S (x= 0 ; 0,15 ; 0,25 ; 0,5 ; 0,75 ; 1)	Cd _{0,5} Zn _{0,5} S a montré la plus forte activité photocatalytique sous la lumière visible. L'activité photocatalytique de Cd _x Zn _{1-x} S est beaucoup plus élevée que P25 (un photo-catalyseur commercial, Degussa) [53].
Safranine O	ZnS	Une efficacité maximale de dégradation de 51% du colorant a été réalisée en présence de ZnS à pH = 7. La photodégradation du colorant suit une cinétique de second ordre [54].

1.3. Généralités sur les produits pharmaceutiques

1.3.1. Introduction

La problématique environnementale concernant les médicaments est liée au fait qu'ils sont développés pour avoir des effets sur l'être vivant et qu'ils sont rejetés même en faible quantité dans l'environnement. En effet, ces molécules sont nécessairement absorbables, hydrosolubles ou liposolubles et plus ou moins persistantes dans l'organisme afin de produire un effet [55]; comme ils peuvent être éliminés via les urines à plus de 80 % sans transformation des médicaments. Ainsi plusieurs questions se posent en ce qui concerne l'impact environnemental sur la faune et la flore.

Les médicaments sont regroupés sous le sigle PPCPs (ou Pharmaceuticals and Personal Care Products). Ce sigle se réfère à tout produit utilisé pour la santé, pour des raisons cosmétiques ou par l'agro-industrie pour stimuler la croissance ou la santé du bétail. Les PPCPs comprennent une collection variée de milliers de substances chimiques, y compris les médicaments sur ordonnance et en vente libre. Parmi ces produits, les médicaments constituent un groupe important et diversifié de composés organiques utilisés en grande quantité à travers le monde.

1.3.2. Définition

Le terme «produits pharmaceutiques» (PPs) couvre une classe complexe des composés largement utilisés. Actuellement, des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies. Chaque année des centaines de nouvelles molécules synthétisées remplacent les composés obsolètes [56].

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [57, 58]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi le potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [57]. En outre, ces produits peuvent être

stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique et parmi les transformations abiotiques, la photodégradation est le processus d'élimination le plus important, ce qui conduit parfois à la formation de produits beaucoup plus toxiques que les composés parentaux [58].

1.3.3. Les médicaments dans l'environnement

1.3.3.1. Sources et voies d'accès dans l'environnement

Un nombre élevé de molécules pharmaceutiques sont consommées et sont susceptibles de contaminer les eaux environnementales (eaux de surface, eaux souterraines, etc...). Leur présence dans les effluents et dans les milieux aquatiques a été détectée dès les années 80. Leurs résidus ainsi que leurs métabolites sont rejetés dans l'environnement par différentes voies de transfert (Figure 1.1).

Pour les PP à usage humain, les eaux usées municipales sont la route principale qui amène les produits pharmaceutiques [59], utilisés ou non utilisés :

- Les PP utilisés après leur action pharmacologique, sont excrétés avec les urines ou matières fécales dans l'eau sous une forme native inchangée et/ou sous forme de métabolites actifs qui entrent dans le système aquatique par différentes manières et à des degrés variables.
- Les PP non utilisés sont évacués soit via les eaux d'assainissement (toilette, l'évier, lavabo, etc), soit par les déchets ménagers qui peuvent polluer les sols et les eaux souterraines en cas d'enfouissement en décharge.

Les eaux usées des usines de production et les lixiviats de décharges peuvent contenir des concentrations importantes des PP qui ne sont pas facilement dégradés ou éliminés dans les usines de traitement des eaux usées et sont déversés dans les effluents traités, conduisant à la contamination des milieux aquatiques. En effet, le rejet en continu dans le milieu aquatique via les stations d'épuration confère aux PP une dégradation.

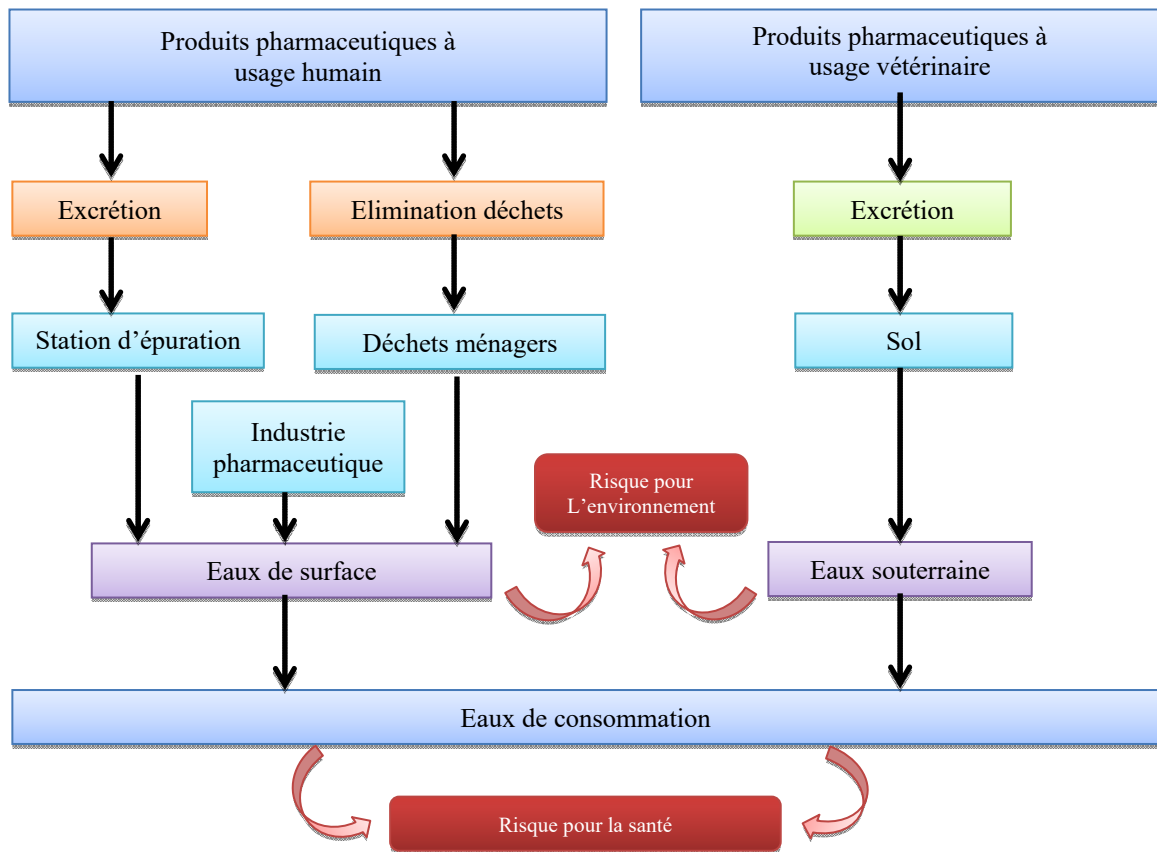


Figure 1.1 : Source des rejets des PP dans les milieux aquatiques [60].

Les animaux constituent une source de pollution par des produits vétérinaires. Ces produits et leurs métabolites se retrouvent alors sur les sols (excréments), puis dans les eaux superficielles par ruissellement et les eaux souterraines par lixiviation [61]. Dans le cas où les boues d'épuration sont répandues dans les champs agricoles, la contamination des sols peut se produire par le ruissellement dans les eaux de surface mais aussi par le drainage [62]. En outre, les produits pharmaceutiques vétérinaires peuvent entrer dans le système aquatique via l'épandage du fumier dans les champs mais aussi via l'application directe dans l'aquaculture (élevage de poissons) où les produits administrés se retrouvent directement dans les eaux superficielles et peuvent être adsorbés dans les sédiments [63].

1.3.3.2. Présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux États-Unis dans les années 70. Dans un premier temps les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçu beaucoup d'attention jusqu'à ce que le lien a été fait entre l'éthinyl estradiol et ses effets sur les poissons [64, 65].

Depuis, une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement [66]. Ceci a abouti à un nombre croissant de détection de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, les eaux de surface et les eaux souterraines [67], l'eau potable et l'eau de mer. Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans diverses matrices environnementales [68] incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, les anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

1.3.3.3. Devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration

Les stations d'épuration (STPs, sewage treatment plants) sont conçues pour nettoyer les eaux usées urbaines et industrielles. La qualité de l'eau sortant est généralement mesurée à l'aide de paramètres qui quantifient l'élimination de l'azote, du phosphate, des agents pathogènes, des matières particulaires et des ions métalliques. Cependant, ces usines d'exploitation ne sont pas conçues pour éliminer efficacement des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques [69].

D'autre part, les résidus de produits pharmaceutiques présents dans les réseaux d'eaux usées domestiques sont traités dans les stations d'épurations. Ils y sont éliminés partiellement et les métabolites formés peuvent même être hydrolysés lors du traitement biologique pour donner à nouveau le composé parent. Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques dans les stations d'épuration est en fonction des caractéristiques des stations, mais également des propriétés physico-chimiques des molécules en question et celles de leurs métabolites [70].

Le devenir des molécules selon leurs propriétés peut se résumer ainsi :

- Les composés biodégradables comme l'aspirine sont minéralisés en CO₂ et en eau,
- Les composés comme le bézafibrate vont s'adsorber dans les boues,
- Les composés comme l'ibuprofène et le paracétamol se retrouveront directement dans les effluents puis dans les eaux de surface.

Il ne faut pas oublier que la transformation des produits pharmaceutiques ne signifie pas leur destruction complète: ils peuvent être dégradés en produits également actifs et aussi il faut remarquer que les métabolites sont en général plus polaires que les composés parents et se trouvent donc préférentiellement dans l'environnement aquatique [70].

Les ressources d'eau douce constituent un facteur important à considérer. Une attention croissante a été accordée à la présence de ces micropolluants dans l'environnement et dans les effluents des usines de traitement des eaux usées. En particulier dans des zones densément peuplées où de grands volumes d'eau potable sont produits à partir des eaux de rivières, comme, par exemple, à Berlin (Allemagne) ou à Paris (France) [71].

Les stations d'épuration ne font pas disparaître la totalité des résidus de produits pharmaceutiques. Les procédés d'élimination centralisés, par exemple, les procédés d'oxydation avancée, peuvent devenir nécessaire. Actuellement, des technologies telles que la nano filtration, l'adsorption sur charbon actif et l'ozonation présentent un potentiel pour l'élimination des produits pharmaceutiques. Mais ces procédés ne sont pas dégradables; ils séparent les polluants, et les résultats obtenus nécessitent un traitement supplémentaire pour leur destruction finale.

1.3.4. Toxicités dans l'environnement

La toxicité est généralement exprimée à l'aide d'Effective Concentration 50 (EC₅₀) (Tableau 1.4). La concentration obtenue permet de comparer les

substances entre elles. En fonction de la valeur d'EC₅₀, les composés peuvent être séparés en cinq catégories selon la directive européenne 93/67/EEC.

Tableau 1.4 : Classification des toxiques selon la directive 93/67/EEC.

EC ₅₀ (mg/L)	Classification
<0,1	Extrêmement toxique
0,1 à 1	Très toxique
1 à 10	Toxique
10 à 100	Nuisible
>100	Non toxique

1.3.5. Impact sur les êtres vivants et l'environnement

1.3.5.1. Effets potentiels sur la faune et la flore

La présence des contaminants dans l'environnement entraîne des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. De nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aiguë. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées, ou in vitro avec des tests sur des cultures cellulaires.

Il existe aussi des observations d'effet dans le milieu naturel. Un des exemples d'effet observé dans le milieu naturel, qui fut également largement médiatisé, est celui observé sur la reproduction des alligators du lac Apopka en Floride. Dans les années 90, ce lac fut l'objet d'une contamination accidentelle par des insecticides organochlorés (DDT) (Dichloro diphenyle trichloroéthane). La présence de ces organochlorés a entraîné une démasculinisation des alligators mâles. La taille de leur pénis comparée à celle des alligators vivants dans des lacs non pollués avait considérablement diminué. Le rapport œstradiol/testostérone avait augmenté, il était de 2 pour les alligators mâles du lac Apopka et de 0,5 pour les alligators vivant dans les lacs non pollués. Les chercheurs ont également observé un faible taux de reproduction et une baisse de la capacité de maturation des œufs des oiseaux se nourrissant des poissons du lac Apopka [72]. Le DDT a agi en perturbant le système endocrinien des alligators et a conduit ainsi à leur féminisation. Cet

exemple est l'un de ceux qui a permis de mettre en évidence la perturbation endocrinienne.

Un autre exemple mettant en évidence la présence de perturbateurs endocriniens dans l'environnement est la production de vitellogénine (VTG) par les poissons mâles exposés aux effluents des stations d'épuration [73]. Ces derniers ont mesuré la concentration en vitellogénine (protéine naturellement produite chez les poissons femelles sous le contrôle d'œstrogènes) après trois semaines d'exposition des truites arc en ciel aux effluents d'une station d'épuration d'Angleterre. Les résultats obtenus ont montré une forte augmentation de la vitellogénine chez les mâles ; elle était de 33 µg/ml après une semaine d'exposition et de 373 µg/ml après trois semaines d'exposition.

1.3.5.2. Effets potentiels sur l'homme

Les effets des contaminants sur les Hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'homme est limitée. L'impact des polluants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimer en fonction des tests sur les animaux et les cellules. Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrinienne qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains [74]. Les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17β-œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer des testicules et de la prostate. Des études réalisées sur des cultures de MCF-10F (cellule responsable du cancer du sein) montrent qu'en présence des concentrations diverses en 17β-œstradiol, ces cellules se multiplient et prolifèrent [75].

CHAPITRE 2

SEMI-CONDUCTEURS ET PHOTOCATALYSE HETEROGENE

2.1. Généralités sur les semi-conducteurs

2.1.1. Introduction

La chimie moderne est particulièrement intéressée par les propriétés des solides. Les solides modernes ont rendu possible la révolution des semi-conducteurs et les progrès récents dans les céramiques ont fait naître l'espoir de l'avènement d'une révolution dans le domaine des supraconducteurs (sont des substances qui conduisent l'électricité avec une résistance nulle). Les solides sont largement utilisés dans l'industrie chimique comme catalyseurs, où les caractéristiques de leur action dépend souvent des particularités de leur structure électrique, notamment à la surface où se produit la réaction.

2.1.2. Théorie des bandes

En physique du solide, la théorie des bandes est une modélisation des valeurs d'énergie que peuvent prendre les électrons d'un solide à l'intérieur de celui-ci. De façon générale, ces électrons n'ont la possibilité de prendre que des valeurs d'énergie comprises dans certains intervalles, lesquels sont séparés par des « bandes » d'énergie interdites.

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer au moins schématiquement (Figure 2.1) les différences de comportement électrique entre un **isolant**, un **semi-conducteur** et un **conducteur**.

Lorsque la température tend vers 0 K, on distingue trois sortes de matériaux, selon :

- le remplissage des bandes de conduction (BC) ;
- le remplissage des bandes de valence (BV) ;
- la hauteur de la bande interdite (BI) ;
- et d'après la variation de la conduction.

1. **Les isolants** : la BV est entièrement remplie. La hauteur de la BI est grande ≈ 10 eV cette valeur est si grande que les électrons ne peuvent pas passer de la BV à la BC : les électrons ne circulent pas dans le solide.
2. **Les semi-conducteurs** : le taux de remplissage de la BV est soit très faible soit très important. La BC est vide. La hauteur de la BI est faible (≈ 2 eV). La conduction est faible et varie beaucoup avec la température.
3. **Les conducteurs** : la BV est partiellement remplie. La hauteur de la BI est nulle où la BV coïncide avec la BC. Il existe beaucoup de niveaux disponibles et la conduction est grande, elle est assurée par les électrons qui sont libres sous l'effet d'une différence de potentiel.

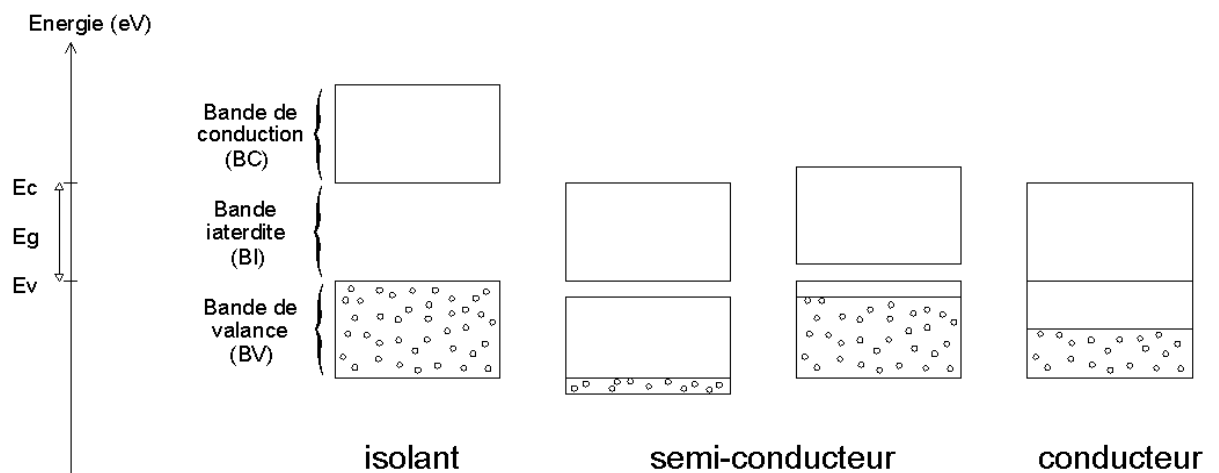


Figure 2.1 : Les différents types de matériaux.

2.1.3. Le niveau de Fermi

Niveau d'énergie le plus élevé occupé par des électrons d'un solide supposé être un matériau idéal (sans défauts) à la température du zéro absolu (on le note E_f).

Le niveau de Fermi est une caractéristique indispensable pour connaître la répartition des électrons en fonction de l'énergie et ce quelle que soit la température. En effet, les électrons qui sont des fermions obéissent à la statistique d'occupation des niveaux d'énergie de Fermi-Dirac :

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (2.1)$$

Où :

$F(E)$: Traduit la probabilité d'occupation du niveau par des électrons ;

E_f : Le niveau de Fermi des électrons dans le système ;

k_B : La constante de Boltzmann ;

T : La température absolue.

Cette formule qui nous donne la statistique d'occupation des niveaux d'énergie par les fermions nous permet de mettre en avant différents points concernant le niveau de Fermi et la répartition énergétique des électrons :

- A $T = 0$ K, la statistique d'occupation des électrons est en marche d'escalier, les niveaux d'énergie inférieurs à celui de Fermi sont tous occupés, et aucun au-dessus.
- A toutes les autres températures, la répartition des électrons a une symétrie par rapport au niveau de Fermi, en ce sens que la somme des probabilités d'occupation de deux niveaux d'énergies symétriques par rapport au niveau de Fermi est unité. Et la probabilité d'occupation du niveau de Fermi par les électrons est $1/2$.

2.1.4. Un semi-conducteur

Un semi-conducteur est un matériau qui a les caractéristiques électriques d'un isolant, mais pour lequel la probabilité qu'un électron puisse contribuer à un courant électrique, quoique faible, est suffisamment importante. En d'autres termes, la conductivité électrique d'un semi-conducteur est intermédiaire entre celle des métaux et des isolants à proprement parler.

2.1.4.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur : il ne comporte aucune impureté et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défaut structurel ou impureté chimique. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin pur. Dans un semi-conducteur intrinsèque, les concentrations d'électrons et de trous sont égales et le niveau de Fermi se positionne au milieu de la BI [76].

2.1.4.2. Semi-conducteur extrinsèque

La conductivité électrique dans un semi-conducteur intrinsèque est faible à cause de la faible concentration électronique. L'amélioration de cette conductivité nécessite l'augmentation du nombre de charges (électrons et/ou trous). Pour cela nous pouvons distinguer deux types de semi-conducteurs selon la nature du dopant.

Dans le cas où le nombre d'électrons est supérieur à celui de trous, on parle alors de semi-conducteur de type n et les électrons deviennent majoritaires et responsables de la conduction. Dans le cas contraire pour un Semi-conducteur de type p, le nombre de trous est supérieur à celui d'électrons, la conduction est assurée par des trous, et sont responsables de la conduction.

Parmi les processus du dopage, celui par substitution qui constituer des atomes du cristal par d'autres étranges ayant une valence supérieure (resp. inférieure) à celle des atomes formant le cristal. Ces atomes ont un excès d'électrons (resp. de trous) ; pour cela ils ont tendance à donner (resp. à capter) des électrons formant ainsi un niveau dans la BI proche du bas de la BC (resp. du haut de la BV) comme l'indique le schéma suivant :

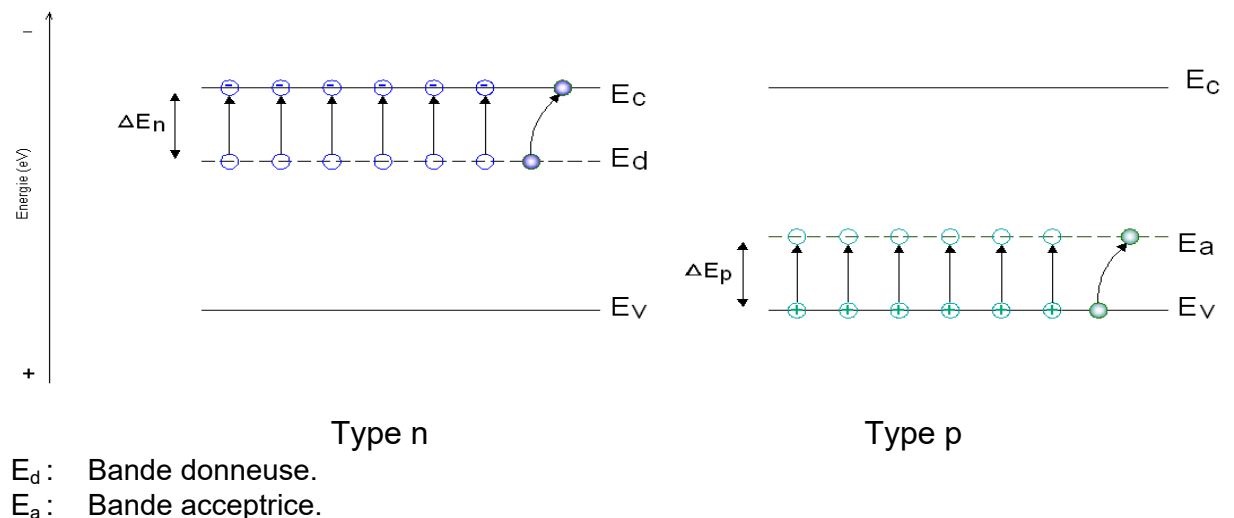


Figure 2.2 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur dopé.

2.1.5. Classification des semi-conducteurs du type n et p

La classification est faite selon leurs propriétés électroniques :

Tableau 2.1 : Classification des semi-conducteurs du type (n) et (p) selon leurs propriétés électroniques.

semi-conducteurs du type n	semi-conducteurs du type p
ZnO, CdO, HgO, SnO ₂ , As ₂ O ₅ , ZrO ₂ , Pb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , UO ₃ , GeO ₂ , MoO ₃ , Ta ₂ O ₅ , WO ₃ , Nb ₂ O ₅ .	NiO, Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CoO, Cu ₂ O, PtO, Ag ₂ O.

2.1.6. Notion de photo-électrochimie

Sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou (e^-/h^+) [77]. Ce dernier laissé dans la BV est comblé par un autre électron et ainsi de suite, tout se passe comme si le trou se déplace en sens opposé de celui de l'électron vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) (Figure 2.3).

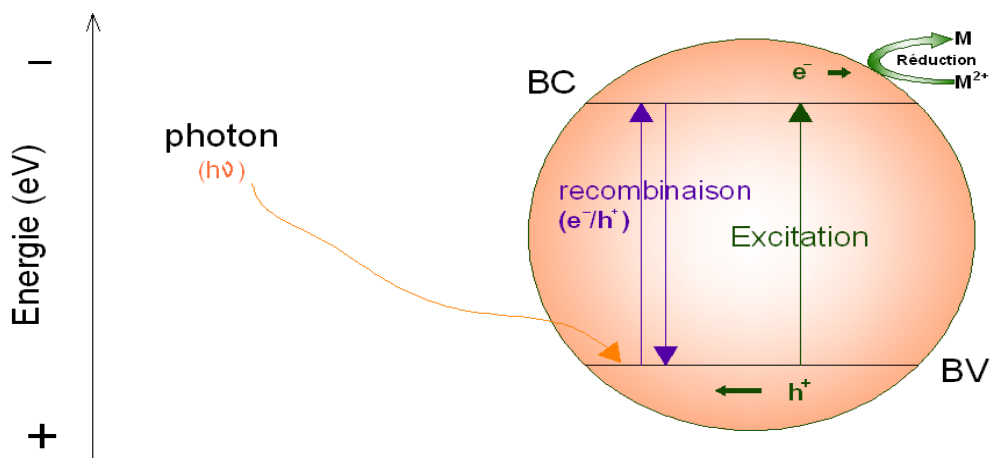
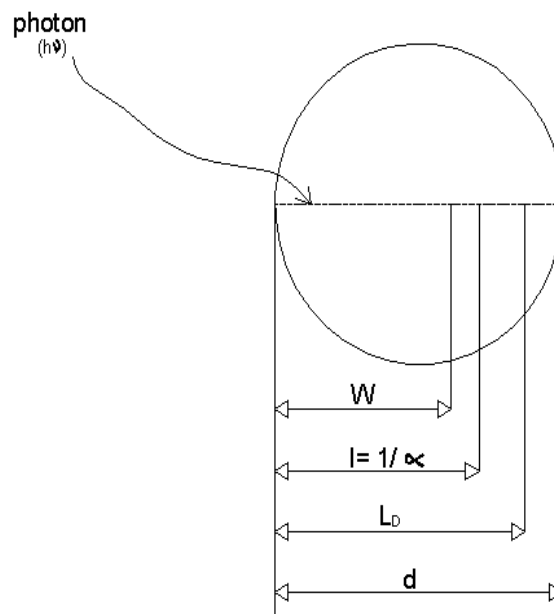


Figure 2.3 : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu$.

Des paires (e^-/h^+) sont générées sur une longueur (l) dite longueur de pénétration de la lumière : $l=1/\alpha$. (α) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel à la longueur d'onde. Les paires (e^-/h^+) générées sont alors séparées par le champ électrique de jonction dans une région appelée région de charge spatiale (RCS), au-delà de cette région les paires se combinent après avoir parcouru une longueur (L_D) dite longueur de diffusion des porteurs (Figure 2.4).

La recombinaison des paires (e^-/h^+) est accompagnée d'un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique. Dans l'effet radiatif, l'énergie est perdue sous forme de rayonnement lumineux donnant lieu à l'émission d'un photon. Dans l'effet thermique l'énergie est transmise au réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter la recombinaison des paires (e^-/h^+), il faut que la longueur (W) de la région de charge spatiale soit plus grande que la longueur (l) de pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être séparées efficacement par le champ électrique de jonction.



- W : domaine d'existence du champ électrique.
- l : longueur de pénétration de la lumière $l = 1/\alpha$.
- α : coefficient d'absorption.
- L_D : distance parcourue par les porteurs de charge avant leur recombinaison (longueur de diffusion).
- d : taille du cristal.

Figure 2.4 : Différentes longueurs caractéristiques dans un cristal semi-conducteur.

2.1.7. Deux semi-conducteurs en jonction SC_x/TiO_2

La majorité des oxydes semi-conducteurs utilisés en photocatalyse (par exemple TiO_2 ou $SrTiO_3$) sont considérés comme des matériaux à large bande interdite. Ils ont l'avantage d'être d'une grande stabilité photoélectrochimique. Cependant, ces oxydes n'absorbent qu'une faible

fraction du spectre solaire et ne présentent qu'un intérêt limité si leurs spectres d'absorption ne sont pas étendus à la lumière visible [78].

Actuellement la recherche est focalisée sur l'amélioration de l'efficacité photonique (habituellement, le rendement photonique (le rendement quantique, (quantum yield)) ne dépasse pas la valeur de 10%) et du fonctionnement sous éclairage naturel [79]. Dans ce but, plusieurs méthodes sont employées, comme, par exemples : le dopage [80-85], le revêtement métallique [86-88], la mise en œuvre des semi-conducteurs composites (deux semi-conducteurs couplés (hétérojonction)) [86, 87-96] etc.

2.1.7.1. Evaluation de l'activité photocatalytique des hétérojonctions

2.1.7.1.1. Le processus de transfert d'électrons entre deux semi-conducteurs

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre un semi-conducteur (considéré comme photosensibilisateur) et TiO_2 , la bande de conduction de TiO_2 doit être plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur [95].

Sous une irradiation de lumière visible, seul le sensibilisateur est excité. Les électrons générés dans sa bande de conduction sont injectés dans la bande de conduction du TiO_2 (non activé). Si la bande de valence du sensibilisateur est plus cathodique que la bande de valence de TiO_2 , alors les trous générés restent dans le sensibilisateur et ne peuvent migrer vers TiO_2 . Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons [95].

Une illustration de transfert d'électrons entre deux particules est représentée dans la Figure 2.5.

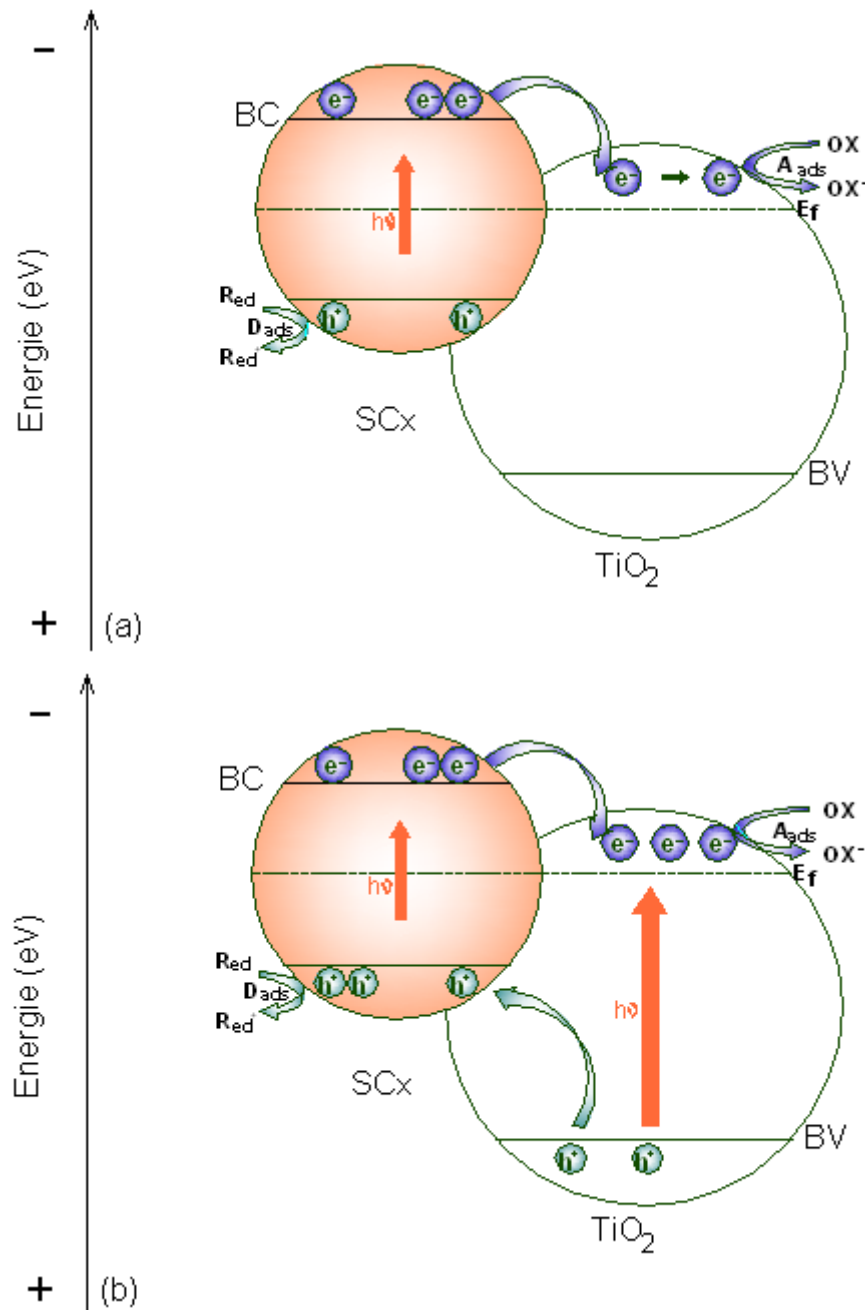


Figure 2.5 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un semi-conducteur à bande interdite réduite et TiO₂ en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible [95].

Quand le système est sous irradiation UV-Visible, les deux semi-conducteurs sont excités. Les électrons sont injectés du sensibilisateur vers TiO₂ comme dans le cas d'une excitation par la lumière Visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO₂, car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur s'ajoute les électrons

générés naturellement par TiO_2 . L'interface TiO_2 /électrolyte est par conséquent très riche en électron. Les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers la bande de valence du sensibilisateur. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface photosensibilisateur/électrolyte [95].

Précisions:

Les processus que nous décrivons se produisent dans le cas où les bandes d'énergies des deux semi-conducteurs sont idéalement positionnées les une par rapport aux autres et que les processus de recombinaisons sont négligeables. Dans la réalité, différentes configurations de positionnement de bandes d'énergies peuvent être envisagées et les pertes de charges par recombinaison peuvent être relativement importantes.

2.1.8. Semi-conducteur TiO_2

2.1.8.1. Propriétés physico-chimiques principales

TiO_2 appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^e siècle comme pigment pour blanches, en remplacement des oxydes de plomb, très toxiques. La production actuelle de TiO_2 dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO_2 joue le rôle de pigment blanc, Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [77]. Il est aussi utilisé dans des applications de haute technologie en aéronautique et en astronautique. Des études scientifiques récentes, grâce aux nanotechnologies, ont révélé les capacités extraordinaires des nanomolécules de dioxyde de titane de détruire les polluants organiques présents sur les matériaux et dans l'air ou l'eau en les transformant en résidus non toxiques : eau (H_2O) + gaz carbonique (CO_2) en quantité infinitésimale.

Le TiO_2 est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais

de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et TiO_2 -B (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO_2 (II) (structure similaire au PbO_2) et TiO_2 (H) (structure hollandite) [77].

Les deux formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la Figure 2.6. Chaque octaèdre est une structure TiO_6 centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents TiO_2 diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres TiO_6 , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

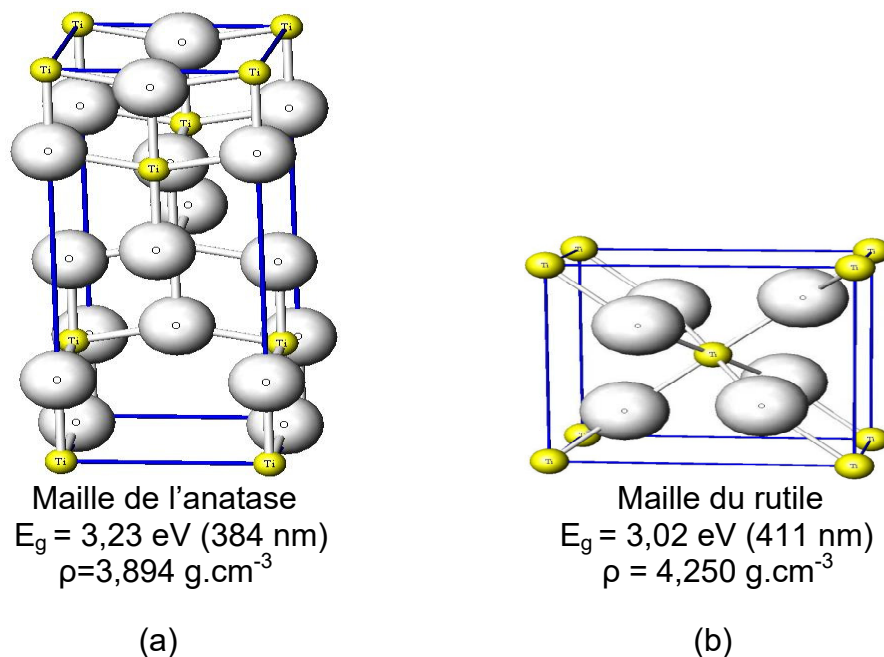


Figure 2.6 : Schéma des structures cristallines des formes (a) anatase et (b) rutile de TiO_2 [96].

2.1.8.2. Activité photocatalytique

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application ; cependant la largeur de sa bande interdite (3,23 eV) exige une excitation par une longueur d'onde d'environ 384 nm.

Ce domaine représente une faible partie (entre 3 et 4%) du spectre solaire comme présenté dans la Figure 2.7 [97]. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [78]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [77].

Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase. Le spectre d'action pour l'anatase montre une diminution très rapide de l'activité après 385 nm.

La transformation anatase / rutile a lieu entre 875 K et 1000 K. Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases [98].

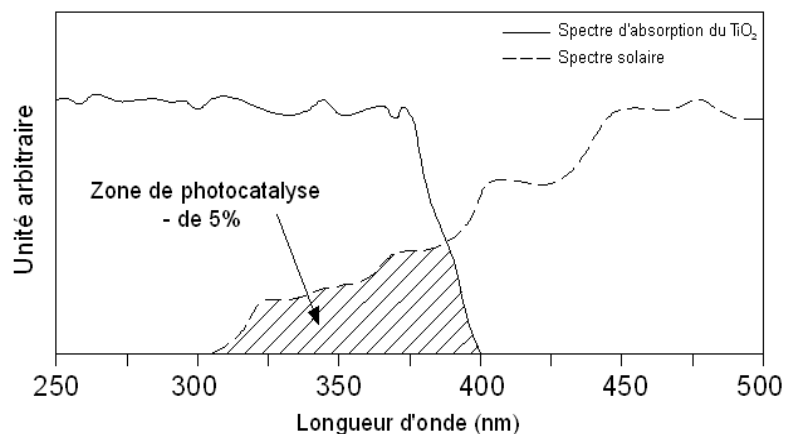


Figure 2.7 : Comparaison du spectre d'absorption du TiO_2 et d'émission solaire [99].

2.1.8.3. Procédés de synthèse de TiO_2

La synthèse à partir d'une phase liquide s'effectue, habituellement, par les méthodes suivantes :

- Sol-gel [99]
- Précipitation [101]
- Microémulsion [102]
- Synthèse électrochimique [103]

- Synthèse par combustion [104]
- Etc.

Parmi les méthodes d'élaboration du TiO_2 à partir d'une phase gazeuse, les techniques les plus employées sont citées ci-dessous :

- Chemical Vapour Deposition (CVD) [105]
- Spray Pyrolysis Deposition (SPD) [106]
- Metal Organic Chemical Vapour Deposition (MOCV) [107]
- Chemical Vapour Infiltration (CVI) [108]
- Etc.

Les procédés de synthèse de TiO_2 utilisent une large gamme de précurseurs. Les précurseurs les plus répandus se trouvent parmi les produits métallo-organiques (par exemple, le isopropoxyde de titane ayant la formule brute $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) et inorganiques à base de titane, tels que le tétrachlorure de titane (TiCl_4) ou le tetranitratotitanium ($\text{Ti}(\text{NO}_3)_4$).

2.1.9. Semi-conducteur Bi_2S_3

Récemment, les matériaux nanostructures de faible dimension ont reçu beaucoup d'attention en raison de leurs propriétés inhabituelles et de leurs utilisations potentielles en chimie, physique, électronique, optique, science des matériaux et sciences biomédicales [109]. Le sulfure de bismuth orthorhombique [17, 110-112] (Bi_2S_3) qui appartient à la famille des chalcogénures métalliques [113, 114] de groupe V-VI [18, 115, 116] est un semi-conducteur important, qui peut être utilisé comme un candidat prometteur pour l'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO_2 (par combinaison) car le Bi_2S_3 capte une grande partie du spectre solaire à cause de son faible écart énergétique (1,30 eV) [17-23] proche de la valeur idéale requise pour les applications photo-électrochimiques.

Le Bi_2S_3 a été largement étudié en raison de ses excellentes propriétés comme la photoconductivité, la photosensibilité, la spectroscopie infrarouge (IR) et l'effet thermoélectrique [23].

Au cours des dernières années, de nombreuses méthodes ont été utilisées pour préparer des Bi_2S_3 nanostructures avec différentes morphologies, comme la

méthode d'irradiation micro-ondes [111, 117], les méthodes hydrothermales [20, 22, 114, 116, 118-120] et solvothermales [19, 115, 121-123], etc.

2.2. Photocatalyse hétérogène

Le procédé de dégradation photocatalytique a reçu beaucoup d'attention ces dernières années dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques (solvants, pesticides, herbicides...) et s'est montré récemment un procédé efficace de purification de l'air (élimination des odeurs et/ou des composés organique volatils). Dans ce procédé, un semi-conducteur absorbe la lumière et convertit l'énergie photonique en énergie chimique par un système redox.

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour l'élimination des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photodégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies [124].

L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation.

2.2.1. Définitions

2.2.1.1. Photocatalyse

Le mot photocatalyse est composé de deux mots « photo » et « catalyse » ; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière. En réalité, le terme de photocatalyse est vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photocatalyseurs [125].

2.2.1.2. Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable [77].

2.2.1.3. Catalyseur

Un catalyseur est une substance, qui, sans subir de transformations, modifie la vitesse d'une réaction. En général un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans en modifier l'état final, mais dans de nombreux cas il oriente l'évolution de la réaction par sa sélectivité [125].

Les catalyseurs sont de natures très variées, allant du proton aux enzymes. Suivant que le catalyseur est soluble ou non dans le milieu réactionnel, on distingue trois types de catalyse [126]:

- La catalyse homogène, lorsque réactifs, produits et catalyseurs forment une seule phase ;
- La catalyse hétérogène, lorsque le catalyseur est solide et se retrouve dans une phase différente des réactifs et des produits qui sont gazeux ou liquides ;
- La catalyse enzymatique qui met en œuvre comme catalyseur une classe importante des protéines : les enzymes.

2.2.2. Principe de la photocatalyse

En utilisant l'énergie lumineuse, l'eau et l'oxygène de l'air, les photocatalyseurs engendrent la formation de molécules très réactives (appelées radicaux libres), capables de décomposer certaines substances en composés totalement inoffensifs par oxydo-réduction.

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique [77]. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence [127]. La formation de paires électron/trou (e^-/h^+) à la surface de semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique [77] (Figure 2.8) :

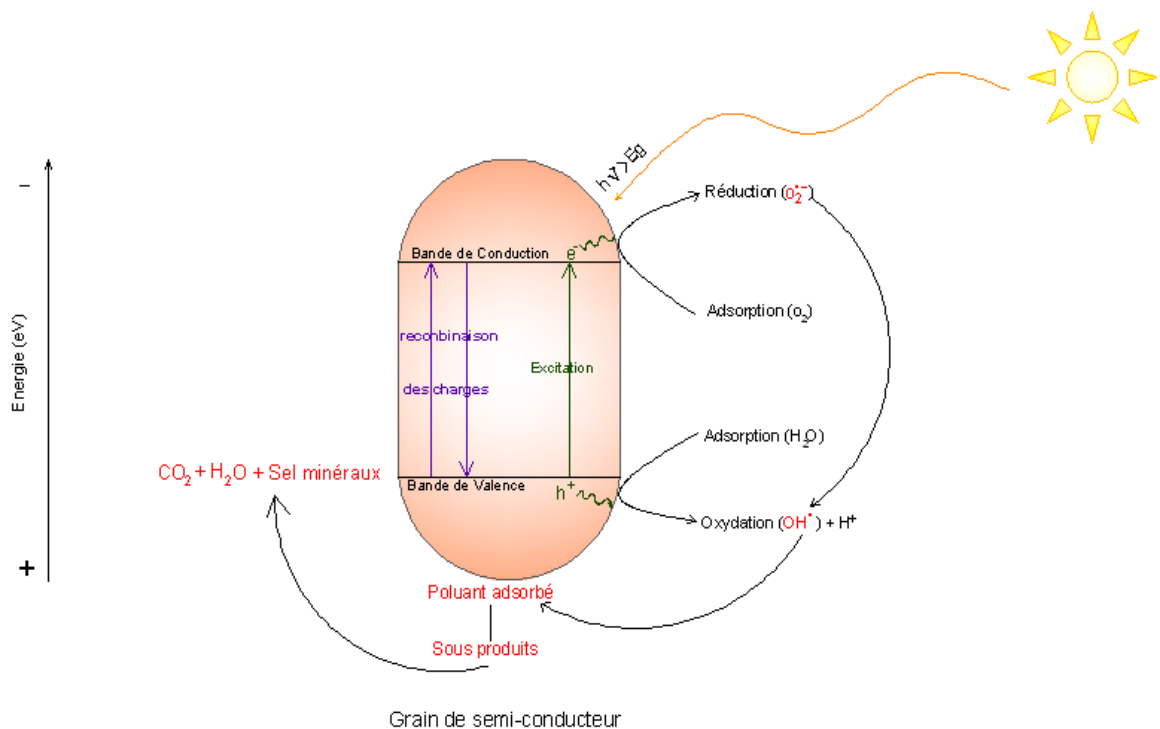


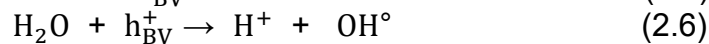
Figure 2.8 : Schéma du principe de la photocatalyse.

Les paires (e^-/h^+) formées selon la réaction (2.2) peuvent soit se recombiner entre elles au sein du semi-conducteur ou sur la surface selon la réaction (2.3), soit migré vers la surface où elles peuvent se recombiner ou être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydation) (2.4) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réduction) (2.5) :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de semi-conducteur peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxydes, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires (e^-/h^+) peuvent initier des réactions d'oxydation menant à la formation [77] des radicaux les plus courant dans nos systèmes sont les suivantes :

- Oxydation des molécules d'eau par les trous :



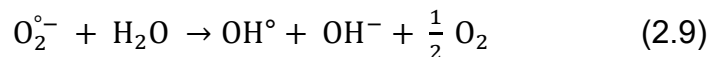
- Réduction des molécules de dioxygène par les électrons :



- Formation de peroxyde d'hydrogène :



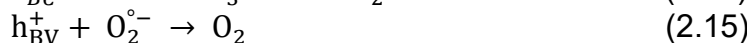
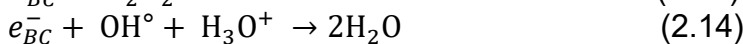
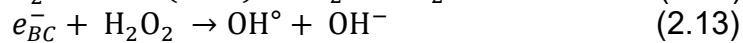
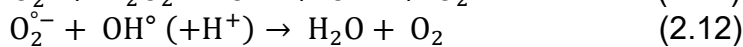
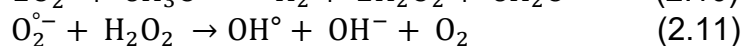
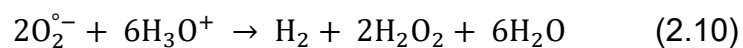
Les anions peroxydes formés peuvent conduire à la formation des radicaux OH° (2.9) [127].



La réaction (2.9) explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [97].

Ce sont ces espèces radicalaires formées en surface des particules de semi-conducteur qui initient la transformation oxydative des polluants organiques en produits finaux de réaction (CO_2 , H_2O et sels minéraux).

Une fois les radicaux $\text{O}_2^{\circ-}$ et OH° formés, les réactions de recombinaison peuvent également se produire, comme, par exemple, les réactions (2.10 – 2.15) [97, 129, 130].



A cause des réactions de recombinaison (2.3 , 2.10 – 2.15), le rendement photonique (le rendement quantique, (quantum yield)), qui peut être défini selon l'équation (2.16) [97, 131], ne dépasse jamais le taux de 10% dans le cas des nano-particules de TiO_2 [97, 132] utilisées entent que photocatalyseurs :

$$\varphi = \frac{N_{molec}}{N_{ph}} \quad (2.16)$$

où :

N_{molec} : Nombres de molécules décomposées, ou Nombres de molécules produits lors de l'action photocatalytique (mol/s).

N_{ph} : Nombres de photon adsorbés par le photocatalyseur (einstein/s).

Trois cas sont alors envisageables :

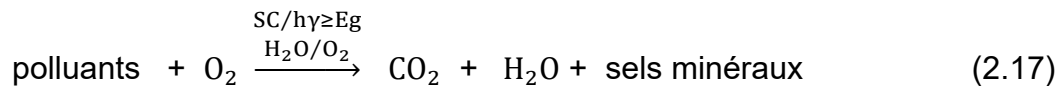
- Si $\varphi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- Si $\varphi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- Si $\varphi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

D'autre part la recombinaison électron / trou (e^- / h^+) est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. En effet la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [133, 134]. Afin de réduire le taux de recombinaison, plusieurs solutions ont été envisagées ; il s'agit essentiellement du dopage du semi-conducteur par d'autres métaux ce qui permettra d'élargir la gamme d'absorption vers le visible [80-85, 135], le revêtement métallique [86-88], la mise en œuvre des semi-conducteurs composites (deux semi-conducteurs couplés (hétérojonction)) [86, 89-94], ou encore le piégeage des électrons par l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons tels que l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, des cations (Fe^{2+} , Ag^+ ...) [136-138].

La photocatalyse est un accélérateur de processus d'oxydation/réduction qui existent déjà dans la nature. Elle favorise une décomposition plus rapide des polluants en évitant leur accumulation.

2.2.3. Processus de dégradation photocatalytique de polluants

L'oxydation d'un polluant organique par un photocatalyseur peut se résumer par l'équation bilan suivante :



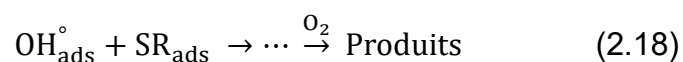
Cependant, de nombreuses interrogations demeurent quant au mécanisme exact de cette réaction. Loin d'être exhaustive, cette partie fait une synthèse des possibilités proposées dans différentes publications, pour aboutir à un schéma probable d'oxydation des polluants qui sera présenté sur un exemple.

2.2.3. Bilan sur les intermédiaires réactionnels

Les radicaux OH° ont un pouvoir oxydant très élevé. Ils attaquent les composés organiques jusqu'à la minéralisation totale des polluants dans l'eau traitée. Suivant un mécanisme complexe, il se forme du dioxyde de carbone, de l'eau ainsi que des produits minéraux comme Cl^- , NH_4^+ , NO_3^- , si le polluant contient les éléments chimiques chlore, azote ou soufre [139]. Par exemple la dégradation photocatalytique de l'atrazine (produit très toxique) conduit entre autres à un sous produit moins toxique : l'acide cyanurique [140]. Mais la encore, les nombreuses réactions possibles conduisent parfois à des produits non attendus : en 2001 par exemple, Sokmen et al. ont mis en évidence la formation de l'espèce S_8 lors de la dégradation par photocatalyse du 2-méthylthiophène [141]. Dans la même idée, la minéralisation des dérivés comportant un cycle triazinique est difficile et conduit à la formation d'une espèce stable : l'acide cyanurique (Vulliet et al., 2002) [142].

Il existe cependant des composés qui résistent au procédé photocatalytique comme les dérivés entièrement chlorés tels que l'acide trichloroacétique [143], le tétrachlorure de carbone [144] et les aromatiques perchlorés [145].

Le radical OH° réagit en solution avec le composé organique adsorbé sur un site (S) du catalyseur. Dans la plupart des cas, les intermédiaires ainsi formés réagissent avec l'oxygène selon le processus ci-après :



Les molécules adsorbées SR_{ads} possédant des propriétés réductrices ou oxydantes peuvent réagir directement avec des trous positifs (h^+) ou des électrons (e^-) pour donner respectivement les produits de dégradation photocatalytique (2.19) et les produits de la réaction de réduction (2.20) [146].



Ces deux dernières équations sont peu probables dans les solutions alcalines et neutres, car la concentration des ions OH^- très élevée dans ces milieux augmente la probabilité de consommation des trous h^+ . Les trous h^+ réagissent avec les ions OH^- pour donner des radicaux OH° qui vont initier le processus d'attaque.

Certaines études [147] ont envisagé la participation de l'oxygène dans le processus d'attaque selon le mécanisme suivant :



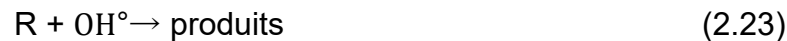
La dégradation des polluants organiques se produit donc selon deux types de mécanismes :

- Oxydation directe par les trous et les électrons, à la surface du photocatalyseur ;
- Oxydation en plusieurs étapes, mettant en jeu les intermédiaires précédemment cités.

2.2.4. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles sont des espèces très puissantes : ce sont les espèces ayant le pouvoir oxydant le plus élevé après le fluor et très réactives à durée de vie très courte. Elles sont également peu ou pas sélectives. Ce pouvoir oxydant très élevé confère au radical hydroxyle la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques, organométalliques et minéraux. Leur réaction avec

la matière organique constitue l'étape d'amorçage de la dégradation oxydante (réaction 2.23).



Les radicaux hydroxyles réagissent sur les polluants organiques selon trois types de réaction [148]:

- Arrachement d'un atome d'hydrogène (réactions de déshydrogénation).
- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (réaction d'hydrogénation).
- Transfert d'électron (réaction d'oxydoréduction).

Le temps de demi-vie des radicaux OH° est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [149].

2.2.5. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Bien que de nombreux modèles dans la littérature existent pour décrire les phénomènes d'adsorption, la vitesse de réaction en photocatalyse obéit souvent à une loi typique d'un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H). La vitesse (notée r) est alors dans ce cas proportionnelle au recouvrement des réactifs. Par exemple, dans le cas d'une réaction biomoléculaire $A+B \rightarrow C+[\dots]$ on a [150]:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (2.24)$$

Avec :

- r : Vitesse d'oxydation des réactifs ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$) ;
- C : Concentration du réactif (mgL^{-1}) ;
- C_i : Concentration des intermédiaires à temps t (mgL^{-1}) ;
- i : Le nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation ;
- t : Temps d'irradiation (min) ;
- k_r : Constante de vitesse de la réaction ($\text{mgL}^{-1}\text{min}^{-1}$) ;
- K : Constante d'adsorption du réactif (Lmg^{-1}) ;
- K_i : Constante d'adsorption des intermédiaires à temps t (Lmg^{-1}).

Sans la considération des concentrations des intermédiaires, l'équation (2.24) devient comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.25)$$

Après intégration de l'équation (2.25) :

$$-\left(\frac{1}{KC} + 1\right) dC = k_r \cdot dt \quad (2.26)$$

$$-\int_{C_0}^C \left(\frac{1}{C} + K\right) dC = \int_0^t k_r \cdot K \cdot dt \quad (2.27)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t + cst \quad (2.28)$$

A $t = 0$, $C_0 = C \Rightarrow cst = 0$

On obtient l'expression suivante [151]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t \quad (2.29)$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (2.30)$$

Où:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (2.31)$$

Le traçage de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t)$ donne une ligne droite dont la pente est égale à $k_{r_{app}}$ [152].

D'une autre manière, la formule (2.25) peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K \cdot C}{k_r \cdot K \cdot C} \quad (2.32)$$

Dans le cas d'utilisation de plusieurs concentrations initiales, la formule (2.32) devient :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \left(\frac{1}{C_0}\right) \quad (2.33)$$

Le tracé de $\frac{1}{r_0} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$ représente une droite, avec une pente et une ordonnée à l'origine, qui détermineront K et k_r [153].

Cependant, le modèle de L-H n'est applicable que lorsque : (i) le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ; (ii) un site n'adsorbe qu'une seule molécule ; (iii) la surface est recouverte par une seule monocouche ; (iv) la réaction d'adsorption est réversible ; (v) la surface est énergétiquement homogène ; (vi) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées. De plus, une telle relation n'est obtenue que dans le cas où l'équilibre d'adsorption est atteint et maintenu durant tout le processus photocatalytique c'est-à-dire lorsque la vitesse d'adsorption est supérieure à la réaction de surface alors étape limitante du procédé [150].

2.2.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- En général, les produits de réaction se résument uniquement en CO_2 , H_2O et sels minéraux donc pas de résidus polluants.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique. Des procédés opérationnels entre 20°C et 80°C environ. Ces conditions thermiques permettent d'utiliser des appareillages peu coûteux comme le plastique.
- Utilisation d'une source d'énergie non polluante, à savoir le proche UV, ou encore directement l'énergie solaire.
- C'est un procédé propre.
- L'application sur une large gamme de pH.
- Les rayons ultraviolets permettent une désinfection efficace de l'eau traitée.
- Des sources ultraviolettes disponibles sur le marché.

- La mise en œuvre de la photocatalyse est simple et économique ; de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

D'un autre côté, il existe quelques inconvénients de cette technique :

- Un choix limité du photocatalyseur. Pour l'instant, seulement le dioxyde de titane est connu pour ses qualités de photocatalyseur efficace dans le traitement des eaux. Mais pour des polluants spécifiques, il serait judicieux d'avoir une palette de catalyseurs pour choisir celui qui résiste à la corrosion, le moins cher, le plus efficace.
- La récupération du photocatalyseur est difficile, une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéal est de fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile.

2.2.7. Applications de la photocatalyse

Les applications de la photocatalyse sont nombreuses et l'objet de ce paragraphe n'est pas d'en faire une liste exhaustive mais simplement de donner une idée des nombreuses perspectives qu'offre ce procédé : production d'hydrogène, utilisation du rayonnement solaire, chimie fine, décontamination, traitement de l'air et de l'eau, matériaux autonettoyants, etc... sont autant de pistes actuellement explorées par les chercheurs dans le domaine de la photocatalyse.

Depuis la publication des travaux de Fujishima et Honda en 1972 [154], plusieurs groupes de recherche se sont intéressés à la décomposition de l'eau en oxygène et hydrogène en utilisant un photocatalyseur bifonctionnel [155]. Un des enjeux actuels dans cette production d'hydrogène, est finalement d'utiliser le rayonnement solaire en utilisant un photocatalyseur capable d'absorber les photons émis dans le visible [156, 157].

L'utilisation du rayonnement solaire fait par ailleurs partie des grands axes de recherche en photocatalyse notamment dans les processus de potabilisation de l'eau et de décontamination [158]. En effet, le procédé qui a largement fait ses preuves dans l'élimination de la contamination bactérienne en irradiation artificielle

[159]; promet des perspectives particulièrement intéressantes en utilisant le soleil comme source naturelle et gratuite de rayonnement, notamment pour les pays dans lesquels 4500 à 5000 enfants meurent chaque jour du manque d'accès à l'eau potable [WHO (World Health Organization)].

La photocatalyse est également utilisée en chimie fine dans le but de synthétiser certaines molécules cibles en solution dans un solvant inerte. Les procédés d'oxydation sont les plus courants pour fonctionnaliser certains réactifs notamment les alcanes et leurs produits d'oxydation [160]. Cependant, sous certaines conditions (absence d'oxygène, source de proton, etc.) mais tout de même dans une moindre mesure, il est également possible de réaliser des réactions de réduction : Mahdavi et al. ont ainsi mis en œuvre la réduction de la nitrocoumarine en aminocoumarine par photocatalyse dans l'éthanol [161]. Certains auteurs ont même proposé la réduction du CO₂ en contact avec la vapeur d'eau en hydrocarbures gazeux : Tan et al. ont mis en évidence qu'en utilisant des grains de TiO₂ et un rayonnement UV-C (254 nm) il était alors possible de produire du méthane à pression et température ambiantes [162].

Enfin, on ne peut parler des applications de la photocatalyse sans évoquer le cas de la dégradation des polluants de l'air et de l'eau. Le traitement des effluents par oxydation photocatalytique est effectivement aujourd'hui l'un des points forts du procédé puisque de nombreuses applications industrielles en découlent (Tableau 2.2).

Tableau 2.2 : Exemples des applications de la photocatalyse dans le traitement de l'air et de l'eau [150].

Effluent	Pollution...	Applications
Air	Urbaine	Matériaux autonettoyants : bétons photocatalytiques, vitres autonettoyantes, etc. Gout de bouchon dans le vin, odeurs dans les réfrigérateurs, porcheries, couverture flottante sur les bassins de décantation Dégradation des COV émis en environnement confiné (air intérieur)
Air	Olfactive	
Air	Domestique	
Eau	Industrielle	Dégradation des colorants, etc. Dégradation des pesticides, traitement des rejets agricoles (nettoyage des roues de tracteurs, etc.) Dégradation des composés chlorés issus des procédés actuels de décontamination de l'eau, hydrocarbures, phénol et dérivés, etc.
Eau	Agricole	
Eau	Chimique	

CHAPITRE 3

LES NANOCOMPOSITES A BASE D'ARGILE PONTEE

3.1. Les argiles pontées

L'intérêt accordé ces dernières décennies à l'étude des argiles à piliers d'oxydes métallique par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie essentiellement par leurs propriétés adsorptives et catalytique exceptionnelles. Depuis les années 70 une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels a connu le jour appelée « argiles pontées », semblables aux zéolites. Elle a été mise en oeuvre pour la première fois en intercalant certaines argiles de type Montmorillonites ou Beidellites par des polycations hydroxymétallique, directement par échange cationique.

3.1.1. Les différentes étapes du pontage

L'argile est tout d'abord purifiée de façon à en éliminer les impuretés cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions Na^+ et à avoir des fractions granulométriques bien définies (1). Une solution pontante est préparée, puis l'argile purifiée est mise en contact avec cette solution (2). La solidification du pontage par calcination permet l'intercalation irréversible de l'argile par le polycation métallique (3).

La Figure 3.7 récapitule les différentes étapes de pontage.

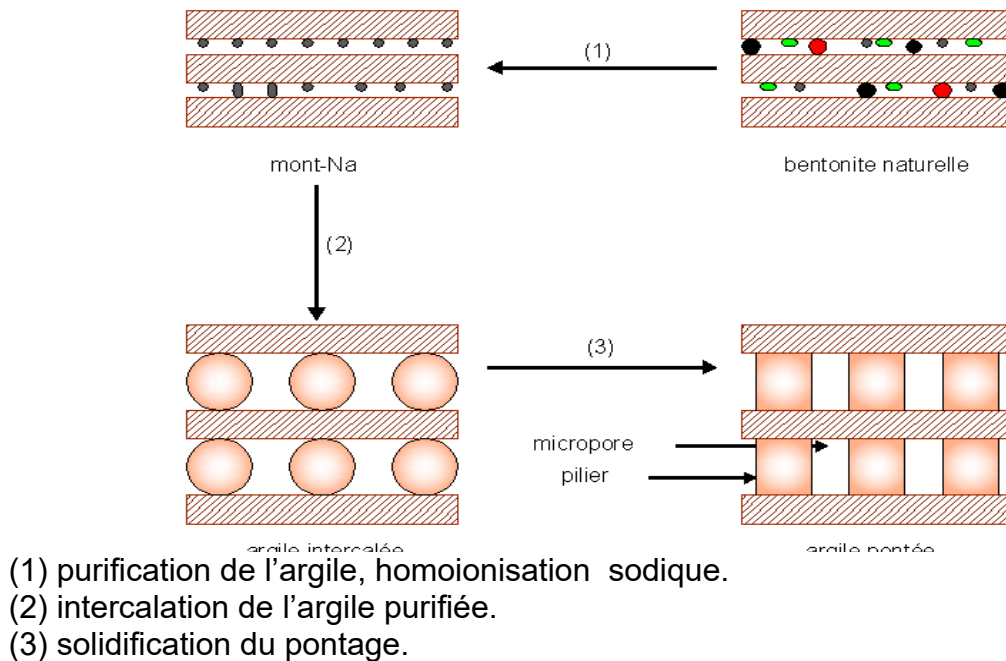


Figure 3.1 : Schéma du pontage des argiles [163].

Le pontage défini par ces étapes conduit à ce qui est appelé argiles à piliers interlamellaire, traduit du terme anglais par pillared inter-layered clays (P.I.L.C).

Le rapport métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ration solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. Le fait d'insérer des piliers inorganiques (généralement des hydroxydes métalliques) permet d'écartier les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption [164-166].

La distance basale doit donc être la plus grande possible. Divers travaux ont permis de déterminer les paramètres optimums pour la synthèse de montmorillonite pontée à l'aluminium [166, 167] ou au titane [168].

La montmorillonite pontée par le titane a été préparée pour la première fois par Sterte en 1986, ils ont employé le $TiCl_4$, $TiSO_4$ et l'isopropoxyde de titane, en tant que réactifs primaires pour la préparation des agents de pontage [168].

Le choix du titane comme agent intercalant vise un double objectif. Il accélère le processus de photodégradation des molécules aromatiques en présence de la lumière ultraviolette et permet d'obtenir des argiles à piliers de

titane très efficaces : grands espacements interfoliaires, grande acidité et un réseau microporeux très développé [169].

Il est évident que le pontage réussi entraîne deux conséquences immédiates : une augmentation de la distance basale, et de la surface spécifique. Le terme « argile pontée » ne peut être utilisé si les deux critères ne sont pas simultanément satisfaits [98].

3.1.2. Caractéristiques

Les caractéristiques recherchées lors du pontage par des polymères cationiques sont les suivantes [170, 171] :

- Un écartement entre les feuillets suffisamment important: celui-ci est lié à la stabilité thermique de l'argile, à la nature de la famille argileuse ainsi qu'à la taille du pilier ;
- La surface totale développée est supérieure à celle de l'argile naturelle ;
- Une porosité importante.

3.2. Etat de l'art sur les nanocomposites à base de montmorillonite

Lahodny-Sarc et Khalaf (1994) ont préparé des argiles à piliers d'aluminium à partir de bentonite naturelle, sans séparation des minéraux accessoires tels que le quartz, la cristobalite et le feldspath. Ils ont utilisé le procédé généralement accepté pour la réticulation de la montmorillonite, la formation d'espèces Al-polyhydroxy dans des solutions de chlorure d'aluminium partiellement neutralisées par NaOH, mélangée à une suspension de bentonite, puis ils ont chauffé le complexe obtenu à la température de déshydratation, ils ont obtenu une argile à piliers d'aluminium. Ils ont étudié l'influence de la concentration en Al^{3+} , le rapport OH / Al, la température de vieillissement du complexe Al, le rapport Al / bentonite, la teneur en bentonite dans la suspension et la taille des grains. Ils ont trouvé que un matériau de granulométrie $<45 \mu m$ et d'une concentration de bentonite allant jusqu'à 0,5% en poids produisait une argile à piliers possédant les mêmes propriétés qu'un matériau de petite taille ($<2 \mu m$) [172].

Khalaf et al. (1997) ont préparé une montmorillonite à piliers d'aluminium modifiée avec un tensioactif cationique, ils ont utilisé une bentonite purifiée

provenant de gisements situés à Maghnia et Mostaghanem (ouest de l'Algérie), avec une solution de chlorohydrate d'aluminium seul ou avec à la fois du chlorohydrate d'aluminium et du bromure de cetyltriméthyl ammonium (CTAB), dans les conditions suivantes: un rapport molaire OH / Al de 1,8; un rapport Al / bentonite de 4 mmol / g; un rapport CTAB / bentonite de 2 (poids / poids). Et ils ont eus ces résultats : un espacement basal d'environ 1,8 nm ; une surface spécifique comprise entre 250 et 300 m² / g et une bonne stabilité thermique à 500 °C. ils ont trouvé que l'Al-montmorillonite modifiée par le CTAB a montré un espacement basal plus important d'environ 2,1 nm, mais il a été réduit à 1,4 nm par chauffage à 500 °C lorsque le CTAB a été adsorbé sur l'Al-hydroxy-montmorillonite avant la calcination et à 1,8 nm a été adsorbé sur le solide à piliers calciné. La surface BET de l'Al-montmorillonite modifiée par CTAB était bien inférieure à celle des argiles à piliers d'Al [166].

Bouras et al. (1998) ont fait le pontage d'une montmorillonite algérienne (Mostaganem) initialement homoionisée et purifiée sont réalisés successivement par une solution polymérique intercalante à base de titane (PCBT ou PCBTO) et de chlorure de cetyl triméthylammonium (CTAC). Ils ont déterminé les conditions optimales de H⁺ / Ti ; Ti / montmorillonite et temps de maturation de la solution PCBT (ou PCBTO) pour la synthèse de polycations de titane TiH (ou TiAH) et le pontage de la montmorillonite par ces espèces. Ils ont caractérisé par DRX que les montmorillonites pontées (Montm-TiH ou Montm-TiAH) présentent de grands espacements interfoliaires (supérieures à 20 °A). Et ils ont confirmé par les isothermes d'adsorption d'un micropolluant dangereux (le pentachlorophénol ou PCP) à l'état de traces par leurs matériaux montrent un taux d'adsorption de PCP très élevé pouvant atteindre 600 µmoles/g même pour des concentrations résiduelles très faibles de l'ordre de 5 µmoles/l [165].

Pichat et al. (2004) ont étudié l'activité photocatalytique de Ti-montmorillonite. Ils ont trouvé que l'activité la plus élevée a été constatée pour Ti/bentonite avec un rapport de 10 mmol / g, préparé en utilisant HCl et calcination par micro-ondes. Ce mélange est moins actif que TiO₂-P25 pour l'enlèvement de 4-chlorophénol dans l'eau, mais plus active pour l'élimination du méthanol dans l'air [173].

Houari et al. (2005) ont étudié l'effet de l'addition de zirconium sur le titane, donc ils ont préparé des montmorillonites à piliers Ti / Zr à partir de bentonite naturelle et ils ont étudié l'influence des conditions de préparation et de calcination sur l'activité photocatalytique pour l'élimination du 4-chlorophénol et de l'acide dichloroacétique dans l'eau. Ils ont constaté que les activités photocatalytiques augmentent en ajoutant du zirconium dans le processus de pilier et que la calcination par micro-ondes améliore les activités photocatalytiques [174].

Tabet et al. (2006) ont utilisé la montmorillonite à pilier Fe comme catalyseur hétérogène de type Fenton pour l'élimination de l'acide cinnamique dans l'eau. Ils ont étudié les influences des concentrations d'acide cinnamique, de catalyseur, de H₂O₂ et du pH sur le taux d'élimination de l'acide cinnamique. Leurs résultats montrent que l'efficacité de la montmorillonite à pilier Fe est supérieure à celle des ions Fe en phase homogène et moins sensible au pH [175]

Damardji et al. (2009a) ont utilisé un photocatalyseur préparé à base de bentonite et d'oxyde de titane par procédé sol-gel et calcination aux micro-ondes, dont la dégradation photocatalytique du colorant textile rouge solophényl 3BL. Ils ont étudié l'influence de différents paramètres physico-chimiques et ils ont comparé leurs résultats avec l'oxyde de titane-P25 [8].

Damardji et al. (2009b) ont comparé les performances du photocatalyseur préparé à base de bentonite et d'oxyde de titane par calcination au micro-ondes pendant 10 min à 700 W avec celles du photocatalyseur préparé par calcination au four à moufle à 673 K, ils ont trouvé que le matériau calciné par micro-ondes a donné de meilleurs résultats par rapport à celui préparé par la méthode conventionnelle, sur la dégradation du colorant textile rouge solophényl 3BL [9].

Ouidri et Khalaf (2009) ont étudié l'oxydation photocatalytique du toluène en utilisant la montmorillonite pontée par le titane. Les produits intermédiaires principaux de cette réaction sont le benzaldéhyde et le p-crésol ainsi que des traces de l'alcool benzylique, l'acide benzoïque, le pyrogallol et l'hydroquinone ont été aussi trouvés. Les rendements maximums en benzaldéhyde (produit désiré) en utilisant Ti-montmorillonite et TiO₂ Degussa P25 sont 48 et 27% respectivement [176].

Rezala et al. (2009) Ont utilisé les montmorillonites à pilier de titane (Ti-PILC) comme photocatalyseurs pour l'oxygénation sélective des alkylaromatiques liquides suivants: toluène, para-xylène et ortho-xylène. Les processus photocatalytiques se produisent en utilisant de l'O₂ comme espèces oxydantes, sous irradiation proche ultraviolette. Ils ont confirmé que l'accumulation de dérivés carbonyles précieux est possible car leur suroxydation au dioxyde de carbone est négligeable, ils ont trouvé que les conditions de réaction appropriées pour obtenir des composés carbonyle avec une sélectivité d'environ 90%, sont significativement plus élevées que celui obtenu lorsque les mêmes expériences sont réalisées avec TiO₂ Degussa P25 commercial. Ils ont basé sur les effets de l'interaction de surface avec des substrats et des intermédiaires de réaction sur l'efficacité et la sélectivité des processus photocatalytiques. En particulier, la nature hydrophobe des Ti-PILC ainsi que les phénomènes d'adsorption sont bénéfiques pour les alkylaromatiques d'atteindre les sites photoactifs. Grace à leurs résultats obtenus avec des mélanges d'alkylaromatiques et de cyclohexane montrent que les argiles à piliers de Ti sont capables de discriminer parmi les substrats en faveur des composés aromatiques [177].

Ouidri, et al. (2010) ont étudié l'époxydation du cyclohexane sur la montmorillonite pontée par le titane photoirradié et en présence de l'oxygène. La réaction produit sélectivement l'époxyde du cyclohexane comme produit majoritaire avec des rendements maximums de 45 et 30% en utilisant Ti-montmorillonite et TiO₂ Degussa P25 respectivement [178].

Tabet et al. (2010) Ont préparé des montmorillonites à piliers Ti et montmorillonites à piliers Cr / Ti à partir de bentonite naturelle. Ils ont testé l'activité photocatalytique pour l'élimination du 4-chlorophénol dans l'eau. Ils ont étudié l'influence du rapport Ti / Cr et de la méthode de calcination sur l'activité photocatalytique. Ils ont constaté que l'activité photocatalytique augmentent avec l'augmentation du rapport Cr / Ti jusqu'à 0,1 [179].

Boukhatem et al. (2013) ont préparé des nanocomposites à base de sulfure de cadmium (CdS) et de montmorillonite par la méthode hydrothermale ils ont utilisé le Cd[NH₂CSNH₂]₂SO₄ comme précurseur du CdS, qui est dérivé du sulfate de cadmium et de la thiourée, ils ont confirmé que leurs nanocomposites sont

constitués de piliers CdS nanométriques, dont la taille a tendance à augmenter à mesure que la quantité de précurseur complexe augmente, les cristaux de CdS ont une symétrie hexagonale et ils ont fait une comparaison entre les nanocomposites Na-Mt, CdS-Mt et CdS pur pour la photodégradation des colorants : rhodamine 6G et bleu de méthylène sous irradiation proche UV-visible, ils ont trouvé que le CdS-Mt donne le meilleur résultat par rapport à celles de la montmorillonite sodique et de CdS pur. Ils ont fait aussi l'application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) aux résultats des tests photocatalytiques qui montre que la vitesse de la réaction obéit au modèle cinétique du pseudo-premier ordre [180].

Khalfaoui et al. (2013) ont synthétisé le nanocomposite dioxyde de titane-montmorillonite / polythiophène- dodécyl sulfate de sodium (TiO_2 -Mt / PTP-SDS) par une polymérisation oxydative in situ du thiophène (TP) dans le TiO_2 -Mt. La réaction se fait en présence du chlorure ferrique anhydre (FeCl_3) dans le chloroforme à température ambiante pendant 24 h en présence de SDS tensioactifs anioniques. Le rapport massique TP / TiO_2 -Mt est de 20%. Le TiO_2 -Mt est obtenu par la modification de la montmorillonite sodique (Na-Mt) par l'isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OPr})_4$) à 50 °C pendant 3 h. L'étude de la dégradation de la Rhodamine 6G (R6G) en solution aqueuse par leurs catalyseurs synthétisés a été faite sous les irradiations similaires à la lumière solaire à 400 W/m^2 (Sun-Test), sous ultrason à 500 kHz (30 W) et par le couplage sonophotocatalytique (Sun-Test-ultrason). Ils ont obtenu des résultats qui révèlent que le catalyseur TiO_2 -Mt / PTP20%-SDS présente de bons taux de dégradation photocatalytique, sonocatalytique et sonophotocatalytique pour le R6G. La réaction de dégradation suit une cinétique de pseudo-premier ordre en présence des catalyseurs étudiés en utilisant les trois procédés. [181]

Boukhatem et al. (2017a) ont préparé le nanocomposite Mont-La(6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ par une simple méthode d'échange et d'imprégnation des cations dans le but d'utiliser ces nanocomposite pour l'élimination du phénol dans les eaux usées par le procédé photocatalyse hétérogène. Ils ont étudié les paramètres suivants: la concentration de photocatalyseur, la concentration de phénol, le pH de solution, la concentration d'oxygène dissous et la longueur d'onde d'irradiation. Ils

ont trouvé que dans 240 min, une suspension de 1 gL^{-1} de nanocomposite Mont-La(6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ a permis d'éliminer 86% de 20 mgL^{-1} de phénol à $\text{pH} = 5,44$, à 21 % d'oxygène dissous, avec une élimination de COT de 77,8%. Ils ont pu identifier douze principaux photoproduits à partir de la photodégradation du phénol, par CLHP/SM. Et ils ont obtenu 84 % d'élimination de phénol avec le catalyseur Mont-La(6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$, après cinq cycles de réactions photocatalytiques consécutifs [182].

Boukhatem et al. (2017b) ont utilisé le nanocomposite Mont-La(6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ dans la dégradation photocatalytique sous irradiation proche UV-visible de diclofénac, un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien commun qui s'avère persistant dans l'environnement. Ils ont étudié les paramètres suivants: la concentration de photocatalyseur, la concentration initiale de diclofénac, le pH de solution et la concentration d'oxygène dissous. Ils ont obtenu un taux de dégradation de 92 %, avec 10 mgL^{-1} de diclofénac et 1 gL^{-1} de nanocomposite de Mont-La(6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ à $\text{pH} = 5,9$, à 21 % d'oxygène dissous après 4 h de réaction, tandis que l'élimination du COT était de 67%. Ils ont confirmé que leurs résultats expérimentaux obéissent au modèle cinétique du pseudo-premier ordre. Et ils ont pu proposer un mécanisme de réaction grâce aux photo-sous-produits identifiés par CLHP/SM [183].

Conclusion

L'ensemble de ces travaux de recherches cités lors de cette synthèse bibliographique montrent clairement qu'il était possible de développer des nanocomposites de grandes performances photocatalytiques avec une haute capacité d'adsorption à partir d'une bentonite naturelle intercalée par différents polycations métalliques (argile pontées) présentant de grands espacements basaux, des surfaces spécifiques très élevées et des stabilités thermiques élevées.

Dans ce qui suit nous allons développer des photocatalyseurs d'un nouveau concept basé sur la hétérojonction de deux semi-conducteurs ($\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$) de différentes bandes interdites et à différentes concentrations combinées avec les particules de montmorillonite.

L'optimisation des différentes conditions opératoires de synthèse de ces nanocomposites, sera réaliser à travers la caractérisation des photocatalyseurs obtenus et les tests photocatalytiques sur plusieurs polluants organiques.

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

Ce chapitre englobe les méthodes de préparation et de caractérisation des nanocomposites (Mont – TiO₂, Bi₂S₃, Mont – Bi₂S₃ et Mont – TiO₂/Bi₂S₃), et leur application dans la dégradation photocatalytique des colorants (Rhodamine 6G , Bleu de Méthylène) et d'un produit pharmaceutique (kétoprofène (KP), acide 2- (3-benzoylphényl)–propionique).

4.2. Matériels et méthodes de caractérisation

4.2.1. Produits et appareils

4.2.1.1. Produits

- Bentonite (Roussel).
- Chlorure de sodium (NaCl), 99%, (Panreac).
- Nitrate d'argent (AgNO₃), 99,9%, (Ampere).
- Isopropoxyde de titane (IV) (Ti(OC₃H₇)₄), 100%, (Fluka).
- Acide chlorhydrique (HCl), 37,5%, (Chiminova).
- Bismuth (III) nitrate pentahydraté (Bi(NO₃)₃.5H₂O), 98%, (Panreac.Quimi CA.SA).
- Ethanol (C₂H₅OH), 99,8%, (Panreac).
- Thiourée (SC(NH₂)₂), (Fluka).
- Acide nitrique (HNO₃), (53-54)%, (Panreac).
- Hydroxyde de sodium (NaOH), 98%, (Panreac).
- Colorant Rhodamine 6G (C₂₈H₃₁N₂O₃.Cl), (Sigma Aldrich).
- Colorant Blue de Méthylène (C₁₆H₁₈ClN₃.S), (Fluka Chemica).
- Kétoprofène (C₁₆H₁₄O₃), (Sigma – Aldrich).

4.2.1.2. Appareillages

- Autoclave (ADOLF WOLF SANO Clav / Robet-boxl-str.13 73337 Bad Uberkingen).
- Centrifugeuse (eppendorf 5804).
- Etuve (mlw ws 100).
- Micro-ondes (SAMSUNG).
- Spectrophotométrie infrarouge (FT/IR-4100).
- Spectrophotométrie infrarouge (FT/IR-Perkin Elmer Spectrum 65).
- Diffraction aux rayons X (PHILIPS, Type PW 1710).
- Analyseur BET (Micromitrics ASAP 2010).
- Spectrophotomètre à fluorescence X (PHILIPS Mini Pal PW 4025).
- Microscopie électronique à balayage (JEOL.JSM-6360 LV).
- Spectrophotomètre UV-visible en mode de Reflectance Diffuse (DRS) (SPECORD® 200 plus – analytik jena).
- Spectrophotomètre UV-visible en mode de Reflectance Diffuse (DRS) (Thermo scientific, Evolution 260 BIO).
- Potentiostat (Voltalab - PGZ 301).
- Photoréacteur.
- Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU UV-1700).
- Chromatographie liquide à haute performance (CLHP) (Thermo Fisher).
- Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP/SM) (Thermo Scientific).
- Carbone organique total (COT) (Shimadzu TOC – 5000).

4.2.2. Méthodes de caractérisation

4.2.2.1. Mesure de la capacité d'échange cationique de la bentonite purifiée

La mesure de la capacité d'échange cationique (CEC) constitue un indicateur précieux du nombre de cations accessibles à l'échange ionique. Il faut néanmoins considérer que cette mesure ne fournit pas toujours une valeur absolue directement exploitable. Il est connu, par exemple, qu'elle est fonction du pH. En effet, des lavages successifs avec une solution acide pourraient favoriser

la libération d'ions Al et de Mg octaédriques et augmenteraient artificiellement la CEC [184].

Par ailleurs, il semblerait que les mesures de CEC les plus faibles soient celles menées à pH proches de la neutralité [184].

De façon générale, la capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite se situe dans la gamme de valeurs retrouvées dans la littérature, c'est-à-dire, entre 60 et 150 meq g/100g [184].

Principe :

La détermination de la CEC de la Bentonite purifiée (Mont – Na) a été effectuée par échange des cations de Barium Ba^{2+} par la méthode conductimétrique [185].

Une masse de 1 gramme de montmorillonite Na (Mont – Na) est dispersée dans 50 ml d'une solution de chlorure de baryum $BaCl_2$ (1M) et la suspension obtenue est agitée pendant une nuit puis centrifugée. Le culot de centrifugation est ensuite lavé avec de l'eau distillée.

Ces opérations (dispersion et centrifugation) sont répétées deux fois afin de s'assurer que l'échange au baryum est complet. Le culot de centrifugation est lavé à l'eau distillée jusqu'à test négatif au nitrate d'argent $AgNO_3$, puis séché à $60^\circ C$ et broyer finement, on obtient ainsi l'échantillon Mont – Ba .

Une masse de 1 gramme de montmorillonite baryum (Mont – Ba) est dispersée dans 10 ml d'eau ultra-pure, la suspension obtenue est agitée pendant 48 heures pour avoir une dispersion totale, puis le volume est complété à 50 ml avec de l'eau ultra-pure.

On procède à un titrage conductimétrique au moyen d'une solution de sulfate de magnésium $MgSO_4$ (0,02M). On trace le graphe conductance corrigée en fonction du volume de la solution titrante. La correction de la valeur de la conductance permet de compenser les effets de la dilution. Le point équivalent est obtenu graphiquement.

4.2.2.2. Diagramme énergétique

4.2.2.2.1. Détermination de la bande interdite E_g

Les spectres de réflectance diffuse des semi-conducteurs ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre dans la gamme (200-1100 nm). Les mesures des énergies peuvent donner lieu à des transitions directes et/ou indirectes selon la valeur de n ($=2, \frac{1}{2}$ respectivement) lors du tracé de $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$.

4.2.2.2.2. Caractérisation photo-électrochimique

Cette partie a été entreprise dans le but de caractériser nos matériaux par photo-électrochimie et d'établir le diagramme énergétique pour la prévision de la photo-activité. Le tracé des courbes intensité potentiel (I-V) dans le noir et sous lumière permet de confirmer le type de semi-conductivité (p ou n), et de déterminer le potentiel de la bande plate V_{bp} , caractéristique du matériau qui permet de positionner les bandes BV et BC dans l'échelle électrochimique (par rapport à l'électrode de référence au calomel saturé ECS).

Pour cela la poudre (Bi_2S_3) préparée par les trois méthodes est pastillée sous une pression uni axiale de 5 kbar sous forme de pastille de 13 mm de diamètre et de ~ 1 mm d'épaisseur, puis isolée et séchée sous vide à 120 °C pendant 1 heure pour empêcher leurs oxydations. Ces pastilles doivent être très compactes pour pouvoir être utilisées comme électrodes et empêcher l'infiltration de l'électrolyte.

Dans ce but nous avons utilisé un montage classique à trois électrodes :

1. Une électrode de travail ET (constituée de notre semi-conducteur)
2. Une électrode de référence au calomel saturé ECS, $E^\circ = +0,246 \text{ V/ENH}$
3. Une contre électrode en platine CE

Les trois électrodes sont immergées dans une solution neutre éclairée par une lampe en tungstène 200 W. Les courbes I-V ont été tracées au moyen du dispositif expérimental à l'aide d'un potentiostat de type Voltalab (PGZ 301) piloté par ordinateur en milieu aéré (Figure 4.1).

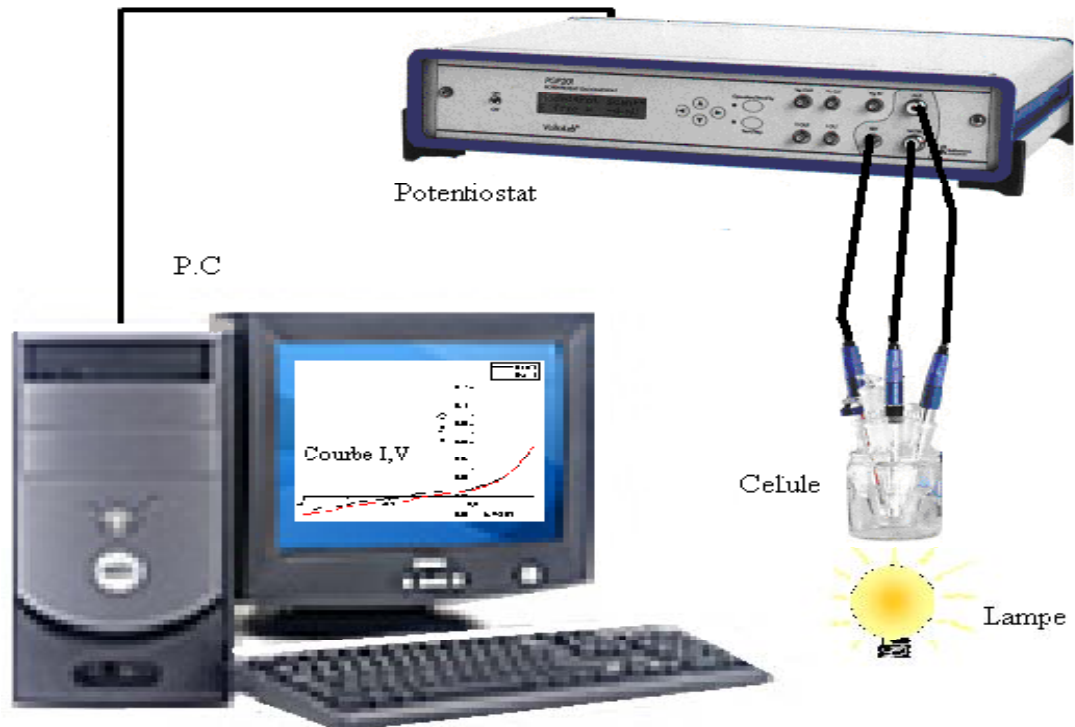


Figure 4.1 : Dispositif de mesures électrochimiques.

4.2.2.2.1. Préparation d'électrodes de travail

L'étude de la courbe de polarisation de (courant-potentiel) (I-V) nécessite l'emploi d'électrodes, celles-ci sont réalisées au moyen de la pastille frittée. Le contact électrique sur la pastille est réalisé à l'aide de la laque conductrice d'argent par un fil de cuivre soudé avec l'étain. L'ensemble est isolé par la résine époxy dans un tube en verre de sorte que, seule une face ($\sim 0,85 \text{ cm}^2$) soit en contact avec l'électrolyte.

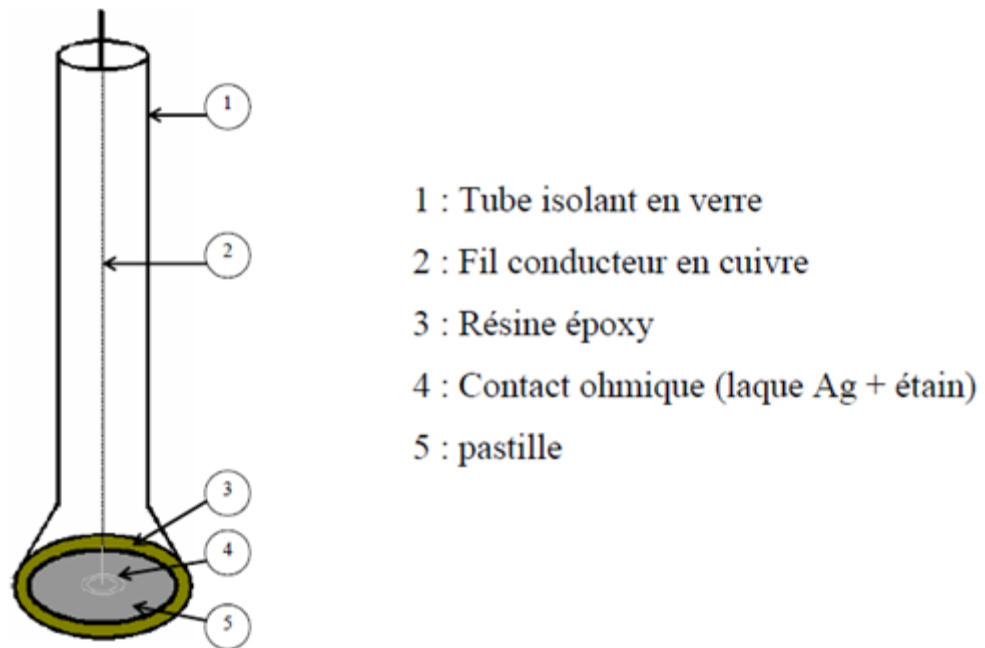


Figure 4.2 : Electrode de travail.

4.2.3. Méthode de quantification et d'identification

La cinétique de la réaction a été suivie par deux méthodes d'analyse dont la spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis) et chromatographie liquide à haute performance (CLHP). Les photoproduits de dégradation ont été déterminés par la chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP/SM) et la minéralisation des polluants a été mesurée par carbone organique total (COT).

4.2.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)

La méthode d'analyse utilisée pour les colorants durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie Ultraviolet-Visible.

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV-vis SHIMADZU UV-1700 à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur.

Il comprend:

- un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau) ;
- un détecteur ;
- une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du Visible ;
- une cellule en verre d'épaisseur 0,5 cm.

Par un balayage de deux solutions de colorants (rhodamine 6G et bleu de méthylène) dans le domaine de 400 à 800 nm, on a déterminé les longueurs d'ondes maximale d'absorption de ces colorants, qui sont respectivement 530 et 668 nm.

A l'aide d'une série de solutions des deux solutions (rhodamine 6G et bleu de méthylène) à différentes concentrations connues, nous avons tracé la courbe d'étalonnage correspondante à ces solutions.

Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe ($Abs = f(C)$). (Voir appendice C).

4.2.3.2. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Le kétoprofène a été dosé par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse Thermo Fisher composée de :

- Colonne : KROMAPHASE 00 C 18 5 de 250 mm de longueur et 4,6 mm de diamètre, la taille particulaire étant de 5 μm
- Pompe à gradient quaternaire : P4000
- Injecteur automatique : AS 3000
- Détecteur UV à barrette de diodes : UV 6000 LP
- Dégazeur
- Ordinateur équipé du logiciel CHROMQUEST

La phase mobile est constituée d'une phase aqueuse (30% eau ultra pure et 70% acétonitrile), Le volume d'injection étant de 50 μl , avec un débit de 1 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

La droite d'étalonnage obtenue en traçant l'aire du pic au temps de rétention à la longueur d'onde d'absorption maximale de kétoprofène est représenté dans la Figure C.3 (Voir appendice C), avec $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ et $t_{\text{R}} = 3,155 \text{ min}$.

4.2.3.3. Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP/SM)

La chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse a été mise en œuvre pour nous permettre d'identifier les photoproduits majoritaires de dégradation du kétoprofène. Le chromatographe utilisé est un appareil de marque Thermo Scientific (LTQ Orbitrap Discovery) avec détecteur à barrette de diode (Accela PDA). Les conditions chromatographiques retenues pour l'analyse sont les suivantes :

- Mode d'ionisation : électrospray positive et négative (ESI (-) / ESI (+)).
- Colonne : Phenomenex Kinetex XB-C18 (100 x 2,10 mm , 2,6 µm).
- Phase mobile : A (aqueuse 0,1% acide formique) et C (méthanol 0,1% acide formique).
- Type d'élution : gradient d'élution avec les conditions suivantes :
 - 0–1 min, 95–95% A et 5–5% C ;
 - 1–8 min, 95–5% A et 5–95% C ,
 - 8–10 min, 5–5% A et 95–95% C ;
 - 10–11 min, 5–95% A et 95–5% C;
 - 11–15 min, 95–95% A et 5–5% C.
- Débit : 200 µL/min.
- Volume d'injection : 20 µL.

Les analyses ont été effectuées en utilisant un balayage SM dépendant des données de balayage complet de m / z 50 à 500.

4.2.3.4. Carbone organique total (COT)

Le COT est la teneur en carbone lié à la matière organique. Il représente la somme des matières organiques dissoutes et en suspension. Sa détermination permet de suivre le processus de minéralisation lors des réactions de dégradation oxydative.

Les mesures du carbone organique total (COT) ont été effectuées avec un appareil Shimadzu TOC – 5000 équipé d'un détecteur infrarouge non dispersif

(NDIR) et un autosampler ASI 5000A Shimadzu. Le principe de la mesure du carbone organique total repose sur l'oxydation à haute température (953 K), en présence d'un catalyseur au platine, du COT dissous. Le CO₂ ainsi formé est entraîné par le gaz vecteur vers un détecteur infrarouge non dispersif. On a utilisé comme gaz vecteur de l'air synthétique de haute pureté, à un débit de 150 mL.min⁻¹, et de l'eau ultrapure Millipore (Milli-RX 20, MilliQ 185). La méthode utilisée pour la détermination du carbone total était le biphthalate de potassium (KHC₈H₄O₄) et le système carbonate (Na₂CO₃)/ bicarbonate (NaHCO₃) pour la détermination du carbone inorganique.

4.3. Préparation des photocatalyseurs

Pour obtenir des matériaux microporeux, thermostables, caractérisés par de grandes distances basales et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonite, on procède à l'intercalation de cette dernière par des polycations de titane, de bismuth et de soufre, ces matériaux seront testés en tant que photocatalyseurs dans la dégradation photocatalytique des colorants (Rhodamine 6G, Bleu de Méthylène) et d'un produit pharmaceutique (kétoprofène (KP), acide 2- (3-benzoylphényl)-propionique).

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de pontage [152] et de préparation du photocatalyseur Bi₂S₃ [19, 20, 22, 111, 114-123], nous avons procédé à l'utilisation des méthodes suivantes.

4.3.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite (provenant d'un gisement du nord-ouest algérien, région de Maghnia (Roussel), connue par sa meilleure pureté comparée à celle des gisements de Monstaganem) permet de la débarrasser des phases cristallines qui l'accompagne tel que (quartz, feldspath, calcite, etc.), de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations tous identiques (bentonite homoionique sodique) c'est-à-dire substitution des divers cations par le sodium (Na⁺) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2 µm.

a- Traitement préliminaire

Une quantité de bentonite (10%) a été dispersée dans de l'eau distillée pendant une nuit (plus de 10 h), ce qui permet d'avoir un gonflement des feuillets de bentonite.

Le mélange est soumis à une bonne agitation pendant 8 h jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension afin d'assurer une meilleure dispersion (obtention d'une solution colloïdale). Pour avoir une décantation rapide, on ajoute une quantité de 5% (par rapport au mélange) de NaCl (1 N), à la septième heure de l'agitation. Puis on remplit des éprouvettes de 2 L avec la solution colloïdale, une fois cette étape achevée, on laisse décanter; les eaux surnageant sont pipetées et remplacées par le même volume d'une solution de NaCl (1 N) et on reprend de nouveau l'agitation pendant 4 h, nous soumettons ensuite cette suspension à une décantation et une élimination de surnageant, ce traitement est répété 5 fois afin d'assurer un échange ionique complet des cations échangeables dans la bentonite.

Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée, afin d'éliminer l'excès de NaCl, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile. Et nous assurons une bonne homogénéisation afin de permettre une bonne diffusion des chlorures vers l'eau distillée. 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, etc.) sont éliminées.

Par cette méthode on fait la conversion la montmorillonite en montmorillonite sodique homoionique. On la symbolisera dans la suite de notre travail par «Mont – Na».

A ce stade, les particules sont complètement dispersées et difficiles à séparer du surnageant du fait que la suspension ne décante plus, pour cette raison, ces suspensions sont transférées dans des éprouvettes de 2 L et gardées à température ambiante. La fraction inférieure à 2 μm est obtenue par siphonnage des 10 premiers centimètres, 8 h après son introduction dans les éprouvettes.

Après chaque prélèvement, on complète le volume de la fraction restante de la suspension par l'eau distillée et on agite pendant 10 min, on laisse la suspension au repos de nouveau pour 8 h encore et on répète l'opération jusqu'à ce que la suspension en profondeur de 10 cm devienne limpide après 8 h de repos.

b- Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation [169]. Le surnageant est jeté et on récupère la couche de solide supérieure d'une couleur claire. On doit noter qu'au cours de ces différentes opérations les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz, etc.) sont éliminées.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons (Mont – Na) par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriquée en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) sont plongées dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif [169], afin d'éliminer tous les ions chlorures.

Par la suite, la Mont – Na obtenue est séchée dans une étuve à 40 °C, afin d'éliminer l'eau qu'elle contient. Le choix de cette température permet l'élimination de l'eau interfoliaire, puis finement broyée.

4.3.2. Préparation du photocatalyseur Mont – TiO₂

4.3.2.1. Synthèse de la solution pontante TiO₂

Dans ce cas, on utilise une méthode appelée « méthode de sol-gel » où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane [Ti(OC₃H₇)₄] à une solution d'acide chlorhydrique (1 N) avec un rapport molaire $\frac{\text{HCl}}{\text{Ti}} = 4$. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante.

4.3.2.2. Pontage de la montmorillonite sodique (Mont – Na)

La solution pontante TiO_2 est ajoutée à une suspension aqueuse de Mont – Na (1% en masse) initialement bien homogénéisée, goutte à goutte et sous agitation, d'une façon à avoir un rapport molaire de 10 mmol de titane par gramme de Mont – Na.

La suspension est chauffée à 50 °C et agitée fortement pendant 3 h, le mélange est laissé se refroidir à la température ambiante, centrifugé et lavé avec de l'eau distillée, puis il est séché dans un four micro-ondes à 120 W pendant 10 min.

La poudre obtenue est soumise à une calcination à 400 W dans un micro-ondes pendant 10 min, que l'on symbolise par Mont – TiO_2 .

4.3.3. Préparation du photocatalyseur Bi_2S_3

Méthode 1 (méthode d'irradiation micro-ondes):

Le photocatalyseur a été synthétisés par une méthode utilisant l'irradiation micro-ondes ; 2 mole de $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ et 3 mole de thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ont été dissous dans 30 ml d'eau ultra-pure, à cette solution on ajoute 0,41 ml de l'acide nitrique (HNO_3 , 53%), la solution est laissée sous agitation durant 30 min, puis transféré dans un four micro-ondes à 400 W pendant 20 min. Enfin, le précipité noir synthétisé a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée ; puis séché à 40°C [117].

Méthode 2 (méthodes hydrothermales):

Le semi-conducteur Bi_2S_3 a été préparé par la méthode hydrothermale; 0,25 g de thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) a été dissous dans 20 ml d'eau ultra-pure sous agitation constante, puis 0,61 g de $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ a été ajouté à cette solution. Après avoir été agité pendant 30 min, la solution a été autoclavée à 120 °C pendant 30 min. Enfin, le précipité noir synthétisé a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée ; puis séché à 40°C [20, 22, 114, 116, 118-120].

Méthode 3 (méthodes solvothermales):

Une quantité de 1,14 g de $(\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ et de 0,5 g de thiourée ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) ont été dissout dans 100 ml d'éthylène glycol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$). Ensuite, la solution homogène obtenue a été placée dans un ballon de 250 ml, chauffée à

reflux à 190 °C pendant 30 min, laissée refroidir à température ambiante ; puis le précipité noir synthétisé a été centrifugé et lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée et enfin séché à 40°C [19, 115, 121-123].

4.3.4. Préparation du photocatalyseur Mont – Bi₂S₃

4.3.4.1. Synthèse de la solution pontente Bi₂S₃

Une quantité de thiourée (SC(NH₂)₂) a été dissoute dans de l'eau ultra-pure, puis une quantité de (Bi(NO₃)₃.5H₂O) a été ajoutée à cette solution, sous agitation pendant 30 min à température ambiante.

4.3.4.2. Pontage de la montmorillonite sodique (Mont – Na)

On disperse Mont – Na dans l'eau ultra-pure à raison de 1% (en masse), la solution est laissée sous agitation pendant 24 h pour avoir une bonne dispersion. A cette suspension on ajoute goutte à goutte la solution pontante Bi₂S₃, sous agitation forte, pendant 24 h. Le mélange obtenu a été autoclavé à 120°C, pendant 30 min. après refroidissement à température ambiante, la solution obtenue a été centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis elle est séchée dans un four micro-ondes à 120 W pendant 10 min, la poudre obtenu a été soumise à une calcination à 400 W dans un four micro-ondes pendant 10 min.

4.3.5. Préparation des photocatalyseurs Mont – TiO₂/Bi₂S₃ à différents rapports

On disperse Mont – Na dans l'eau ultra-pure à raison de 1% (en masse), la solution est laissée sous agitation pendant 24 h pour avoir une bonne dispersion. A cette suspension on ajoute goutte à goutte la solution pontente Bi₂S₃, sous agitation forte, pendant 24 h, d'une façon à avoir un pourcentage de 25% de Bi₂S₃. Le mélange obtenu a été autoclavé à 120 °C, pendant 30 min. après refroidissement à température ambiante, la solution obtenue a été centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée. A cette solution de Mont – Bi₂S₃ a été ajouter goutte à goutte la solution pontente TiO₂, sous agitation forte, pendant 24 h, d'une façon à avoir un pourcentage de 75% de TiO₂, la solution obtenue a été centrifugée et lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée, puis elle est séchée dans

un four micro-ondes à 120 W pendant 10 min, la poudre obtenu à été soumise à une calcination à 400 W dans un four micro-ondes pendant 10 min.

Les autres photocatalyseurs ont été préparés de la même manière (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Les différents rapports du photocatalyseur Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$.

photocatalyseurs	TiO_2 (%)	Bi_2S_3 (%)
Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (75/25)	75	25
Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (50/50)	50	50
Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (25/75)	25	75

4.4. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

4.4.1. Dégradation photocatalytique des colorants

4.4.1.1. Choix des colorants à étudier

Dans les expériences de la dégradation photocatalytiques des colorants textiles, nous avons choisi deux colorants le rhodamine 6G (Rh6G) et le bleu de méthylène (BM), qui sont des molécules organiques dont la structure chimique est présentée par la Figure 4.3 et leurs propriétés sont regroupées dans le Tableau 4.2.

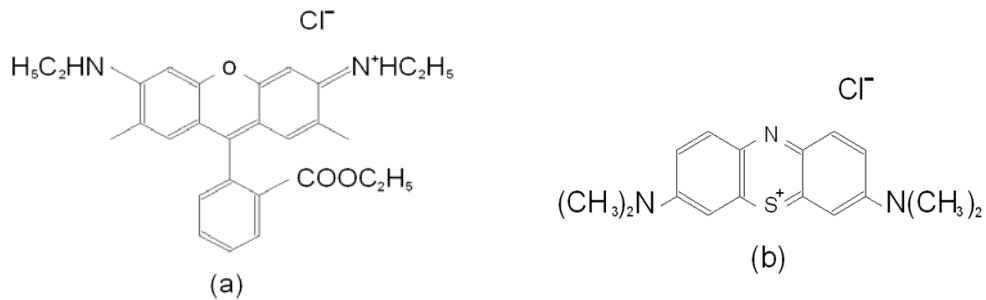


Figure 4.3 : Structure chimique : (a) rhodamine 6G [186], (b) bleu de méthylène [187].

Tableau 4.2 : Caractéristiques des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène.

	Rhodamine 6G	Bleu de méthylène
Marque	Sigma	Fluka
Formule brute	$C_{28}H_{31}N_2O_3 \cdot Cl$	$C_{16}H_{18}ClN_3 \cdot S$
Nom	Ester méthylique de la rhodamine	Chlorure de méthylthionium ou Bis-(diméthylamino)-3,7 phenazathionium chlorure
Synonymes	Rhodamine 590, Rh6G, C.I.Rouge81deColorant, C.I.Rouge169 de Colorant, C.I.45160 et Jaune de base de Rhodamine	C.I.52015 et C.I. Bleu de base 9
Apparence	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé	Cristaux bleu foncé
Masse molaire (gmol⁻¹)	479,02	319,86
Solubilité	20 gL ⁻¹ à (25 °C)/eau	50 gL ⁻¹ à (20 °C)/eau 10 gL ⁻¹ à (20 °C)/éthanol
λ_{max} (nm)	530	668

4.4.1.2. Description de l'installation

Les réactions de la photodégradation ont été réalisées dans un photoréacteur approprié schématisé (Figure 4.4). Il est constitué de trois parties.

La partie une : est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à vapeur de mercure à haute pression, de marque Philips HPK de puissance 125 W, la raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV à une longueur d'onde voisine de 365 nm). A l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.

La partie deux: est une cellule cylindrique située au-dessus de la boîte d'acier, dotée de paroi en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases inférieures et supérieures de celle-ci sont des filtres en quartz et en verre, respectivement, et à son intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.

La partie trois : est le photoréacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de 100 mL et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre, on le place verticalement à une distance de 3 cm de la boîte d'acier.

Le système est lié à une pompe de pression qui permet la circulation d'eau froide. L'ensemble fonctionne à pression atmosphérique et température ambiante.

Une agitation magnétique est assurée au sein du photoréacteur pour avoir une bonne suspension du photocatalyseur et une uniformité de mélange réactionnel, d'une part, et augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution, d'autre part.

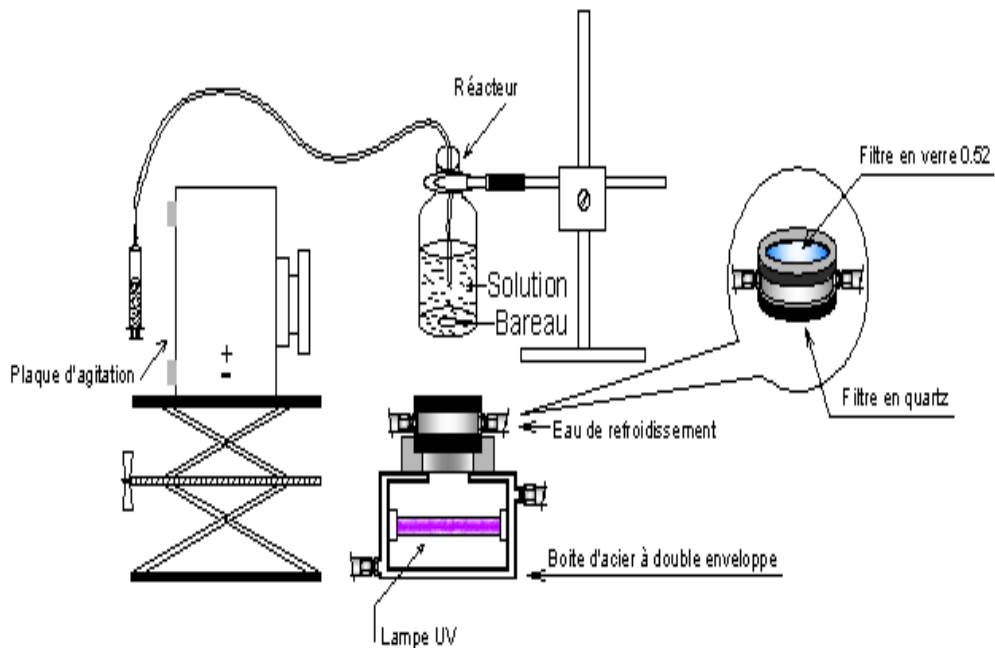


Figure 4.4 : Schéma descriptif de l'installation utilisée pour les réactions photocatalytiques des deux colorants (rhodamine 6G et bleu de méthylène).

4.4.1.3. Tests préliminaires

4.4.1.3.1. Tests de photolyse sur les deux colorants

50 ml de la solution du colorant Rh6G ou BM de concentration 10 mgL^{-1} a été mise dans le réacteur et exposée à une irradiation proche UV-Visible en absence du catalyseur sous agitation magnétique pendant 2 heures, avec prélèvement d'échantillons chaque 20 minutes pour l'analyser par spectrophotométrie UV-vis à la longueur d'onde appropriée.

4.4.1.3.2. Tests d'adsorption sur les deux colorants

50 ml de la solution du colorant Rh6G ou BM de concentration 10 mgL^{-1} a été mise dans le réacteur enveloppé par du papier aluminium dans le but d'éviter

tous rayons lumineux; avec une concentration en catalyseur de $0,50 \text{ gL}^{-1}$, sous agitation magnétique pendant 2 heures, avec prélèvement d'échantillons chaque 20 minutes pour l'analyser par spectrophotométrie UV-vis à la longueur d'onde appropriée.

4.4.1.4. Dégradation des colorants en présence des photocatalyseurs

4.4.1.4.1. Effet de la concentration du colorant

Un volume de 50 mL de la solution de rhodamine 6G ou bleu de méthylène de concentration 10 mgL^{-1} ou 30 mgL^{-1} est mis en contact avec une concentration de $0,50 \text{ gL}^{-1}$ de nanocomposite, à pH de la solution. Le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant une durée de réaction de 2 h avec prélèvement et analyse de l'échantillon par spectrométrie UV-vis, chaque 20 minute.

4.4.1.4.2. Effet de la concentration en photocatalyseur

Un volume de 50 mL de la solution de rhodamine 6G ou bleu de méthylène de concentration 10 mgL^{-1} est mis en contact avec trois concentrations différentes (1 , $0,50$ et $1,50$) gL^{-1} de nanocomposite, à pH de la solution, sous agitation magnétique et pour un temps de réaction de 2 h. Le prélèvement et l'analyse des échantillons par spectrométrie UV-vis s'effectuent chaque 20 minutes.

4.4.1.4.3. Effet du pH

On fait réagir 50 mL de la solution de rhodamine 6G ou bleu de méthylène à 10 mgL^{-1} avec une concentration de $0,50 \text{ gL}^{-1}$ en nanocomposite en variant le pH. Ce dernier a été ajusté par une solution de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N). La réaction a été réalisée à température ambiante pour une durée de 2 h, avec prélèvement d'échantillons chaque 20 minutes pour l'analyser par spectrométrie UV-vis.

4.4.2. Dégradation photocatalytique du produit pharmaceutique

4.4.2.1. Choix du produit pharmaceutique à étudier

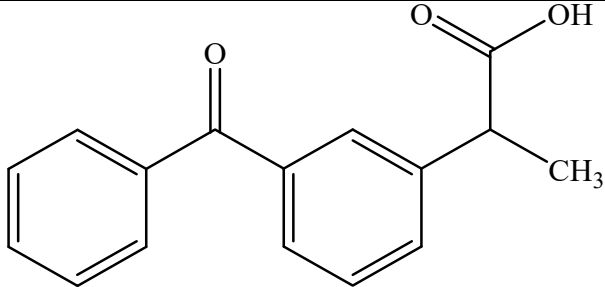
Dans les expériences de la dégradation photocatalytiques des produits pharmaceutiques, nous avons choisi le kétoprofène (acide 2- (3-benzoylphényl)

propionique, KP) est l'un des anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) les plus utilisés dans le monde, également utilisé comme analgésique et antipyrétique, les effets anti-inflammatoires et analgésiques sont dus à l'inhibition de la synthèse des prostaglandines, tandis que son effet antipyrétique est attribué à une réinitialisation du centre de régulation de la température hypothalamique. Ces médicaments sont largement utilisés comme médicaments sans ordonnance [179-181]. Le kétoprofène est aussi bien utilisé sur les hommes que sur les animaux.

4.4.2.1.1. Propriétés physico-chimiques

Le Tableau 4.3 regroupe les propriétés physiques et chimiques de kétoprofène.

Tableau 4.3 : Propriétés physiques et chimiques du kétoprofène.

Structure	
Formule chimique	$C_{16}H_{14}O_3$
Masse molaire ($g\text{mol}^{-1}$)	$254,2806 \pm 0,0147$
Température de fusion ($^{\circ}\text{C}$)	94
Solubilité (mgl^{-1}) à (25°C)/H_2O	51

4.4.2.2. Description de l'installation

Le système d'irradiation utilise une lampe Hg plongeante. Il s'agit d'une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression, de type Heraeus TQ 150, pour laquelle les lignes d'émission sont à $\lambda_{\text{ext}} = 254, 313, 366, 405, 436, 546$ and 578 nm. La raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV à une longueur d'onde voisine de 366 nm. Le flux photonique à 366 nm est $2,38 \times 10^{-6}$ Einstein. s^{-1} comme s'est déterminé par l'acténométrie ferrioxalate de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) [182, 183].

Le dispositif, présenté sur la Figure 4.5 est constitué principalement d'un réacteur en verre de 65 mm de diamètre et d'une capacité de 300 mL. La source d'irradiation est placée sur l'axe central du réacteur à l'intérieur d'un tube en quartz et l'ensemble est introduit dans une double enveloppe (filtre) en verre DURAN 50[®] qui permet de filtrer les longueurs d'ondes inférieures à 336 nm.

La température du milieu réactionnel est maintenue constante et égale à 20 °C au moyen d'un bain thermostaté à recirculation d'eau dans la double enveloppe. A noter que la mise en régime de la lampe lors de la mise sous tension nécessite un délai de 2 à 4 min pour assurer la stabilité de l'émission.

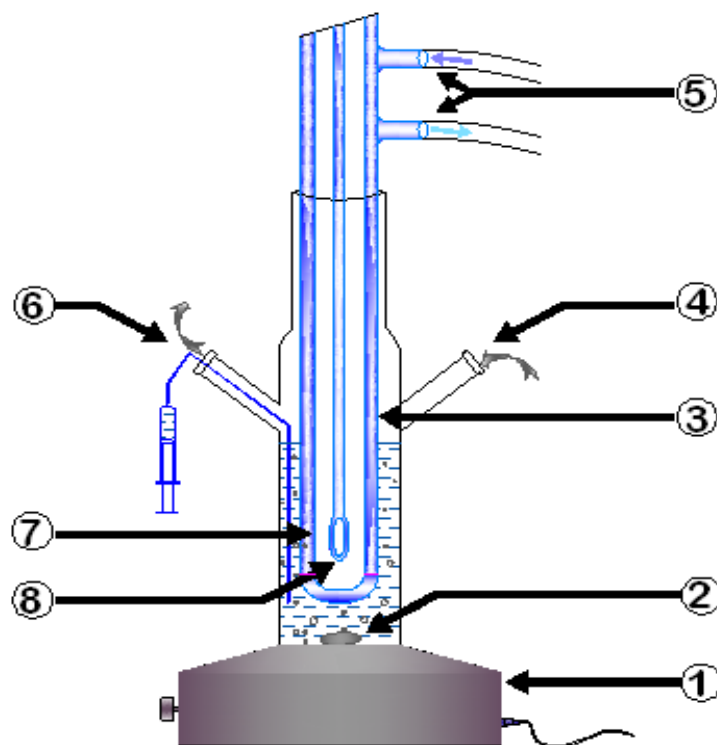


Figure 4.5 : Schéma descriptif de l'installation utilisée pour les réactions photocatalytiques du produit pharmaceutique (kétoprofène) : (1) agitateur magnétique, (2) bareau magnétique, (3) filtre en verre, (4) entrée de gaz, (5) eau de refroidissement, (6) prélèvement d'échantillon, (7) tube en quartz, (8) lampe Hg.

4.4.2.3. Dégradation du kétoprofène en présence des photocatalyseurs

Une masse de photocatalyseur correspondante à $0,50 \text{ gL}^{-1}$ a été ajoutée à 200 ml de la solution aqueuse de KP (15 mgL^{-1}). La suspension de photocatalyseur a été agitée magnétiquement pendant 30 min pour permettre

l'établissement de l'équilibre adsorption-désorption (l'agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution de gaz barboté dans la solution). Un premier échantillon a été prélevé à la fin de cette étape d'adsorption, juste avant l'insertion de la lampe (préalablement allumée et réchauffée suffisamment longtemps) pour déterminer la concentration de KP en solution, qui a été considérée par la suite comme la concentration initiale). Ensuite, les suspensions ont été irradiées avec de la lumière proche UV-visible, en gardant la vitesse d'agitation constante. Des échantillons (3 mL) ont été prélevés à la seringue chaque 20 minutes durant 2 h, et immédiatement filtrés à travers des filtres Millipore (porosité 0,45 μm) afin d'éliminer la poudre de catalyseur. Les concentrations résiduelles sont déterminées par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

4.4.2.3.1. Effet du pH

On fait réagir 200 mL de la solution de kétoprofène à 15 mgL^{-1} avec une concentration de $0,50 \text{ gL}^{-1}$ en photocatalyseur en variant le pH (3, 7 et 11). Ce dernier a été ajusté par une solution de HCl (0,1 N) ou NaOH (0,1 N). La réaction a été réalisée à température ambiante pour une durée de 2 h, avec prélèvement d'échantillons chaque 20 minutes, et immédiatement filtrés à travers des filtres Millipore. Les concentrations résiduelles sont déterminées par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

4.5. Étude de la cinétique de dégradation photocatalytique

Plusieurs résultats expérimentaux indiquent que les taux de destruction de divers polluants (colorants, produits pharmaceutiques ...) par dégradation, lors de l'irradiation des catalyseur, adaptent le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (4.3)$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (4.4)$$

Où:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (4.5)$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t)$ représente une droite, la pente étant égale à la constante $k_{r_{app}}$.

Le modèle est établi dans le but de décrire la dépendance de la vitesse de réaction observée sur les concentrations des solutions.

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analysons respectivement les résultats relatifs aux caractérisations des matériaux synthétisés, suivis par ceux des tests photocatalytiques.

5.2. Caractérisation

5.2. 1. Mesure de la capacité d'échange cationique de la bentonite purifiée

La mesure de la CEC a été réalisée par le déplacement des cations échangeables de l'ion de Baryum.

Avant de procéder au titrage de la montmorillonite saturée par l'ion Ba^{2+} , on a réalisé un titrage conductimétrique d'un volume de 40 ml d'une solution de $BaCl_2$ (0,01M) par une solution de $MgSO_4$ (0,02M) afin de calculer la normalité exacte (Normalité corrigée) de cette dernière [185]. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure 5.1.

- Calcul de la Normalité corrigée de $MgSO_4$

À l'équilibre on a :

$$C(MgSO_4) \times V_{eqe}(MgSO_4) = C(BaCl_2) \times V(BaCl_2)$$

$$N_{cor}(MgSO_4) = [(C(BaCl_2) \times V(BaCl_2)) / (V_{eqe}(MgSO_4))] \times n \quad (5.1)$$

Le volume de $MgSO_4$ à l'équilibre (V_{eqe}) est déterminé par le tracé des valeurs de la conductance en fonction du volume de $MgSO_4$ ajouté (Figure 5.1).

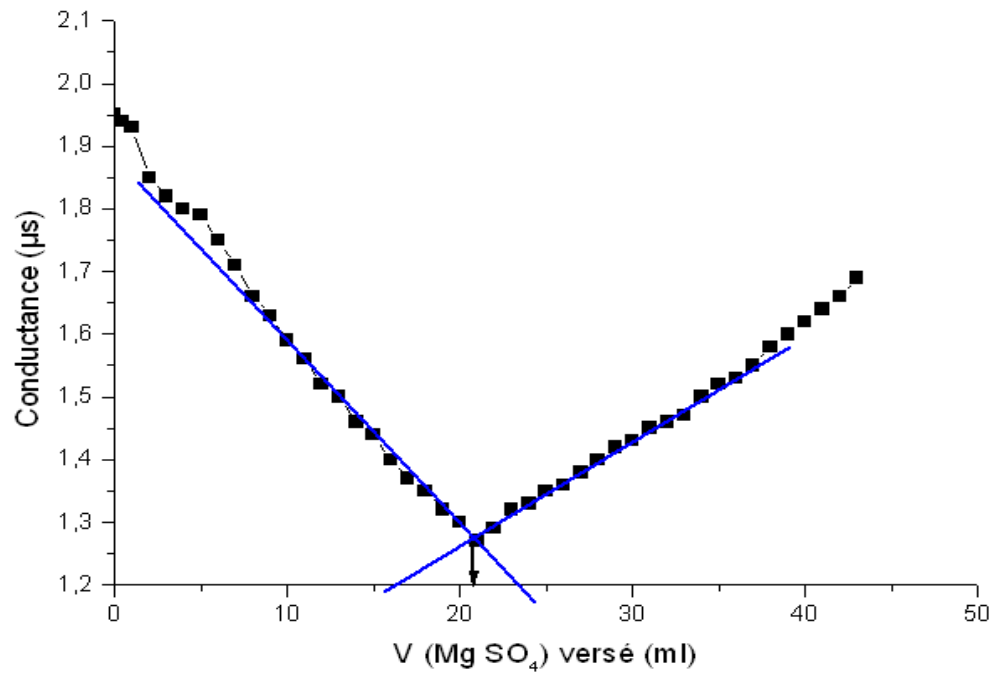


Figure 5.1 : Tracé de la conductance en fonction du volume de MgSO_4 .

D'après le tracé de la Figure 5.1, le volume au point équivalent est $V_{\text{eqe}}(\text{MgSO}_4) = 20,55 \text{ ml}$.

Donc :

$$N_{\text{cor}}(\text{MgSO}_4) = [(0,01 \times 40)/20,55] \times 2 = 0,0389 \text{ N}$$

$$N_{\text{cor}}(\text{MgSO}_4) = 0,0389 \text{ eq.g/l}$$

- Calcul de la capacité d'échange cationique

Afin de calculer la capacité d'échange cationique de la bentonite purifiée, on a procédé à un titrage conductimétrique de la Mont-Ba par la solution de sulfate de magnésium MgSO_4 (0,02M) [185].

La conductance corrigée est calculée selon la formule suivante :

$$\text{Cond cor} = (\text{Cond} \times V(\text{Mont-Ba})) / (V(\text{Mont-Ba}) + V(\text{MgSO}_4)) \quad (5.2)$$

À l'équilibre on a :

$$N_{\text{cor}}(\text{Mg}^{2+}) \times V_{\text{eqe}}(\text{Mg}^{2+}) = N(\text{Ba}^{2+}) \times V(\text{Ba}^{2+})$$

$$N(\text{Ba}^{2+}) = [N_{\text{cor}}(\text{Mg}^{2+}) \times V_{\text{eqe}}(\text{Mg}^{2+})] / V(\text{Ba}^{2+}) \quad (5.3)$$

Le volume de Mg^{2+} à l'équilibre (V_{eqe}) est déterminé par le tracé des valeurs de la conductance corrigée en fonction du volume de MgSO_4 ajouté (Figure 5.2).

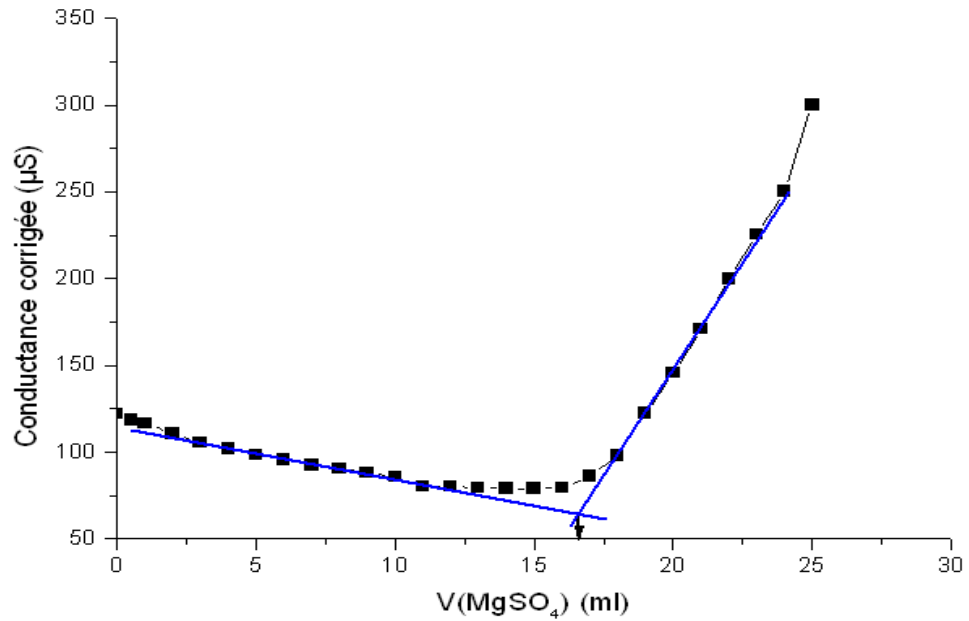


Figure 5.2 : Tracé de la conductance corrigée en fonction du volume de MgSO₄.

D'après le tracé de la Figure 5.2, le volume au point équivalent est :

$$V_{\text{eqe}}(\text{Mg}^{2+}) = 16,346 \text{ ml.}$$

Donc :

$$N(\text{Ba}^{2+}) = [(0,0389 * 16,346)/50] = 0,0127 \text{ eq.g/l}$$

$$N(\text{Ba}^{2+}) = [(0,0127 * 50)/1000] = 0,6359 * 10^{-3} \text{ eq.g/g}$$

Alors :

$$\text{CEC} = 0,6359 \text{ meq.g/g} = 63.59 \text{ meq.g/100g}$$

La valeur de la CEC de notre matériau (Mont-Na) semble très acceptable et elle est en accord avec la littérature [184].

5.2.3. Mesure texturales (BET)

L'argile modifiée est ouverte et par conséquent, les molécules sont accessibles à adsorber. D'après le Tableau 5.2 on remarque que:

- La surface spécifique de la Mont – Na est supérieure à celle de la bentonite brute, cette augmentation pourrait être expliquée par l'élimination des impuretés minérales, ce qui confirme l'efficacité du procédé de purification.

- Le photocatalyseur Mont – TiO₂ présente une surface spécifique d'environ 248 m²g⁻¹, qui est nettement supérieure à celle de la Mont – Na ; indiquant la réalité de l'insertion du polycation de titane.
- Le rayon des pores des échantillons est presque constant.

Tableau 5.1 : Surface spécifique et rayon du pore des différents échantillons.

Echantillon	Surface spécifique (m ² g ⁻¹)	Rayon du pore (Å°)
Bentonite brute	72	19,90
Mont – Na	84	20,09
Mont – TiO ₂	248	20,23

5.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été utilisée pour observer la morphologie des plaquettes argileuses.

Les Figures 5.3 et 5.4 représentent les micrographes MEB des deux échantillons Mont – Na et Mont – TiO₂.

Le micrographe de Mont – Na montre que la surface de ses particules existent sous forme d'un agrégat de feuillets liés les uns aux autres, semblent très rapprochés et leur forme est irrégulière.

Après modification ; des particules de TiO₂ semblent être liées à la surface de la montmorillonite, comme c'est indiqué par les petites taches lumineuses sur les feuilles.

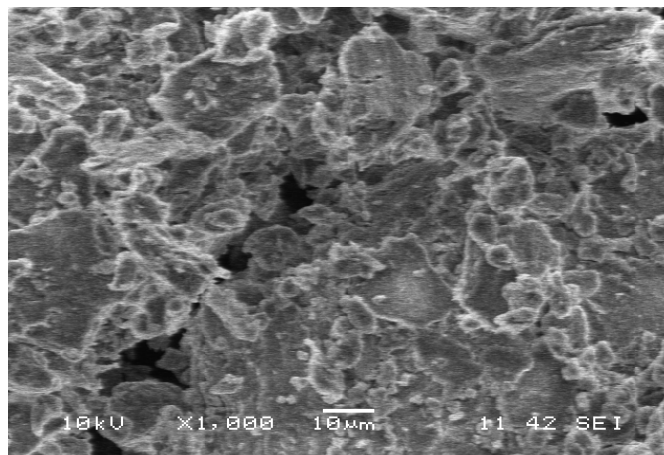


Figure 5.3: Micrographes MEB de Mont – Na .

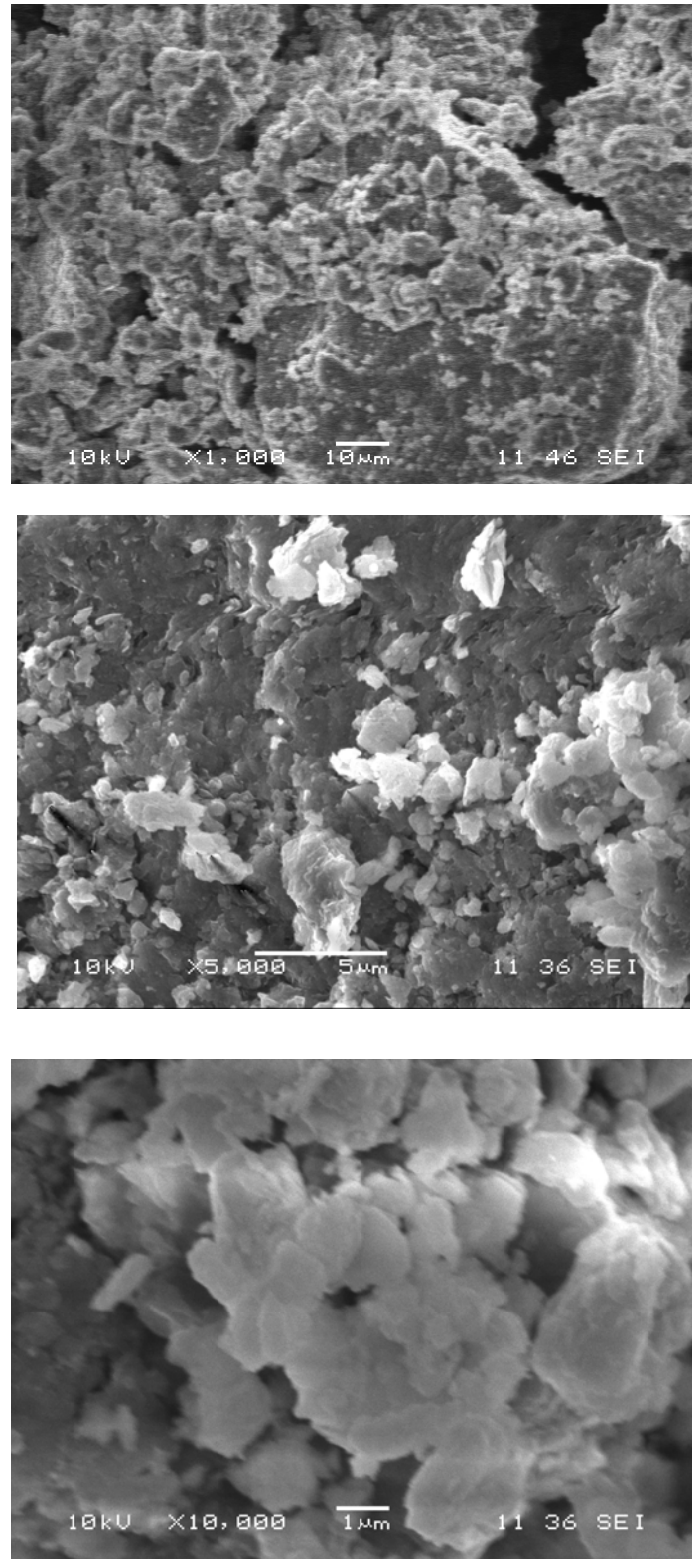


Figure 5.4: Micrographes MEB de Mont – TiO₂ à trois agrandissements.

5.2.5. Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie IRTF est réalisée dans le but de comprendre les transformations chimiques s'effectuant dans la structure montmorillonitique durant l'intercalation.

L'analyse des spectres permet de faire les affectations suivantes (Figure 5.5) :

- La bande d'absorption située entre $3800 - 3300 \text{ cm}^{-1}$, avec des épaulements à $3621,01$ et $3446,26 \text{ cm}^{-1}$ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à $1\text{Al} + 1\text{Mg}$ soit à 2Al [169].
- La bande à $1646,25 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de valence (allongement) de la liaison O – H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [169].
- La bande intense située entre $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$ et centrée vers $1030,28 \text{ cm}^{-1}$, attribuée au Si – O, correspondant de la structure de la montmorillonite.
- Les deux dernières bandes vers $537,52 \text{ cm}^{-1}$ et $459,15 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de Si – O – Mg et Si – O – Al de la couche octaédrique.
- La bande à $433,97 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la vibration du Ti – O [193].
- Cependant, dans les spectres un nouveau affichage de bande IR à environ $920,58 \text{ cm}^{-1}$, ce qui est attribué à la vibration de $\text{Si-O}^{\delta-} \cdots \cdots \delta^+ \text{-Ti}$ (TiO_2 combiné avec SiO_2 en montmorillonite). En outre, la bande à $820,29 \text{ cm}^{-1}$ peut être assignée à la bande d'absorption caractéristique au TiO_2 [194].

Ces observations indiquent que la structure de base de la montmorillonite n'a pas été changée après pontage.

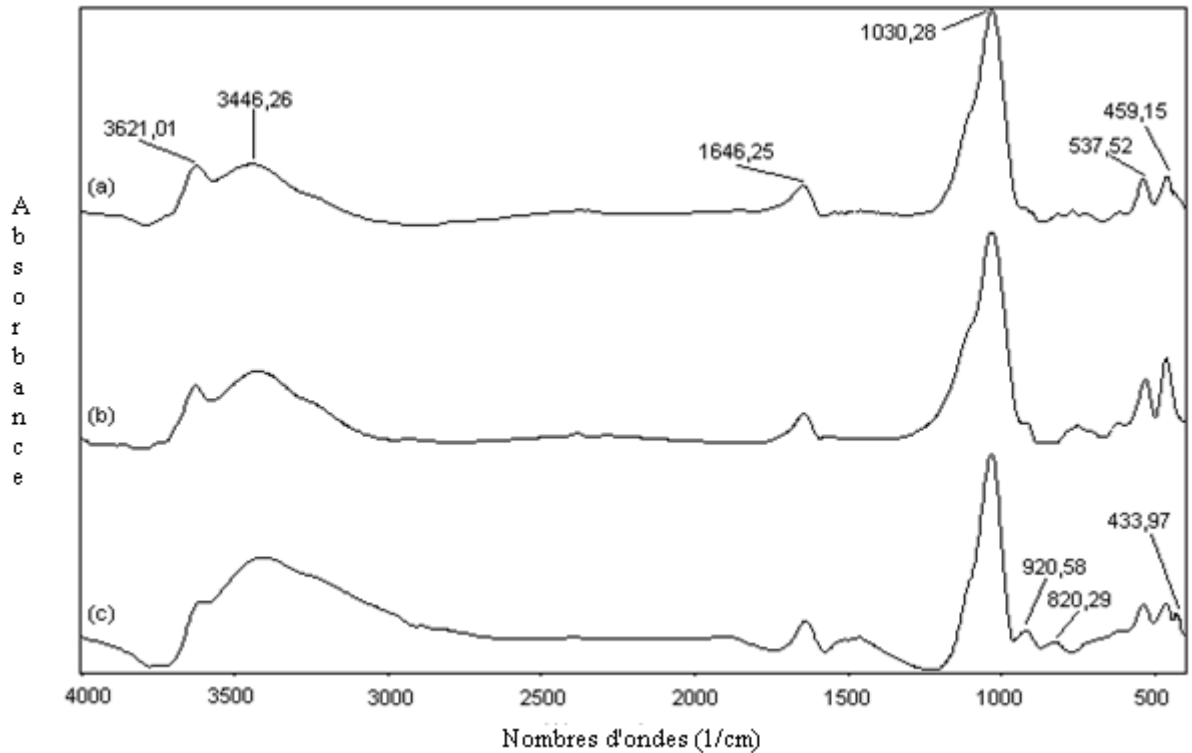


Figure 5.5 : Spectres IR : (a) Bentonite brute, (b) Mont – Na, (c) Mont – TiO₂.

D'après la Figure 5.6 qui présente les spectres IRTF superposés des différentes méthodes de préparation de Bi₂S₃, montre bien que la méthode de synthèse n'influe pas sur les résultats.

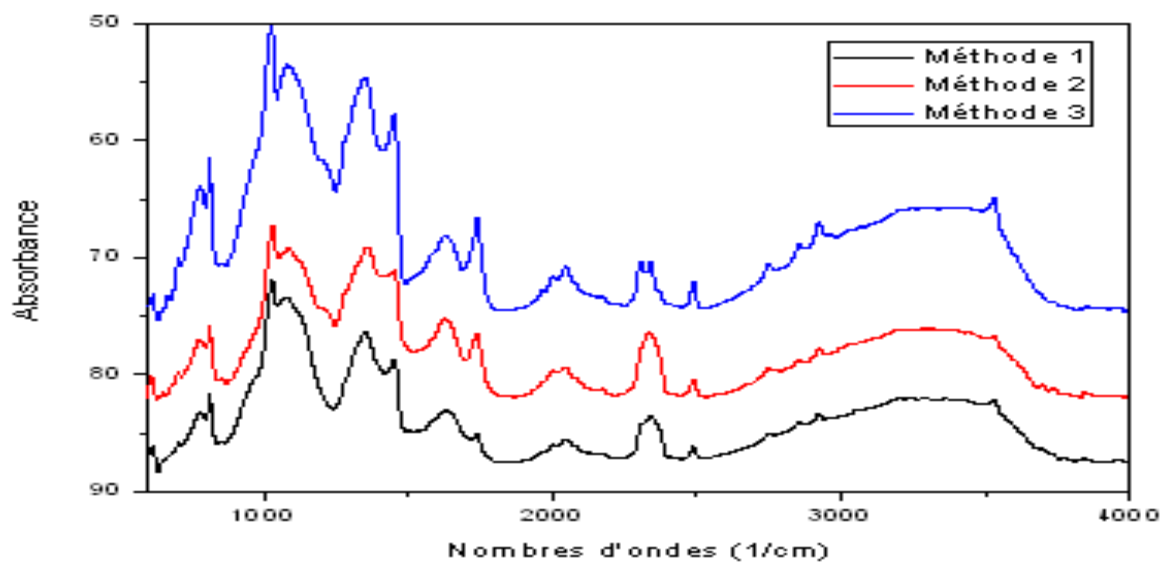


Figure 5.6 : Spectres IR des différentes méthodes de synthèse de Bi₂S₃.

La Figure 5.7 montre que :

- l'ajout de Bi_2S_3 à la Mont – Na fait diminuer l'intensité du pic situé entre 3700 et 3100 cm^{-1} qui caractérise la montmorillonite, contrairement aux pics ($1027,87$, $523,56$ et $458,01$) cm^{-1} de la montmorillonite qui sont bien intenses.
- Le pic situé à $2359,48\text{ cm}^{-1}$ confirme la présence de Bi_2S_3 .

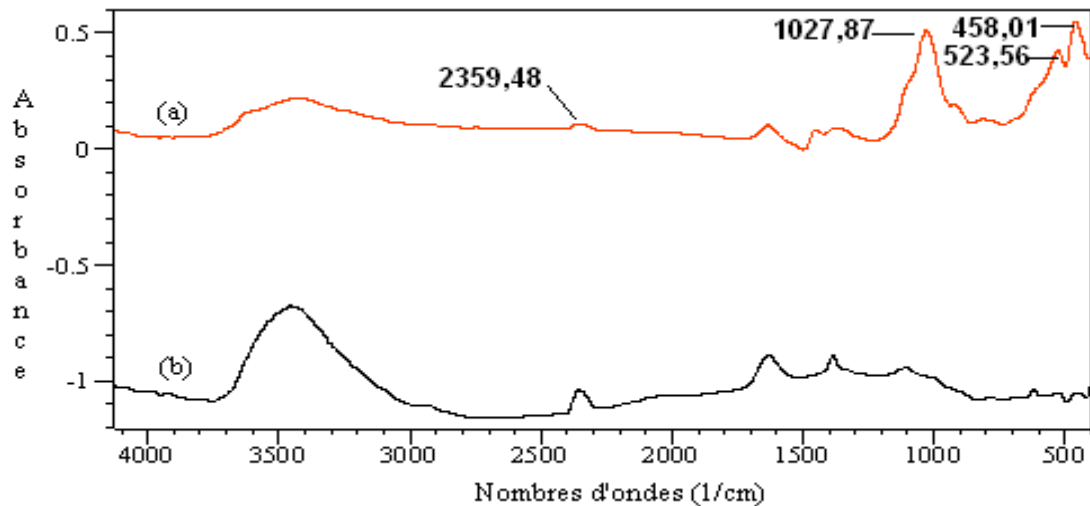


Figure 5.7 : Spectres IR : (a) Mont – Bi_2S_3 , (b) Bi_2S_3 .

La Figure 5.8 montre les spectres IRTF superposés des échantillons des différents rapports.

On constate de cette figure que :

- L'intensité des pics à $463,1$, $520,7$ et $1033,7\text{ cm}^{-1}$ augmente avec la diminution de la quantité de Bi_2S_3 , contrairement à celle des pics 2359 et $3451,1$ qui augmente avec l'augmentation de la quantité de Bi_2S_3 .
- La bande centrée vers $1627,6\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets [169, 195].
- L'intensité du pic 916 cm^{-1} qui est attribué à la vibration de $\text{Si}-\text{O}^{\delta-}\cdots\cdots\delta^+-\text{Ti}$ (TiO_2 combiné avec SiO_2 en montmorillonite), augmente avec l'augmentation de la quantité de TiO_2 .

- La présence des deux semi-conducteurs (TiO_2 et Bi_2S_3) dans les nanocomposites est confirmée par l'analyse à l'IRTF.

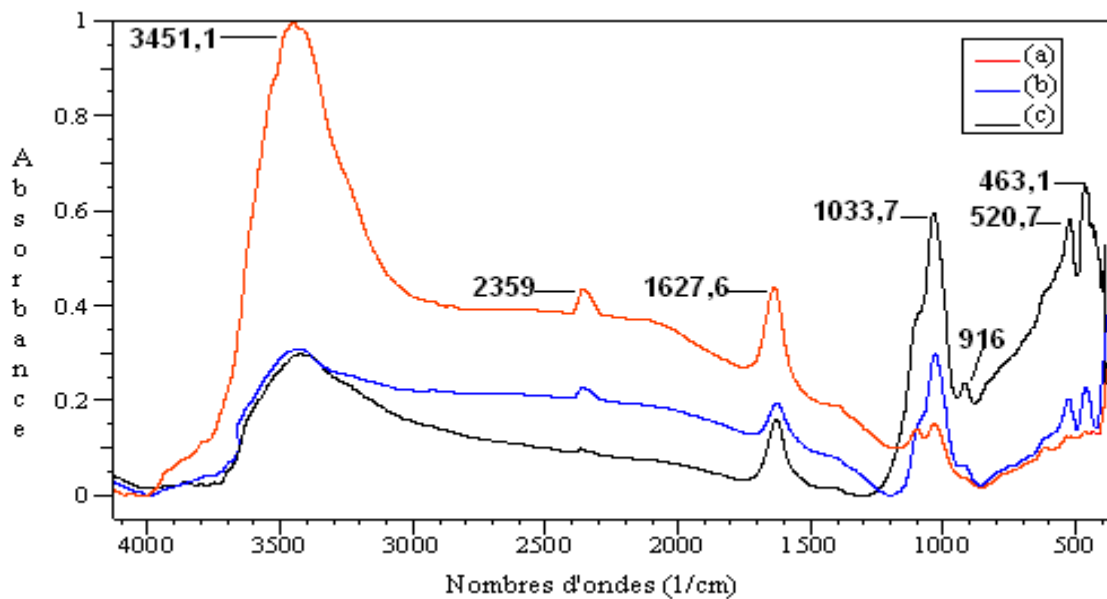


Figure 5.8 : Spectres IR des différents rapports : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (25/75), (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (50/50) et (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (75/25).

5.2.6. Étude par diffraction des rayons X (DRX)

a. Identification

La Figure 5.9.A représente le diffractogramme de la bentonite brute, qui révèle l'apparition des pics relatifs aux différents constituants de celle-ci, qui sont mis en évidence par les raies d_{001} .

Ces résultats montrent une prédominance de la montmorillonite $2\theta = (6,11, 20,57, 35,72, 54,91, 62,40, 73,84, 77,11)^\circ$ et des impuretés cristallines tel-que le quartz, illite, biotite, vermiculite, kalonite, chloritoid, stiphomelane. Cela nous permet de nous assurer de l'identité du produit brut comme étant de la bentonite.

L'examen des spectres de la Figure 5.9 confirme réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, à $2\theta = (17,859 ; 24,323 ; 27,243 ; 29,680 ; 31,519 ; 50,692 ; 57,507 \text{ et } 60,311)^\circ$.

- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = (14,231 \text{ et } 28,2385)^\circ$.

- apparition d'une nouvelle raie à $2\theta = 12,489^\circ$.

Nous remarquons aussi que la distance réticulaire a subi une baisse (elle passe de 14,387 Å dans la bentonite brute à 12,121 Å dans la bentonite purifiée). Cette baisse est due au départ des cations Ca^{+2} , Mg^{+2} et K^+ , remplacés par Na^+ de rayon atomique plus petit.

De plus, après purification de la bentonite, nous constatons la présence des traces de quartz et de l'illite.

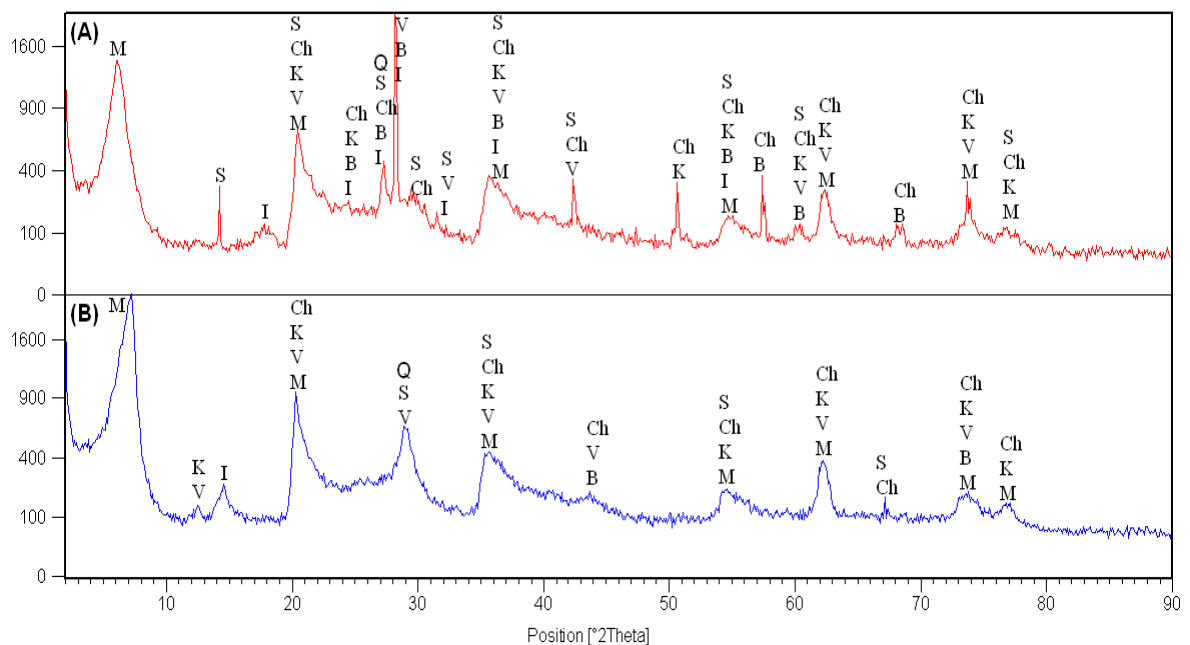


Figure 5.9 : Diffractogrammes des échantillons précurseurs : (A) Bentonite brute, (B) Mont-Na ; M: Montmorillonite, Q: Quartz, I: Illite, B: Biotite, V: Vermiculite, K: Kalonite, Ch: Chloritoid, S: Stiphomelane.

Le diffractogramme obtenu pour l'analyse de Mont – TiO_2 (Figure 5.10) montre que la distance basale de la montmorillonite a augmenté de 2,690 Å ; d'après ce résultat, on constate que le pontage de la montmorillonite par le titane

a été réalisé par un échange entre les cations interfoliaire (Na^+) et des particules de titane qui sont probablement chargées positivement.

Les pics localisés à $2\theta = (25,433 ; 38,213 ; 48,367 ; 54,617 ; 62,243 ; 69,091 \text{ et } 77,019)^\circ$, indiquent la prédominance de la forme cristallographique (anatase) du dioxyde de titane, qui est la plus stable, en plus d'autres pics présents relatifs à la montmorillonite et qui sont localisés à $2\theta = (5,966 ; 20,117 ; 35,330 ; 48,367 ; 54,617 ; 62,243 ; 72,632 \text{ et } 77,019)^\circ$.

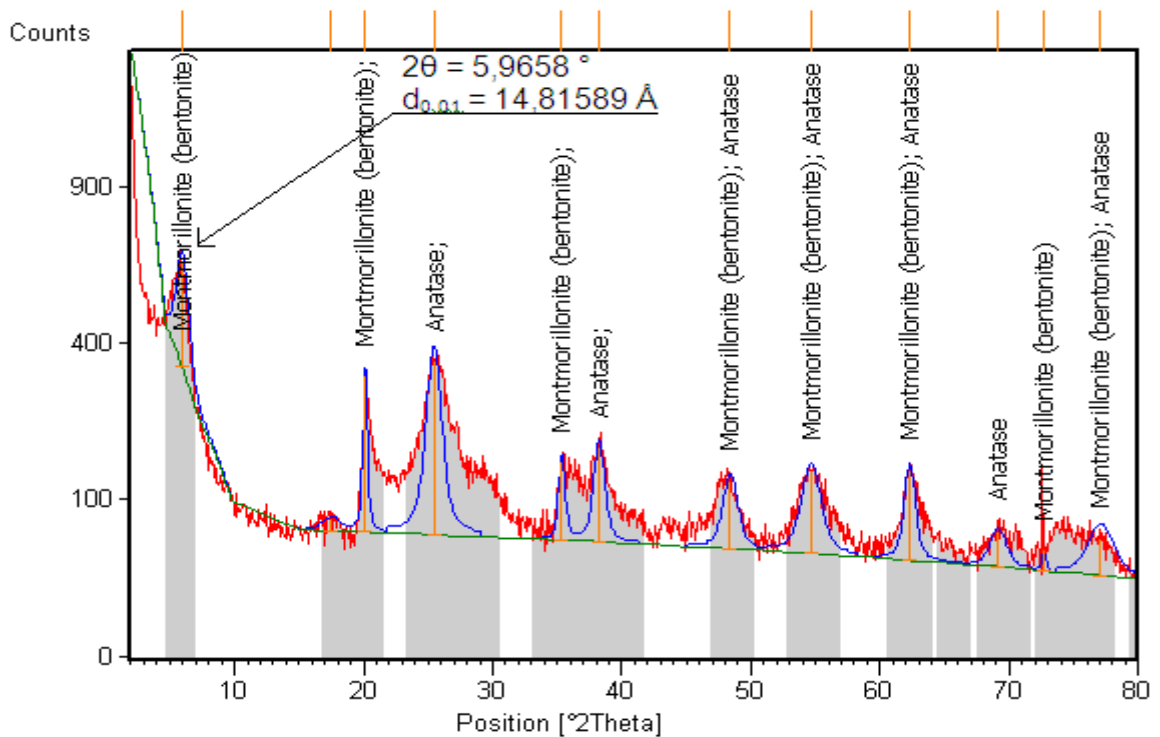


Figure 5.10 : Diffractogramme de Mont – TiO₂.

Le diffractogramme (Figure 5.11) est en très bon accord avec celui de la carte de données rapporté par la fiche STM ; code de référence : 01-089-8963, sous la forme cristalline orthorhombique.

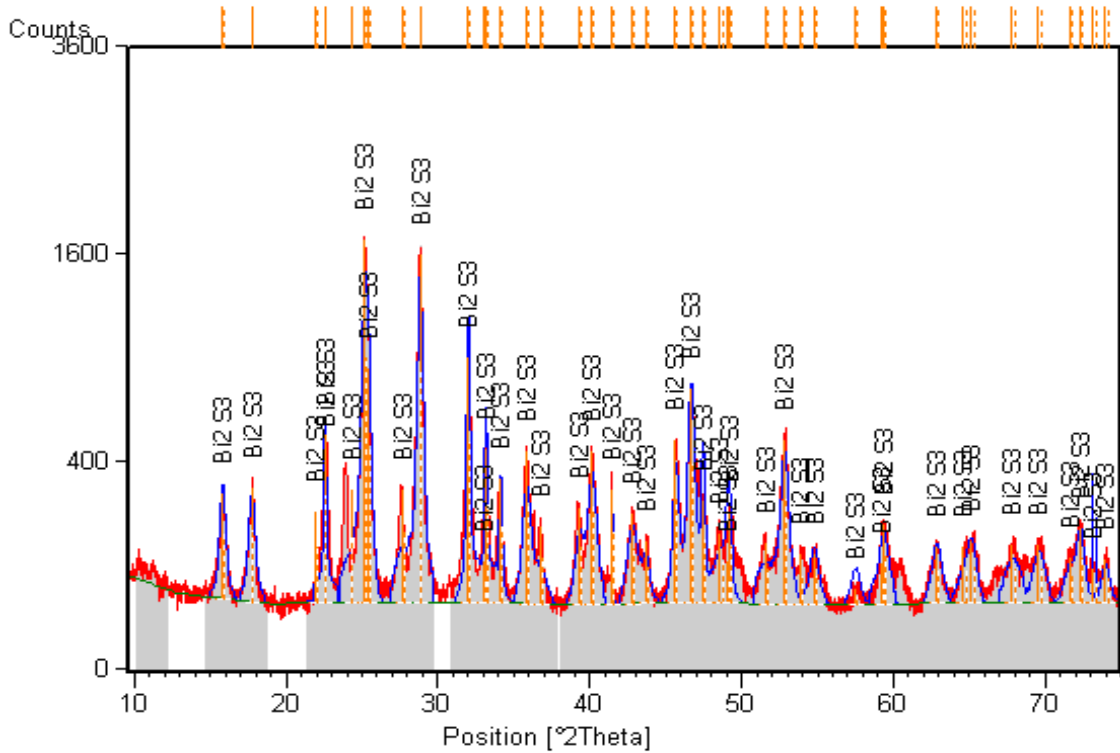


Figure 5.11 : Diffractogramme de Bi_2S_3 .

Le diffractogramme de la Mont – Bi_2S_3 (Figure 5.12) montre la présence du pic de $d_{0,01}$ (montmorillonite) = 11,604 Å à $2\theta = 7,619^\circ$, en plus d'autres pics présents relatifs à la montmorillonite et qui sont localisés à $2\theta = (26,420 ; 40,173 ; 46,114 \text{ et } 54,467)^\circ$ et les autres pics sont ceux de Bi_2S_3 .

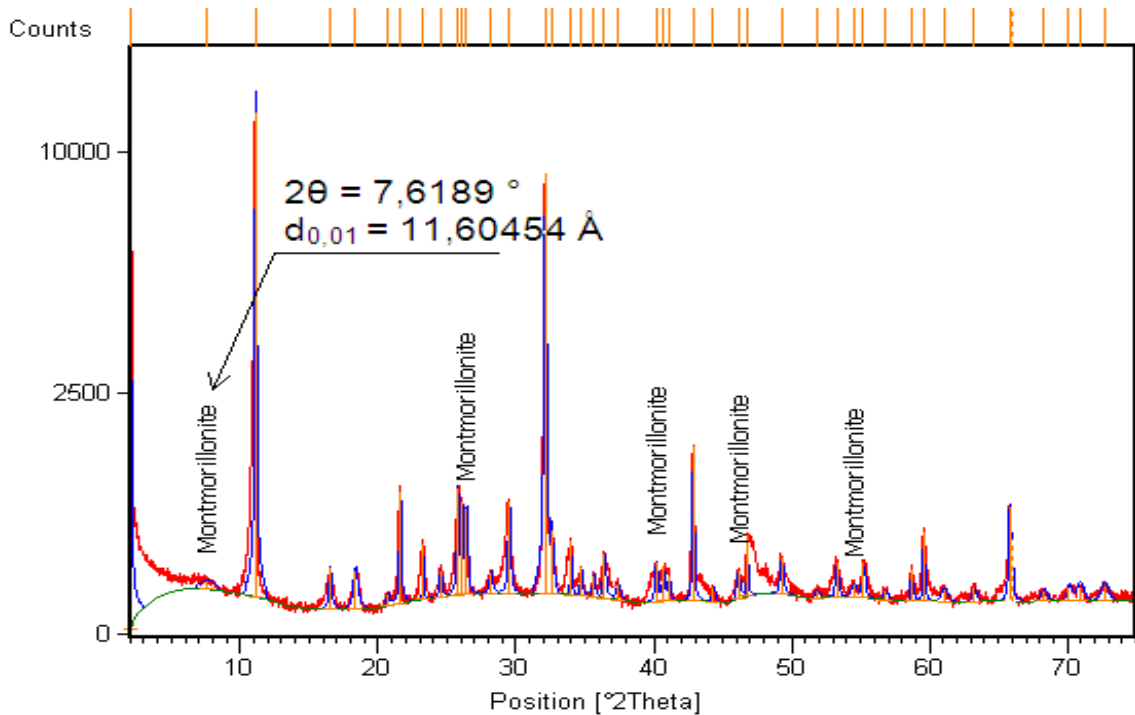


Figure 5.12 : Diffractogramme de Mont – Bi_2S_3 .

La Figure 5.13 montre que le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) présente le pic de la montmorillonite à $2\theta = 7,159^\circ$ avec une distance basale de 12,349 Å, par contre on remarque la disparition du pic de la montmorillonite (l'exfoliation) pour les deux autres nanocomposites, et on remarque aussi que certains pics aient été attribués à la présence de bismuthinite cristallisée en structure orthorhombique, les paramètres des cellules unitaires ($a = 11,123 \text{ \AA}$, $b = 11,282 \text{ \AA}$ et $c = 3,971 \text{ \AA}$) selon le code de référence 00-002-0391, et de plus on remarque la présence des pics de TiO₂ anatase selon les fichiers JCPDS № 38-517 et le code de référence = 00-002-0406, qui est considérée comme ayant une activité photocatalytique supérieure à celle du rutil et la brookite.

Szabó et al [196] ont préparé des séries de photocatalyseurs à partir de TiO₂ Dégussa P25 et de l'oxyde de graphite exfolié (GO). La caractérisation des photocatalyseurs par DRX a montré la disparition du pic de diffraction de la distance basale (d_{001}) de l'oxyde de graphite situé à environ $2\theta = 13^\circ$; ils ont confirmé par ce résultat l'exfoliation de GO en impliquant la dispersion de ses feuillets dans les matrices de dioxyde de titane.

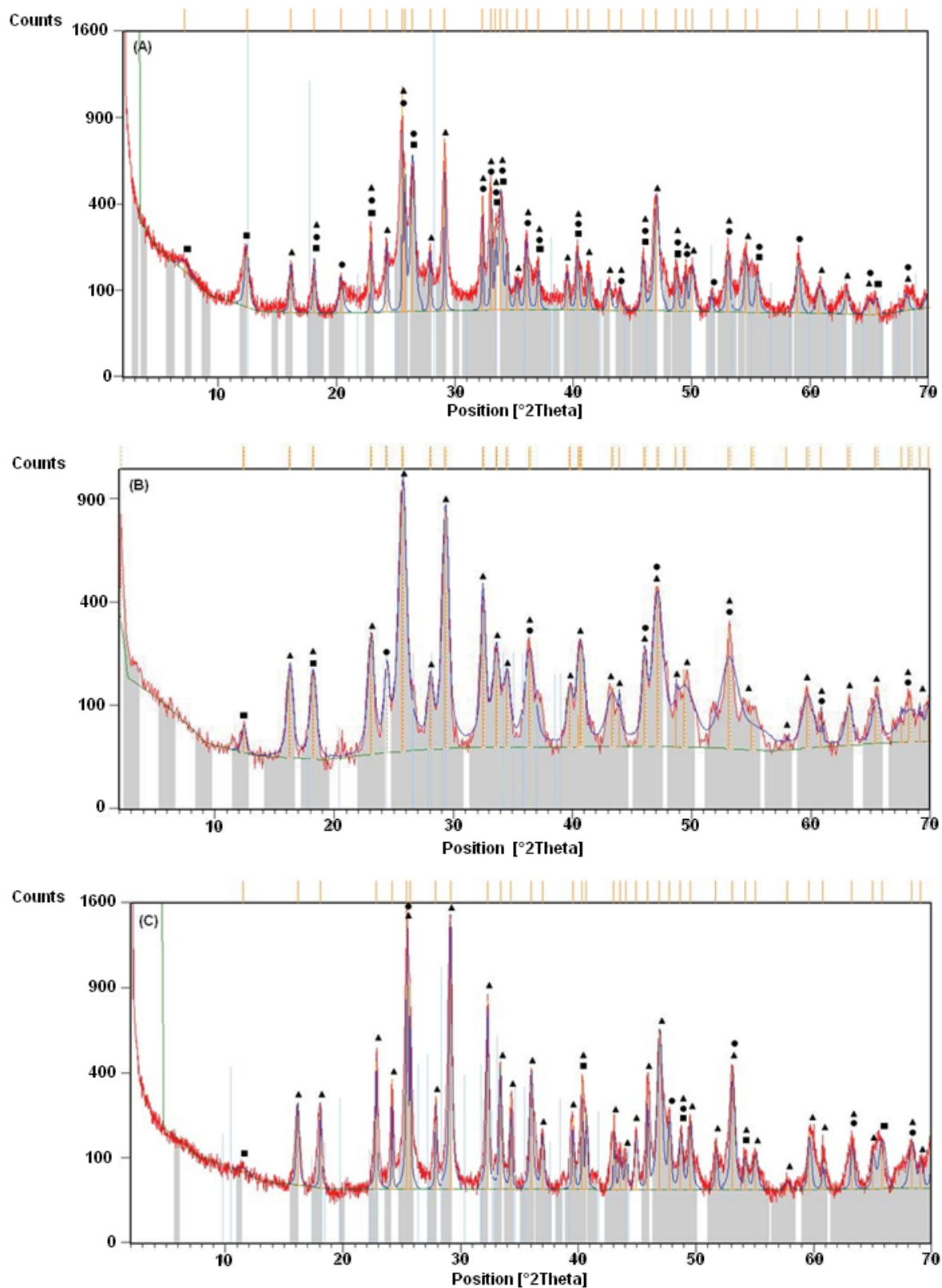


Figure 5.13 : Diffractogrammes de : (A) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (75/25), (B) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (50/50), (C) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ (25/75); (■) Montmorillonite (bentonite), (●) TiO_2 anatase, (▲) Bi_2S_3 .

b. Le diamètre des cristallites

Le diamètre d des cristallites a été déterminé en utilisant la formule de Scherrer [197] :

$$d = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (5.4)$$

Avec :

K : une constante généralement égale à 0,9.

λ : est la longueur d'onde de l'anticathode en cuivre (=0,154184 nm).

β : la largeur à mi-hauteur du pic le plus intense (exprimée en rad).

θ : Angle de diffraction (exprimée en degré).

c. La surface spécifique

La surface spécifique S_{sp} est définie par le rapport de la surface de la particule cristalline supposée sphérique à la masse de cette dernière :

$$S_{sp} = \frac{s}{m} = \frac{4.\pi.r^2}{\frac{4}{3}.\pi.r^3 . \rho_{exp}} = \frac{3}{r . \rho_{exp}} \quad (5.5)$$

$$r = \frac{d}{2}$$

D'où la relation :

$$S_{sp} = \frac{6}{d . \rho_{exp}} \quad (5.6)$$

Avec :

ρ_{exp} : La masse volumique expérimentale du matériau; $\rho_{exp} = \frac{Z.M}{N_A.V}$

Z : nombre d'atome par maille.

M : la masse molaire.

N_A : nombre d'Avogadro.

V : volume.

Le diamètre du cristallite, la surface spécifique ainsi que les paramètres de maille, sont représentés dans les Tableaux 5.2 - 5.3 :

Tableau 5.2 : Diamètre du cristallite et surface spécifique des nanocomposites.

nanocomposite	Système de cristal	diamètre du cristallite (nm)	surface spécifique (m ² /g)
TiO ₂	tétraogonale	14,873	109,201
Bi ₂ S ₃	orthorhombique	13,500	63,523
Mont – Bi ₂ S ₃	orthorhombique	29,123	31,618
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	/	12,384	130,810
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	/	7,824	103,770
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	/	13,507	63,458

Tableau 5.3 : Paramètres de maille.

Système de cristal	tétraogonale	orthorhombique
paramètres de maille (nm)		
a	3,776	11,123
b	3,776	11,282
c	9,486	3,971

5.2.7. Étude par la fluorescence des rayons X (FX)

5.2.7.1. Analyse chimique

L'analyse chimique des différents échantillons, par cette technique, permet de donner une idée sur la composition de la montmorillonite avant et après intercalation, et d'établir avec précision sa teneur en éléments.

Les résultats obtenus sont illustrés au Tableau 5.4.

La première remarque concerne le rapport SiO₂ /Al₂O₃ (Tableau 5.5) pour la bentonite brute on a 4,87 et pour la Mont – Na on a 3,08. Cette diminution montre la bonne purification de l'argile. De plus ces résultats restent toujours en accord avec les données de la littérature. En effet, Du chaufour [198] admet que, ce rapport varie entre 2 à 5,5 pour une argile montmorillonite. Cela confirme bien l'appartenance de nos échantillons au groupe phyllosilicate (montmorillonite). On remarque aussi que le phénomène d'intercalation n'a pas vraiment affecté ce rapport.

L'examen des résultats obtenus de la composition chimique de la bentonite brute et Mont – Na, montre que les constituants prédominants sont la silice et l'alumine. La montmorillonite dont la structure correspond à deux couches

siliceuses pour une couche alumineuse (argiles dites 2/1), ont par ailleurs une teneur en silice très importante (supérieure à 60%).

La teneur en oxyde de fer est assez importante dans notre bentonite. D'après la littérature [199]. le fer se trouve sous forme d'oxy-hydroxydes, à savoir la goethite (FeOOH), et/ou d'oxydes tels que l'hématite (Fe_2O_3) et la maghémite (Fe_2O_3). Enfin, la teneur en CaO et MgO est élevée, le magnésium et le calcium pouvant faire partie respectivement de la structure cristalline et de l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette teneur en CaO et MgO élevée, suggérerait aussi la présence de calcite (CaCO_3), et de dolomite ($\text{MgCa}(\text{CO}_3)_2$) [184].

L'analyse chimique de l'échantillon de la bentonite brute montre aussi une teneur en soufre ce qui suggère la présence de gypse (CaSO_4) ou de pyrite (FeS_2).

Le traitement de purification a éliminé presque totalement le calcium ; la disparition partielle de cet ion est due à la substitution avec ceux de Na^+ , ce qui explique l'augmentation des ions sodiques.

Dans les échantillons intercalés, nous observons :

- Une diminution notable de la composition en Na_2O par rapport à la Mont – Na. Ceci montre bien que cet élément ne rentre pas dans la composition du feuillet, et s'échange facilement. Cela confirme qu'il s'élimine après le processus d'intercalation et participe à la capacité d'échange cationique de la montmorillonite.
- La teneur de Fe_2O_3 , MgO et K_2O reste presque la même. Ceci confirme la présence de l'illite car ces éléments entre dans sa composition ; qui est en accord avec les résultats de DRX.
- L'échantillon Mont – TiO_2 , montre une augmentation de TiO_2 , et une diminution de Na_2O , ce qui confirme l'insertion du polycation de titane qui a eu lieu dans l'espace interfoliaire.

L'intercalation de TiO_2 et Bi_2S_3 est justifiée par la présence de TiO_2 , Bi_2S_3 , et SO_2 dans l'analyse des échantillons, on peut remarquer l'augmentation ou la diminution de leurs teneurs.

Tableau 5.4 : Résultats de l'analyse FX des différents échantillons utilisés (% en poids).

éléments échantillon	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	TiO ₂	Bi ₂ O ₃	SO ₂	PAF
Bentonite brute	68,47	14,05	1,30	2,02	1,22	1,04	0,70	0,30	-	0,60	10
Mont – Na	55,22	17,90	2,06	0,81	4,55	4,30	1,62	0,55	-	0,20	12
Mont – TiO ₂	38,20	14,51	1,90	0,08	1,50	0,02	1,10	30,49	-	0,15	12
Mont – Bi ₂ S ₃	37,15	13,10	1,24	0,06	2,10	0,02	2,05	0,10	8,14	24,13	12
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	38,22	13,40	1,20	0,03	2,56	0,05	1,56	2,10	5,50	22,39	13
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	36,20	12,98	1,85	0,05	2,30	0,03	1,44	15,25	3,51	12,52	13
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	36,31	13,32	1,52	0,06	2,50	0,04	1,30	29,52	0,40	3,02	12

PAF: perte au feu à 900 °C.

Tableau 5.5 : Le rapport SiO₂ /Al₂O₃ pour les différents échantillons.

échantillon	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$
Bentonite brute	4,87
Mont – Na	3,08
Mont – TiO ₂	2,63
Mont – Bi ₂ S ₃	2,84
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	2,85
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	2,79
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	2,73

5.2.7.2. Compositions minéralogiques

Des calculs, réalisés en prenant en compte des résultats, de l'analyse chimique, ont permis d'estimer les compositions minéralogiques des différents matériaux que nous résumons dans le Tableau 5.7.

L'approche quantitative a été effectuée sur les bases suivantes [184]:

- l'alumine Al₂O₃ est contenue dans la montmorillonite,
- la silice SiO₂ est répartie entre la montmorillonite et le quartz.

Nous pouvons calculer les pourcentages de différents minéraux de la manière suivante :

$$\% \text{illite} = \frac{\% \text{K}_2\text{O} \times 814}{94} \quad (5.7)$$

$$\% \text{montmorillonite} = \frac{\% \text{Al}_2\text{O}_3 - \% \text{illite} \times \frac{102 \times 3}{814}}{102} \times 258 \quad (5.8)$$

$$\% \text{quartz} = \% \text{SiO}_2 - \% \text{montmorillonite} \times \frac{60 \times 2}{258} - \% \text{illite} \times \frac{60 \times 6}{814} \quad (5.9)$$

Avec en g.mol^{-1} :

814 : représente la masse molaire de l'illite,

94 : représente la masse molaire de K_2O ,

102 : représente la masse molaire de l'alumine (Al_2O_3),

60 : représente la masse molaire de la silice (SiO_2),

258 : représente la masse molaire de la montmorillonite.

Le Tableau 5.6. regroupe la composition minéralogique de la bentonite et Mont – Na, qui montre clairement la présence du quartz et l'illite dans la montmorillonites même après purification.

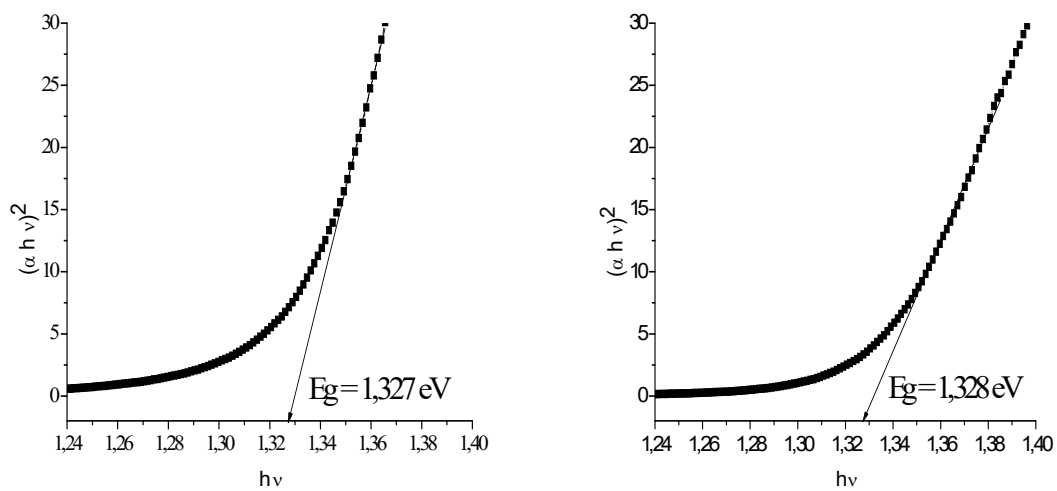
Tableau 5.6 : Composition minéralogique de la bentonite et Mont – Na (% massique).

	Bentonite	Mont-Na
% illite	6,06	14,03
% montmorillonite	29,77	31,94
% quartz	51,96	34,16

5.2.8. Diagramme énergétique

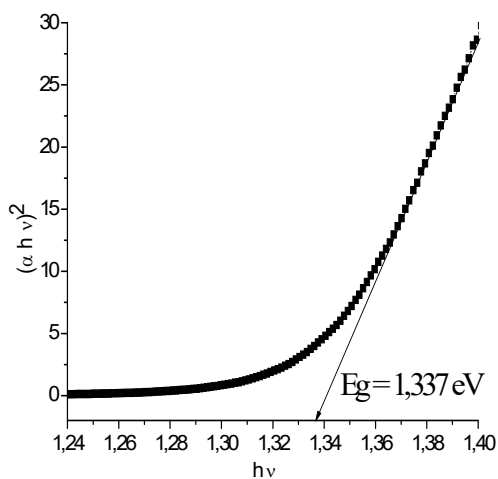
5.2.8.1. Détermination du gap (E_g)

Les courbes $(\alpha h\nu)^n$ en fonction de $h\nu$ indiquent pour Bi_2S_3 préparé par trois méthodes différentes une transition optique directe de 1,327 , 1,328 et 1,337 eV respectivement (Figure 5.14). Ces valeurs sont proches de celles trouvées dans la littérature [200].



Méthode 1

Méthode 2



Méthode 3

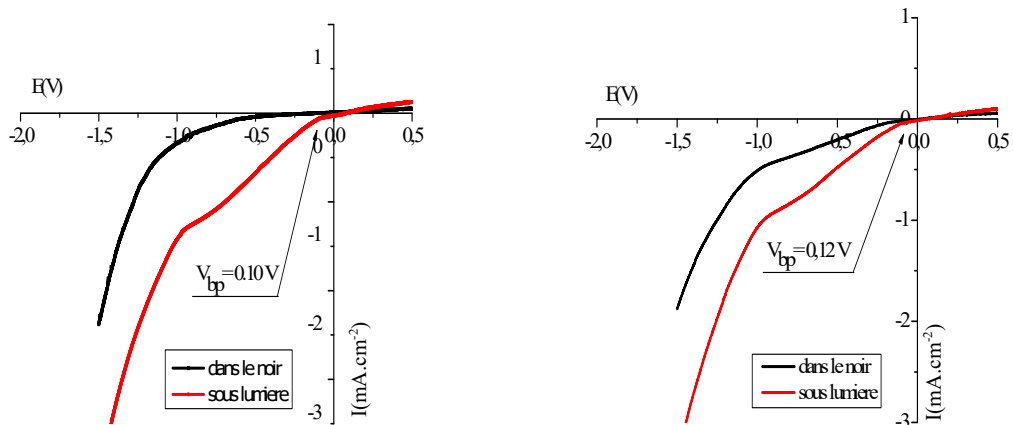
Figure 5.14 : Energie de gap de Bi_2S_3 .

5.2.8.2. Etude photo-électrochimique de Bi_2S_3

5.2.8.2.1. Les courbes Intensité-potentiel (I-E)

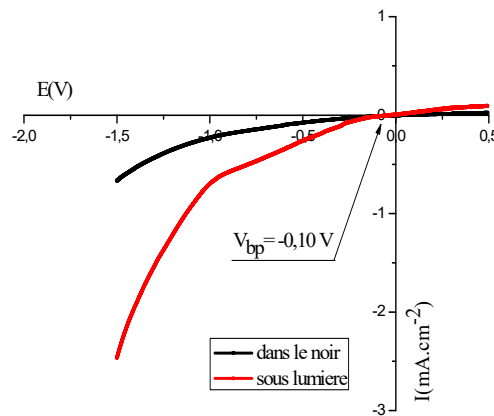
La combinaison des courbes (I-E) dans le noir et sous lumière donne le potentiel V_{bp} où la séparation des deux courbes commence à se manifester.

Le potentiel de la bande plate est caractéristique du matériau, sa valeur nous permet de positionner sur le diagramme énergétique la position des bandes de valence (BV) et de conduction (BC), Les bandes BV et BC sont indépendantes du pH dans le cas de Bi_2S_3 [200]. Les courbes (I-E) dans l'obscurité et sous illumination (Figure 5.15) se séparent dans le compartiment cathodique ce qui confirme que notre semi-conducteur Bi_2S_3 est bien du type (p). La valeur de V_{bp} pour chaque méthode de synthèse est reportée dans la courbe (I-E).



Méthode 1

Méthode 2



Méthode 3

Figure 5.15 : Courbes (I-E) de Bi_2S_3 dans Na_2SO_4 (0,1M), dans le noir et sous lumière (lampe à halogène) avec une vitesse de balayage de 10 mVs^{-1} à température ambiante.

Les courbes (I-E) tracées dans le noir et sous lumière permettent d'accéder au diagramme énergétique.

5.2.8.3. Diagramme énergétique de l'hétérojonction Bi_2S_3 et TiO_2

La détermination préalable des caractéristiques photo-électrochimiques et électriques, telles que la valeur du potentiel de la bande plate V_{bp} et la bande interdite E_g (Tableau 5.7) permettent de localiser sur le diagramme énergétique (Figure 5.16) les bandes de conduction et les bandes de valences de Bi_2S_3 et TiO_2 par rapport au vide.

Tableau 5.7 : Les propriétés physiques de Bi_2S_3 et TiO_2 .

	Bi_2S_3	TiO_2
couleur	noir	blanc
E_g (eV)	1,328	3,200 [74, 200-203]
E_a (eV)	0,100 [119]	0,340 [204]
V_{bp} (V)	0,120	- 0,170 [204]

Le positionnement de la BV de Bi_2S_3 (type p) est calculé par rapport au vide à partir de la formule suivante [201]:

$$V_{BV} = eV_{bp} + E_a \quad (5.10)$$

Le positionnement de la BC de Bi_2S_3 est calculé par rapport au vide à partir de la formule suivante [201]:

$$V_{BC} = eV_{BV} - E_g \quad (5.11)$$

Pour un semi-conducteur de type n, dans notre cas le TiO_2 , et en tenant compte du niveau du vide, le positionnement de la BC peut être prédit à partir de la relation suivante :

$$V_{BC} = eV_{bp} - E_a \quad (5.12)$$

Le positionnement de la BV de TiO_2 est calculé par rapport au vide à partir de la formule suivante :

$$V_{BV} = E_g + eV_{BC} \quad (5.13)$$

Le potentiel de la bande de valence E_{BV} et de la bande de conduction E_{BC} sont déduites à partir des relations suivantes :

$$E_{BV} = -(V_{BV} + 4,75) \quad (5.14)$$

$$E_{BC} = -(V_{BC} + 4,75) \quad (5.15)$$

L'énergie $E_a = 0,10$ eV pour le semi-conducteur Bi_2S_3 [119], est simplement égale à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et la bande de valence.

En général, plus la différence entre les bandes de conduction de deux semi-conducteurs est élevée, plus les forces motrices de l'injection des électrons sont élevées [200].

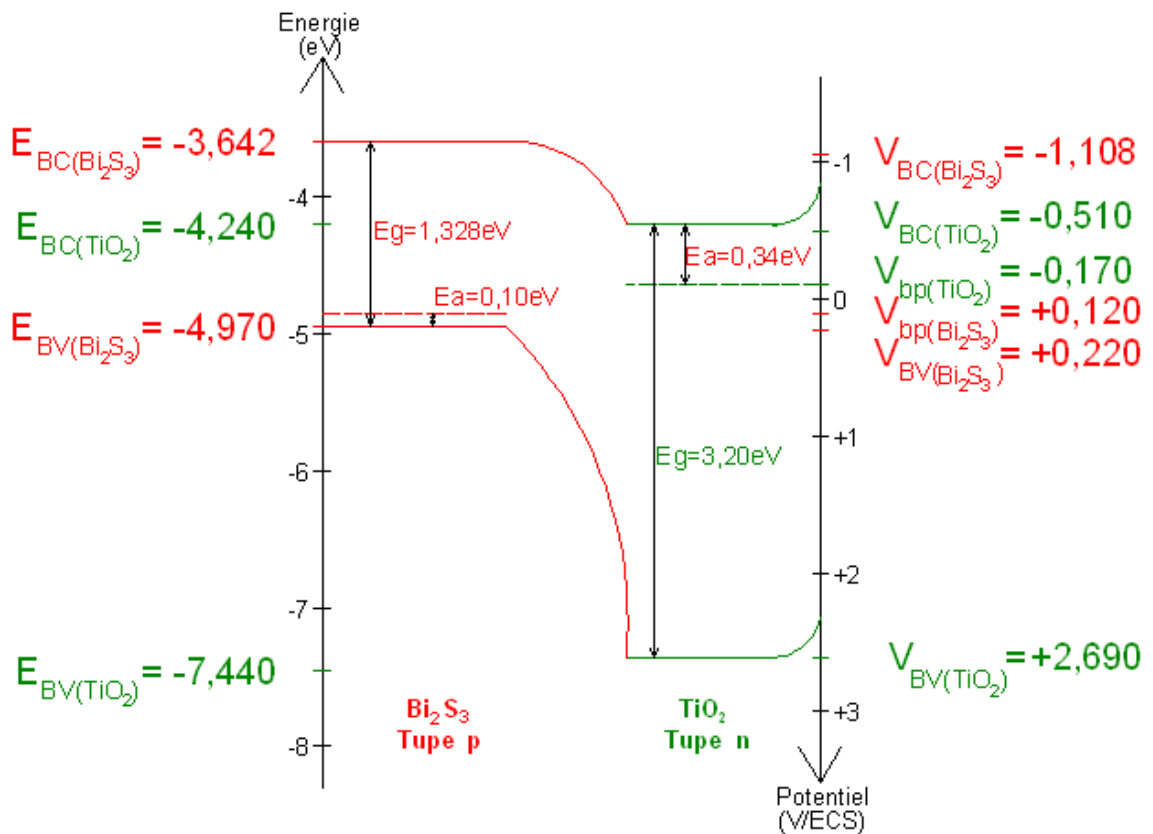


Figure 5.16 : Diagramme énergétique de l'hétérojonction Bi_2S_3 et TiO_2 .

D'après la Figure 5.17 on remarque que la montmorillonite n'influe pas sur l'énergie de gap.

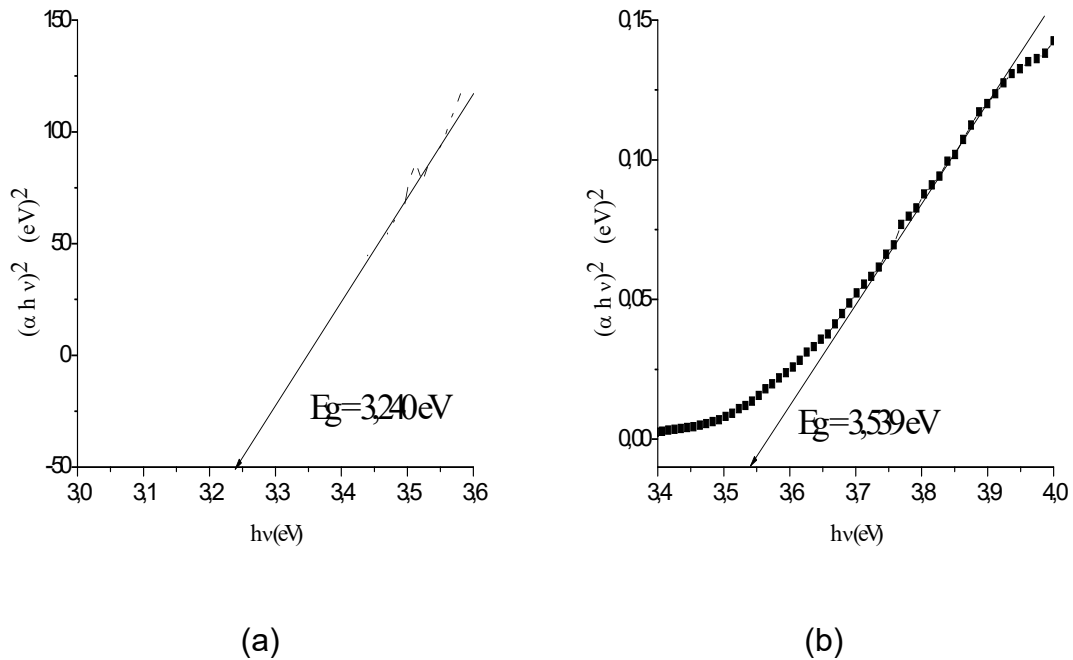


Figure 5.17 : Détermination du gap : (a) TiO_2 P25 et (b) Mont- TiO_2 .

5.3. Etude de la photodégradation du rhodamine 6G et bleu de méthylène

5.3.1. Tests préliminaires

5.3.1.1. Tests de photolyse

Dans cette partie, les solutions aqueuses des colorants R6G et BM sont traitées par irradiation proche UV-Visible seule et les résultats sont illustrés dans la Figure 5.18, ($C/C_0=f(t)$ où C est la concentration de la solution colorée à temps t , C_0 est la concentration initiale et t est le temps d'irradiation).

D'après cette Figure, les expériences de photolyse ont montré que moins de 1% de R6G et BM ont été décomposés après deux heures d'irradiation, ce qui indique que les deux colorants ont une bonne photostabilité sous irradiation de lumière proche UV-Visible.

De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

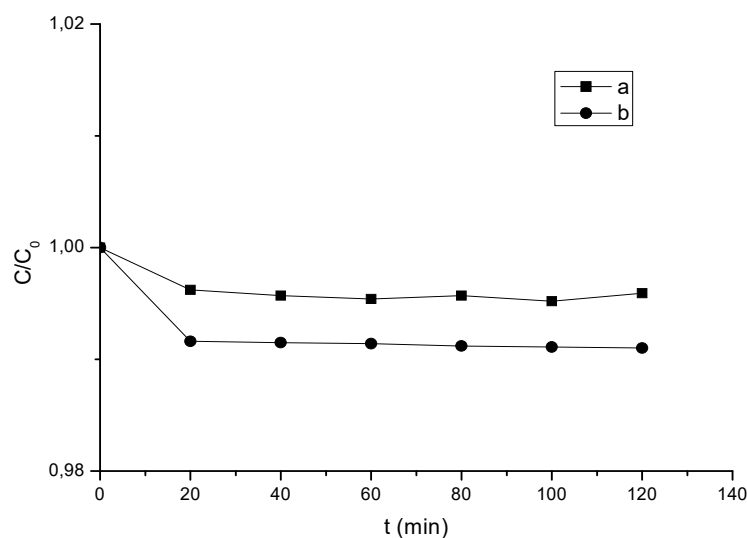


Figure 5.18: Photolyse des colorants : (a) rhodamine 6G (10 mgL^{-1} , $\text{pH}= 5,20$), (b) bleu de méthylène (10 mgL^{-1} , $\text{pH}= 4,62$).

5.3.1.2. Tests d'adsorption

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase aqueuse jouent un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique [205].

Nous représentons l'adsorption des colorants en présence des photocatalyseurs et en absence de la lumière sur la Figures 5.19 et le Tableau 5.8.

D'après les résultats obtenus, on constate que les photocatalyseurs possèdent une bonne capacité adsorptive à cause de l'adsorption de la montmorillonite. Le taux d'adsorption des colorants sont de l'ordre de 40 % au bout de 2 heures.

On constate aussi que l'ensemble des courbes présente un temps d'équilibre d'adsorption de 40 minutes.

On peut dire, que les photocatalyseurs seuls n'arrivent pas à dégrader le R6G et BM, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation des colorants.

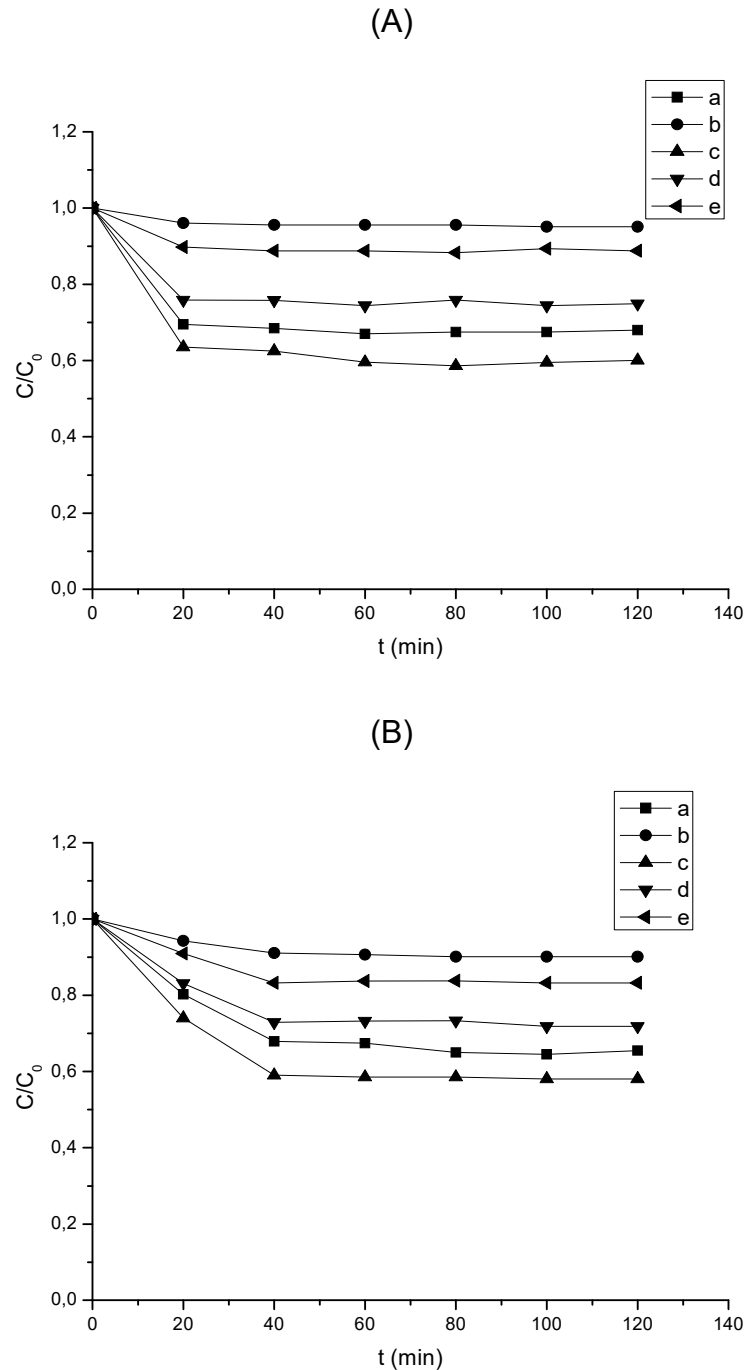


Figure 5.19: Adsorption des colorants (10 mgL^{-1}) en présence des différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$): (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.

Tableau 5.8 : Rendement de l'adsorption des deux colorants (10 mgL^{-1}) pour les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$).

photocatalyseurs	Rendement (%)	
	R6G	BM
Mont – TiO_2	32,04	34,53
Mont – Bi_2S_3	4,90	9,87
Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$	39,91	41,91
Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$	25,10	28,12
Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$	11,20	16,75

5.3.2. Dégradation photocatalytique des colorants et du produit pharmaceutique

5.3.2.1. Effet de la concentration des colorants

Pour étudier l'effet de la concentration des colorants sur la photodégradation, on a choisi deux concentrations (10 et 30 mgL^{-1}), et la concentration du photocatalyseur est fixe ($0,5 \text{ gL}^{-1}$). On applique ces conditions sur tous les photocatalyseurs afin de choisir le meilleur photocatalyseur.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figures 5.21 - 5.22.

D'après ces figures on remarque que :

- Les courbes dans les deux figures ont la même allure.
- On a le même classement des photocatalyseurs selon le taux de la dégradation, d'où on a le meilleur nanocomposite est la Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, le moins bon étant la Mont – Bi_2S_3 .
- L'ajout de Bi_2S_3 au nanocomposite Mont – TiO_2 améliore sa photodégradation, mais cette amélioration est remarquée avec un seul rapport (75/25). Cela est expliqué par le fait que les deux semi-conducteurs sont excités sous l'irradiation UV-visible eq (5.16) (Figure 5.20), les électrons sont injectés du Bi_2S_3 vers TiO_2 . Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO_2 eq (5.17), car à l'injection d'électrons par le Bi_2S_3 s'ajoute les électrons générés naturellement par le TiO_2 . L'interface $\text{TiO}_2/\text{électrolyte}$ est par conséquent très riche en électron. Les trous générés dans la bande de valence de TiO_2 sont transférés vers la bande de valence de Bi_2S_3 . A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le

Bi_2S_3 . Il en résulte également, une grande concentration en trous à l'interface Bi_2S_3 /électrolyte (eq (5.17)). Les électrons et les trous peuvent réagir pour produire des radicaux libres ($\text{O}_2^{\circ-}$ et OH°) (eqs (5.18 – 5.21)) qui dégrade la plupart des polluants (eq (5.22)).

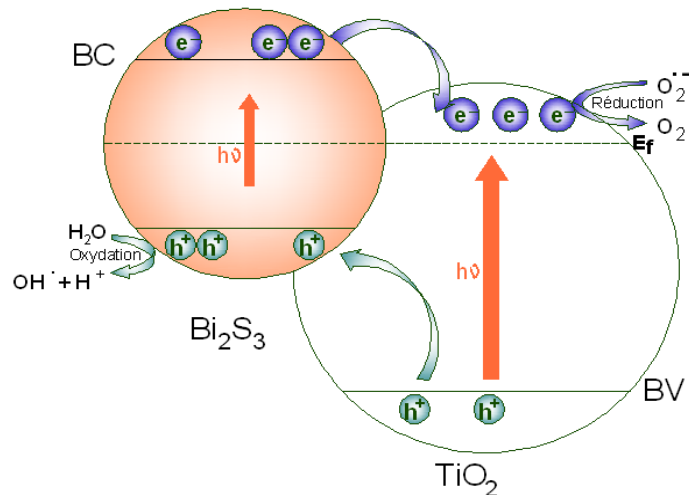
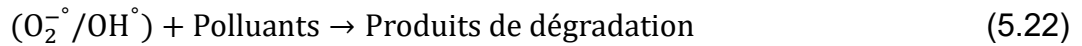
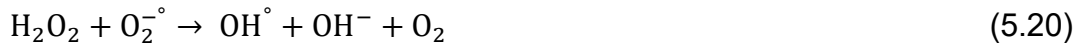
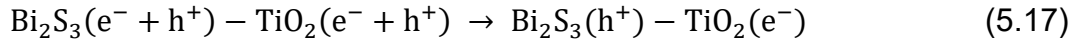
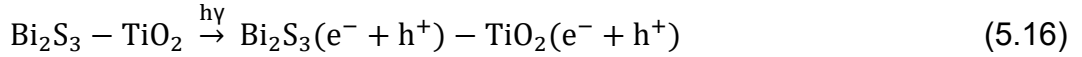


Figure 5.20 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre Bi_2S_3 et TiO_2 en jonction sous lumière proche UV-visible.

- Les nanocomposites (Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$ et Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$ présentent des taux de dégradation inférieures à celui de Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, cela s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration en Bi_2S_3 induite la formation d'un film qui va encapsuler les particules de TiO_2 . Ceci a pour effet de bloquer les électrons de la bande de conduction de TiO_2 provenant de l'excitation de Bi_2S_3 . Par conséquent, les électrons ne peuvent pas réagir pour produire des radicaux et dégrader les colorants.

- Le semi-conducteur Mont – Bi_2S_3 seul est le moins performant, cela est dû à la recombinaison rapide des électrons/trous.
- les meilleurs rendements sont obtenus avec la concentration en colorant égale à 10 mgL^{-1} pour les deux colorants (Tableau 5.9).

Ces remarques sont similaires à celle obtenue par les travaux des chercheurs suivants :

Yang et al. (2014) [206] ont préparé l'hétérojonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$, ils ont trouvé que cette hétérojonction donne une grande activité photocatalytique par rapport au TiO_2 et Bi_2S_3 seule.

Szabó et al. (2013) [196] ont utilisé des photocatalyseurs à base de TiO_2 Dégussa P25 et de l'oxyde de graphite exfolié (GO) pour la photo oxydation du phénol, ils ont observé une conversion de 73 à 85% du phénol par les photocatalyseurs, tandis qu'une quantité totale de 98% est décomposé dans une suspension de TiO_2 pur (Dégussa P25).

Ma et al. (2012) [207] ont montré que le dopage de TiO_2 par Bi_2S_3 améliore la photodégradation du colorant bleu de méthylène sous l'irradiation similaire au rayonnement solaire pendant 180 min à 25°C .

Lu et al. (2012) [208] ont synthétisé une séries d'échantillons à base de TiO_2 et différents pourcentages de Bi_2S_3 variait de 1 à 5 et de 10, 15 et 20%, et ils ont trouvé que les faibles concentrations en Bi_2S_3 donne le meilleur rendement de la photodégradation du colorant orange de méthyle sous l'irradiation proche UV-visible.

Huany et al. (2011) [209] ont dopé le TiO_2 avec Bi_2S_3 avec différente rapport molaire de 1 à 5% en moles, on trouvé que le rendement de la photodégradation du colorant 4-nitrophénol diminues en augmentant la quantité de Bi_2S_3 sous l'irradiation UV-vis.

Wang et al. (2008) [210] ont montré que le codopage de TiO_2 par le bismuth et le soufre améliore la photodégradation du colorant carmin d'indigo.

Bessekhouad et al. (2004) [200] ont préparé l'hétérojonction $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ à différents pourcentages massiques du semi-conducteur (Bi_2S_3) par rapport à la masse totale de catalyseur (10%, 30% et 50%), et ils ont trouvé que le pourcentage 10 donne le meilleur rendement de la photodégradation de l'orange II et l'acide 4-hydroxybenzoïque.

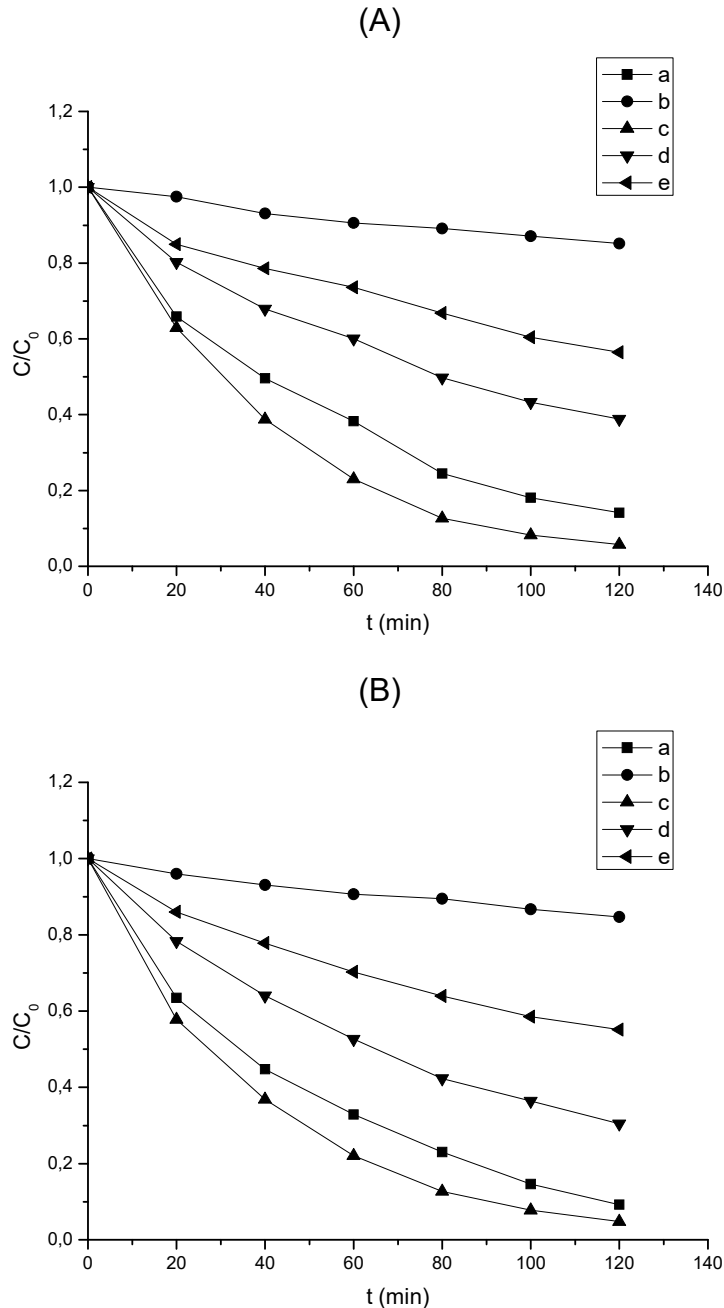


Figure 5.21 : Dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.

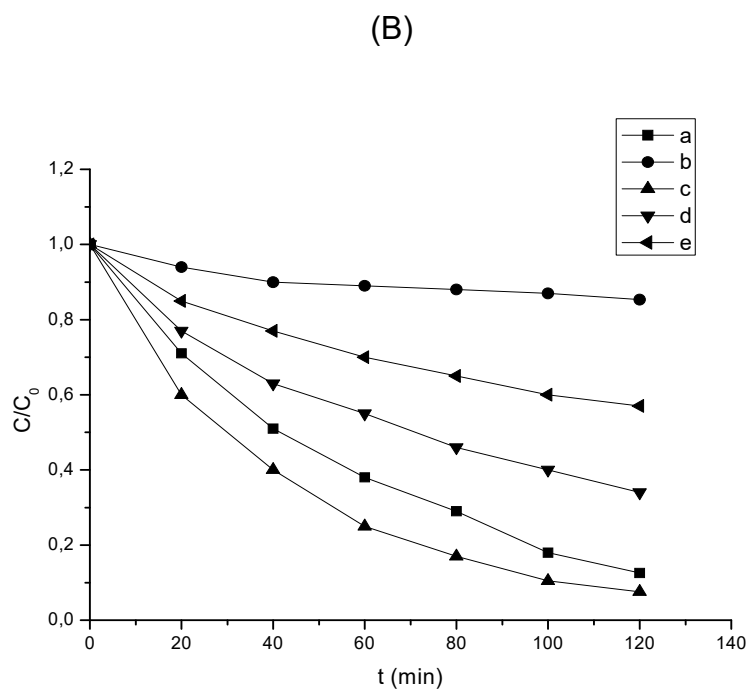
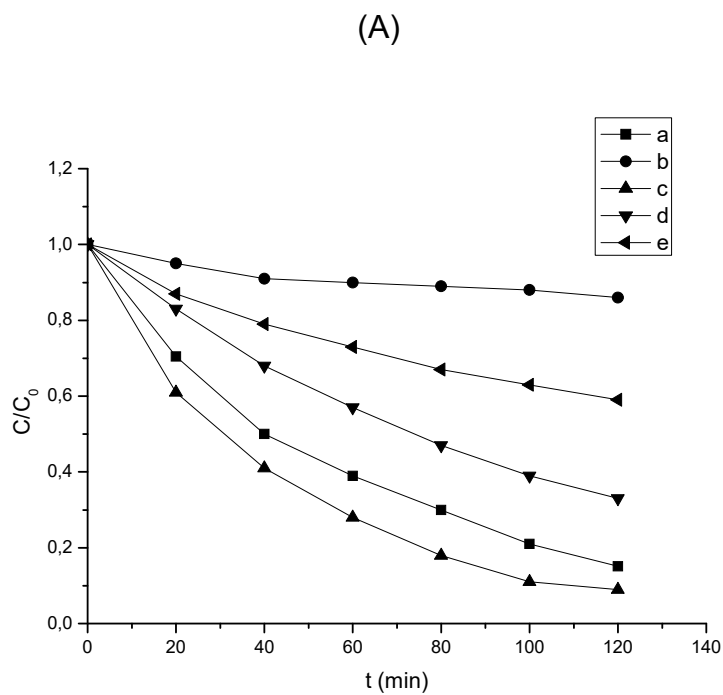


Figure 5.22 : Dégradation photocatalytique des colorants (30 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.

Tableau 5.9 : Rendement de la dégradation photocatalytique des deux colorants pour les différents nanocomposites.

Photocatalyseurs	Rendement (%)			
	10 mg L ⁻¹		30 mg L ⁻¹	
	R6G	BM	R6G	BM
Mont – TiO ₂	85,87	90,76	84,88	87,46
Mont – Bi ₂ S ₃	14,81	15,29	14	14,69
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	94,24	95,19	91,05	92,47
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	61,15	69,52	67	66
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	43,52	44,83	41	43

5.3.2.2. Effet de la concentration en photocatalyseur pour les colorants

La figure suivante représente la photodégradation des colorants à différentes concentrations en photocatalyseur Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25).

On remarque que la concentration de 1,50 gL⁻¹ en photocatalyseur a donné le meilleur résultat pour les deux colorants avec un taux de dégradation de 86% et 91% du Rh6G et BM respectivement au bout de 2 h (Tableau 5.10).

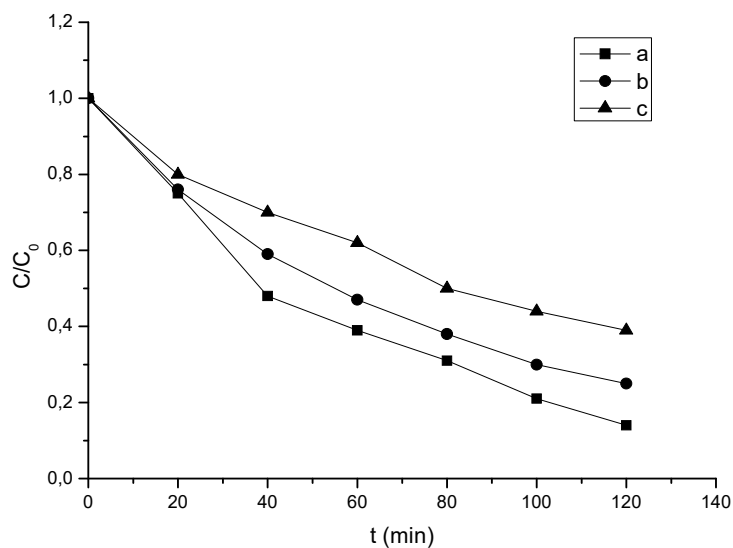
En effet une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entités oxydantes (OH[•]) responsables de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre des sites actifs sur la surface du catalyseur, qui conduira à un nombre plus important des radicaux hydroxyles favorisant une meilleure dégradation photocatalytique des colorants.

Ce raisonnement est admis par Chakrabarti et al. (2004) [211], qui ont utilisé ZnO comme photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique de deux colorants issus des eaux usées de l'industrie textile. Ils ont montré et certifié, que l'augmentation de la masse du catalyseur à une certaine limite, apporte de meilleurs résultats en taux de dégradation. Au bout de 2 h de réaction et avec 400 mL de la solution, le colorant Eosin s'est dégradé de 47 à 74% pour des masses de catalyseur allant de 0,2 à 1 g. Tandis que le colorant bleu de méthylène, son taux de dégradation est de 58 à 76% pour un intervalle de masse de 0,4 à 2,4 g.

Selon une autre référence, Konstantinou et al. (2004) [212] ont donné un exemple de dégradation photocatalytique du colorant Reactive black 5, qui

nécessite une concentration supérieure à 3500 mgL^{-1} en TiO_2 , pour augmenter le taux de dégradation et réduire le temps de réaction.

(A)



(B)

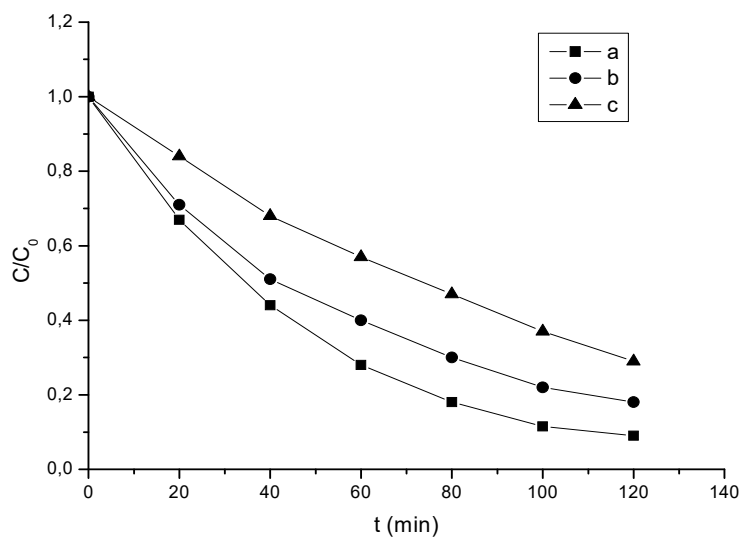


Figure 5.23 : Dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ à différentes concentrations : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) $1,50 \text{ gL}^{-1}$, (b) 1 gL^{-1} , (c) $0,50 \text{ gL}^{-1}$.

Tableau 5.10 : Rendement de la dégradation photocatalytique pour le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) à différente concentration.

Concentration en photocatalyseur Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) (gL ⁻¹)	Rendement (%)	
	Rh6G	BM
1,50	86	91
1	75	82
0,50	61	71

La diminution de la concentration du colorant est due en premier lieu à l'adsorption du colorant à la surface du catalyseur avant irradiation (agitation pendant 40 minutes à l'obscurité). En second lieu elle correspond à l'élimination du colorant par dégradation photocatalytique.

5.4. Etude de la photodégradation du kétoprofène

La figure suivante représente la photodégradation du produit pharmaceutique KP par les différents nanocomposites.

On remarque que le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) a un pouvoir photocatalytique intéressant sur le KP (taux de dégradation de 98%) (Tableau 5.11).

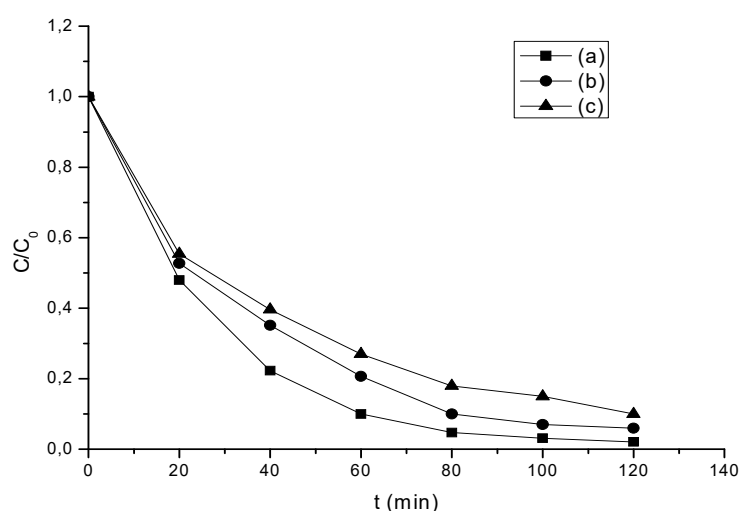


Figure 5.24 : Dégradation photocatalytique du kétoprofène (15 mgL⁻¹) par les différents nanocomposites (0,50 gL⁻¹) : (a) Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) , (b) Mont – TiO₂/Bi₂S₃(50/50) , (c) Mont – TiO₂/Bi₂S₃(25/75).

Tableau 5.11 : Rendement de la dégradation photocatalytique du kétoprofène pour les différents nanocomposites.

Photocatalyseur	Rendement (%)
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	98
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	94
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	90

5.4.1. Effet du pH

Le rendement de la photodégradation augmente avec l'augmentation du pH, comme le montre les Figures 5.25 - 5.27 et le Tableau 5.12. Ceci est attribué à l'augmentation de la vitesse d'injection d'électrons de la BC-Bi₂S₃ vers la bande BC-TiO₂. En augmentant le pH, la différence de potentiel (l'écart d'énergie) entre la bande BC- Bi₂S₃ et la bande BC- TiO₂ diminue. Ceci est expliqué selon Nozik et Memming (1996) [213] par l'indépendance des bandes BC et BV de Bi₂S₃ du pH contrairement au TiO₂ qui subit un décalage du potentiel vers le côté cathodique ou anodique. Ces résultats sont bien expliqués par la Figure 5.28.

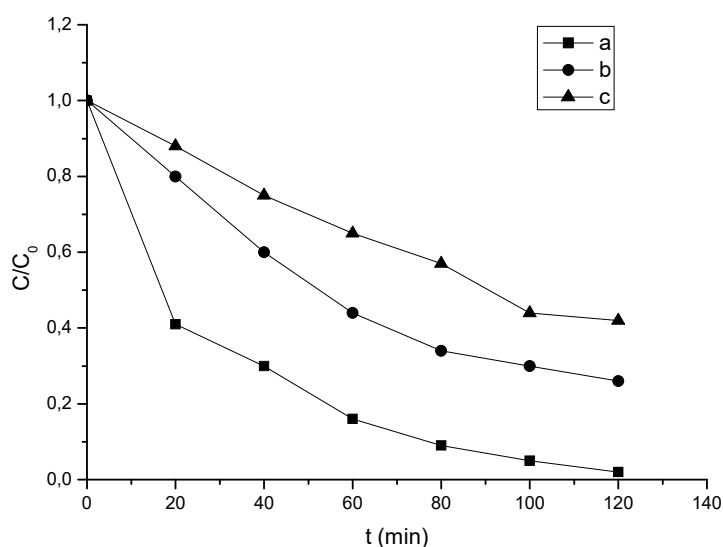


Figure 5.25 : Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (10 mgL⁻¹) par le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) (0,50 gL⁻¹) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 5,11 et (c) pH= 3.

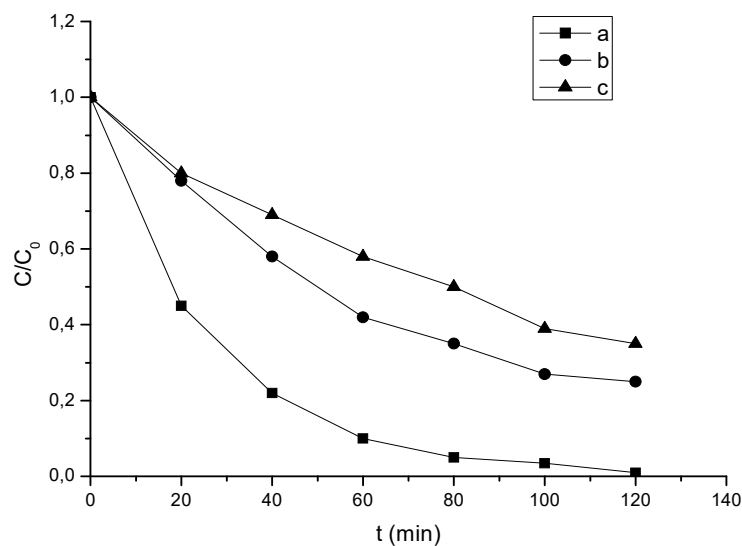


Figure 5.26 : Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 4,50 et (c) pH= 3.

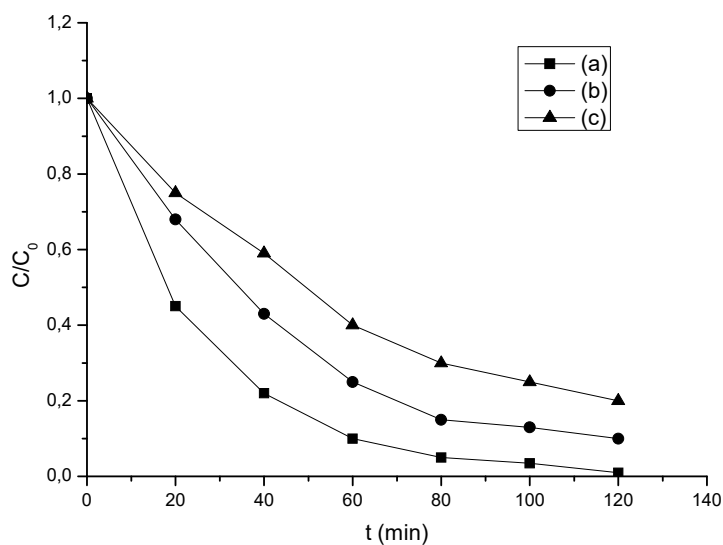


Figure 5.27 : Dégradation photocatalytique du Kétoprofène (15 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 7 et (c) pH= 3.

Tableau 5.12 : Rendement de la dégradation photocatalytique de rhodamine 6G, bleu de méthylène et Kétoprofène par le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) à différents pH.

pH	Rendement (%)		
	R6G	BM	KP
11	98	99	99
7	-	-	90
5,11	74	-	-
4,50	-	75	-
3	58	65	80

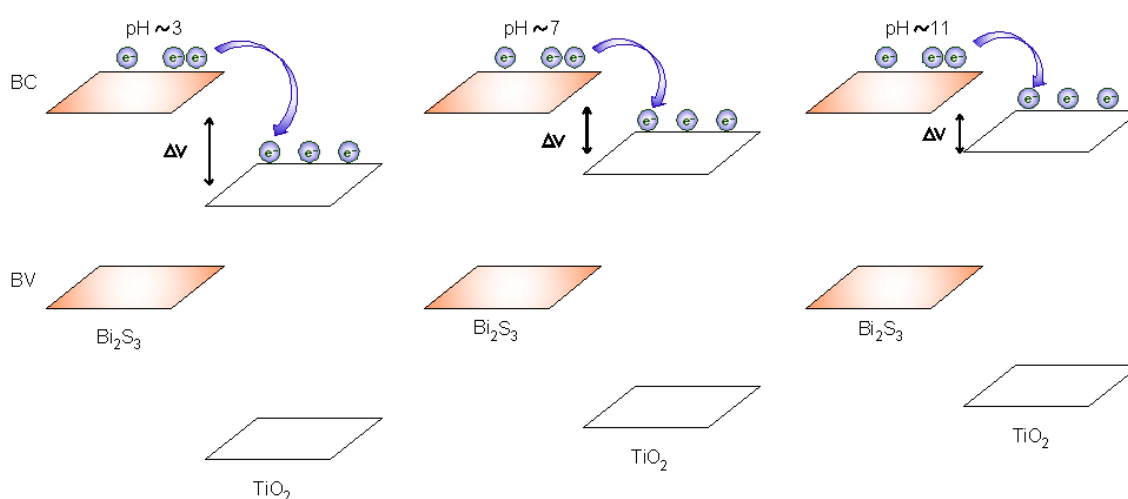


Figure 5.28 : Effet du pH sur la BC et BV de Bi₂S₃ et TiO₂.

5.5. Cinétique de dégradation photocatalytique

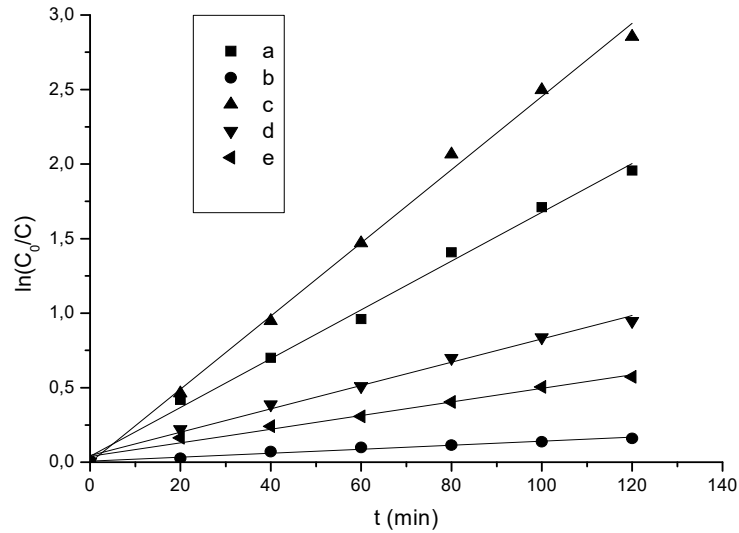
A partir des résultats de l'analyse cinétique de dégradation des solutions des colorants (R6G - BM) et du produit pharmaceutique (KP), une relation linéaire est observée en utilisant l'expression de vitesse du pseudopremier ordre, qui est dans sa formule linéaire est donnée par :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K_{app} \cdot t \quad (5.23)$$

Les ajustements linéaires de données entre $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ et le temps d'irradiation t représentés par les Figures 5.29 - 5.35 confirment l'applicabilité de ce modèle en terme de valeur de coefficient de corrélation (R^2) qui a été supérieur à 0,97

comme cela est démontré dans les Tableaux 5.17 - 5.20. Cela indique que le modèle proposé est en bon accord avec les données expérimentales.

(A)



(B)

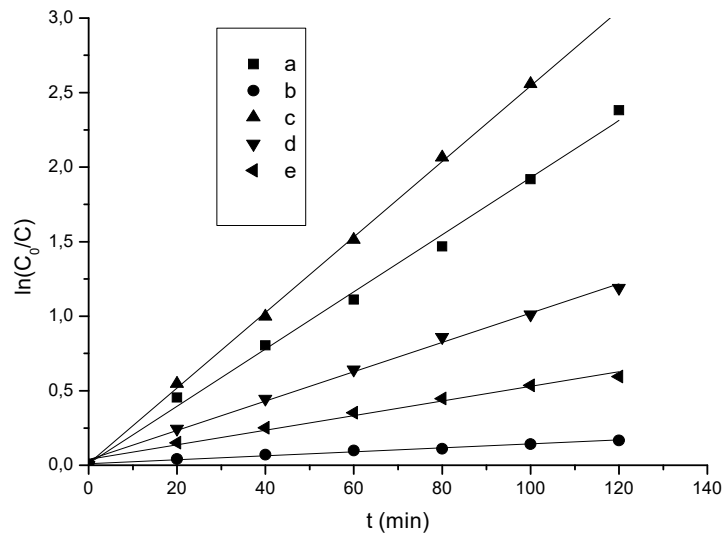


Figure 5.29 : Cinétique de dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.

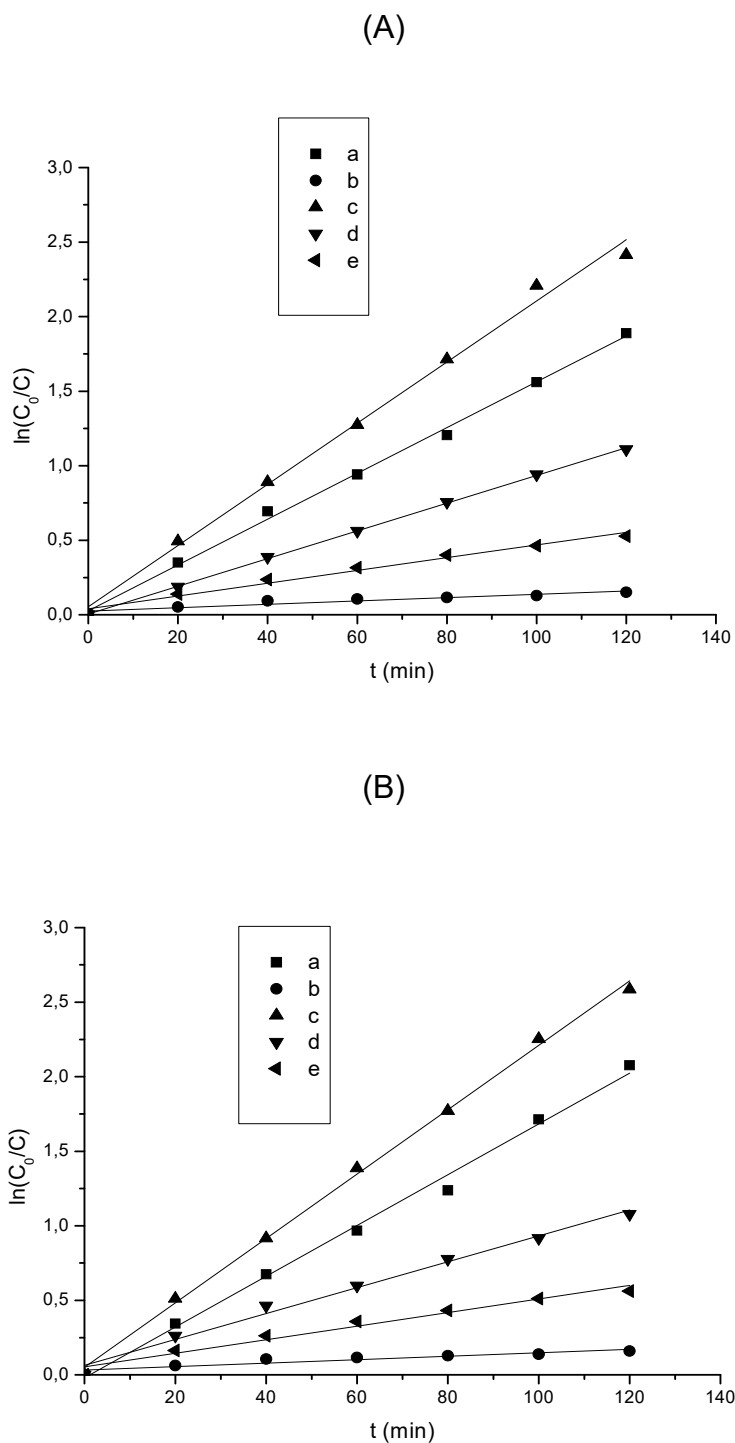


Figure 5.30 : Cinétique de dégradation photocatalytique des colorants (30 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) Mont – TiO_2 , (b) Mont – Bi_2S_3 , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.

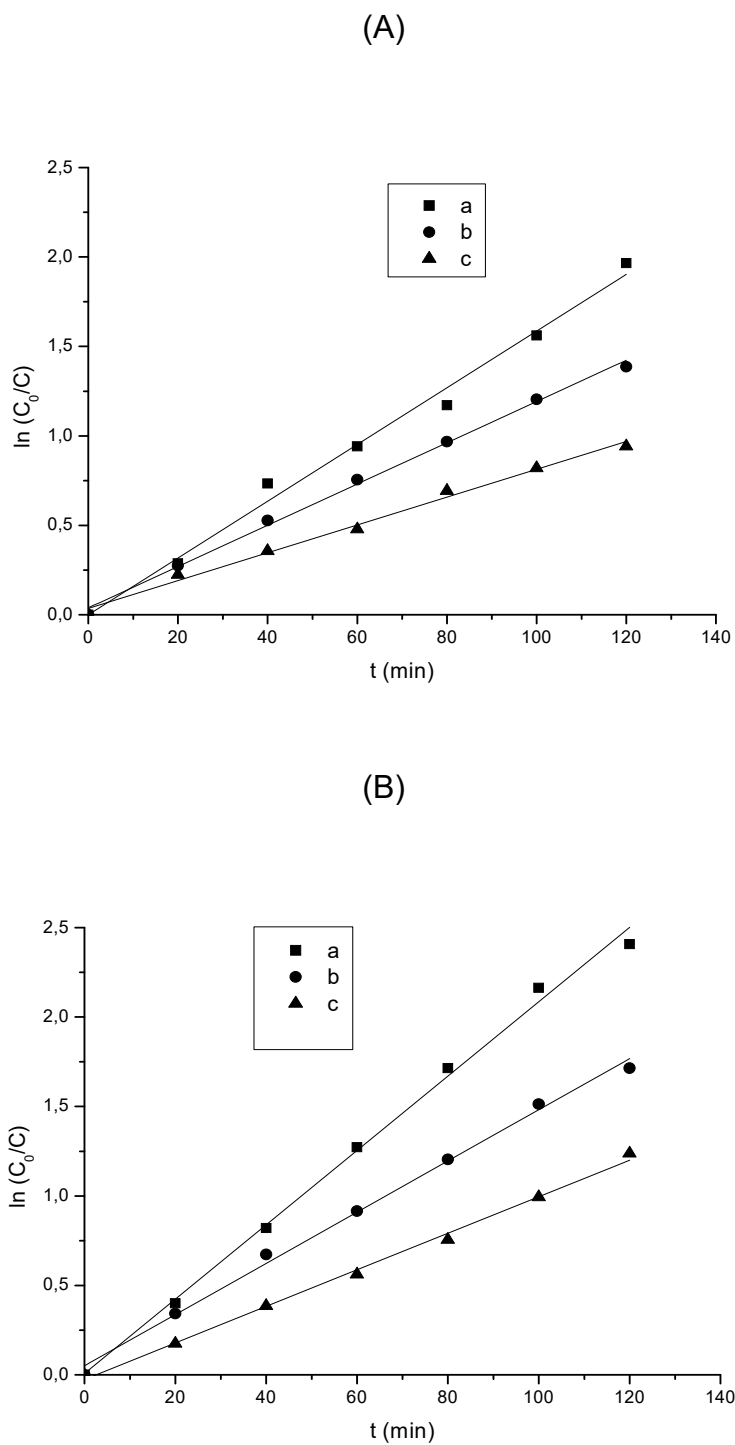


Figure 5.31 : Cinétique de dégradation photocatalytique des colorants (10 mgL⁻¹) par le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) à différents concentrations : (A) rhodamine 6G , (B) bleu de méthylène , (a) 1,50 gL⁻¹, (b) 1 gL⁻¹, (c) 0,50 gL⁻¹.

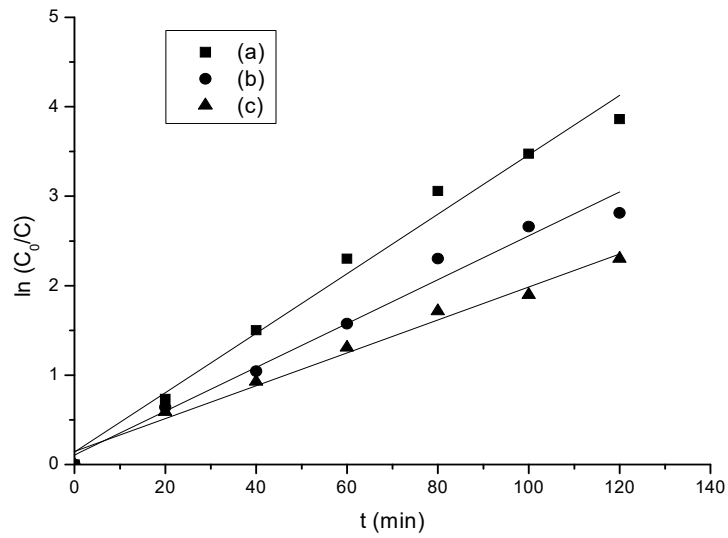


Figure 5.32 : Cinétique de dégradation photocatalytique du Kétoprofène (15 mgL^{-1}) par les différents nanocomposites ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(50/50)$, (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(25/75)$.

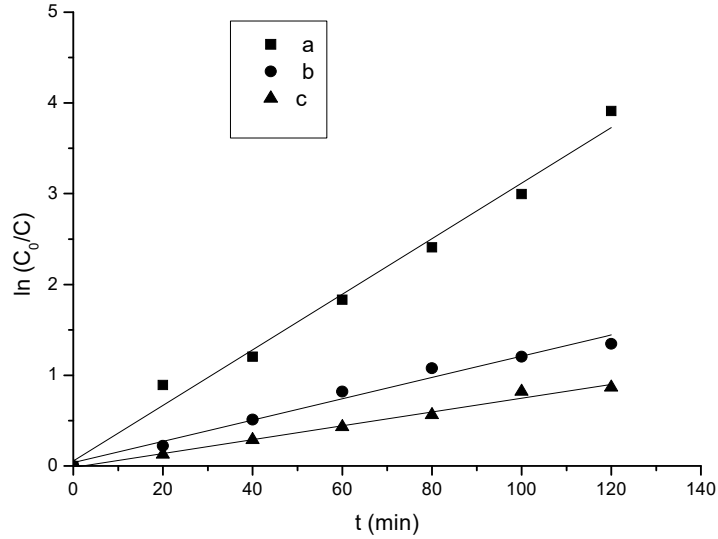


Figure 5.33: Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH: (a) pH= 11, (b) pH= 5,11 et (c) pH= 3.

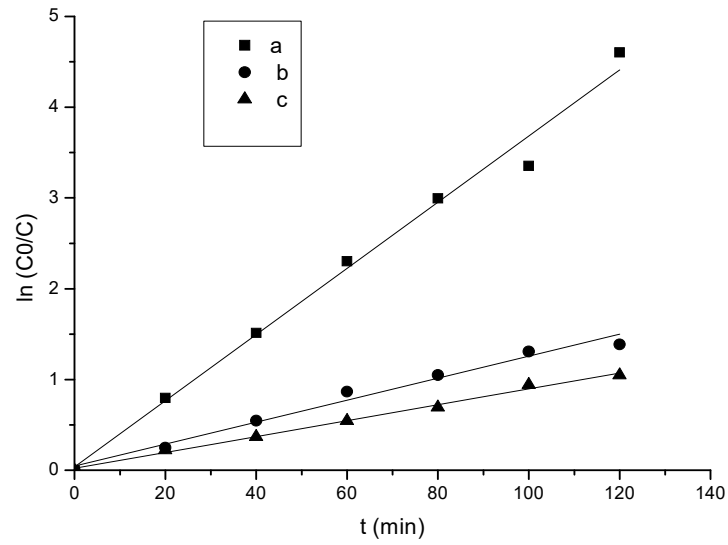


Figure 5.34 : Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (10 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH: (a) pH= 11, (b) pH= 4,50 et (c) pH= 3.

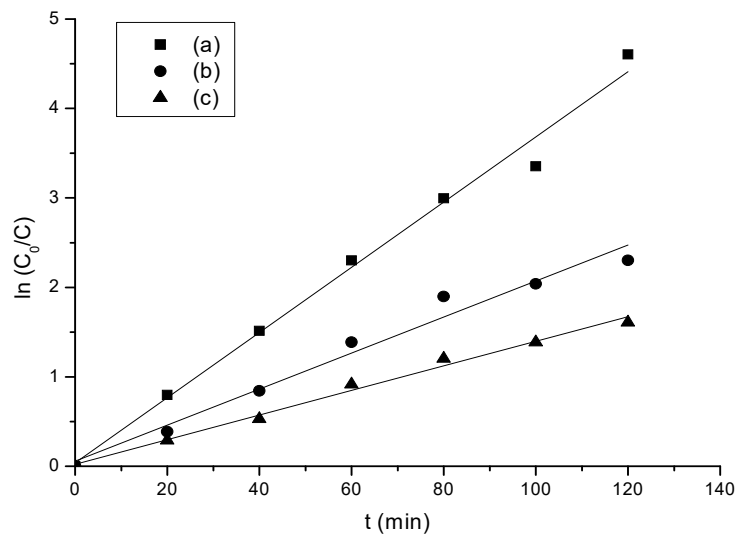


Figure 5.35 : Cinétique de dégradation photocatalytique du Kétoprofène (15 mgL^{-1}) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ ($0,50 \text{ gL}^{-1}$) à différents pH : (a) pH= 11, (b) pH= 7 et (c) pH= 3.

Les valeurs de k_{rapp} et R^2 résultantes de la cinétique sont regroupées dans les tableaux suivant.

Tableau 5.13 : Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant.

nanocomposite	$k_{rapp} (\text{min}^{-1})$			
	10 mgL ⁻¹		30 mgL ⁻¹	
	R6G	BM	R6G	BM
Mont – TiO ₂	0,0164	0,0192	0,0154	0,0017
Mont – Bi ₂ S ₃	0,0013	0,0013	0,0011	0,0012
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	0,0246	0,0253	0,0205	0,0216
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	0,0078	0,0098	0,0093	0,0087
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	0,0046	0,0049	0,0043	0,0046

Tableau 5.14 : Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25).

Concentration en nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)(gL ⁻¹)	$k_{rapp} (\text{min}^{-1})$	
	Rh6G	BM
1,50	0,0159	0,0208
1	0,0115	0,0143
0,50	0,0078	0,0102

Tableau 5.15 : Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, pour le produit pharmaceutique par les différents nanocomposites.

nanocomposite	$k_{rapp} (\text{min}^{-1})$
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	0,035
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	0,026
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	0,020

Tableau 5.16 : Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25).

pH	$k_{rapp} (\text{min}^{-1})$		
	R6G	BM	KP
11	0,0306	0,0364	0,037
7	-	-	0,021
5,11	0,0117	-	-
4,50	-	0,0121	-
3	0,0076	0,0088	0,014

Tableau 5.17 : Valeurs de R^2 des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant.

nanocomposite	R^2			
	10 mgL ⁻¹		30 mgL ⁻¹	
	R6G	BM	R6G	BM
Mont – TiO ₂	0,9951	0,9957	0,9975	0,9948
Mont – Bi ₂ S ₃	0,9786	0,9848	0,8993	0,8713
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	0,9966	0,9995	0,9946	0,9981
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	0,9919	0,9962	0,9996	0,9898
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	0,9862	0,9865	0,9820	0,9735

Tableau 5.18 : Valeurs de R^2 des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25).

Concentration en nanocomposite Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25) (gL ⁻¹)	R^2	
	Rh6G	BM
1,50	0,9912	0,9963
1	0,9971	0,9960
0,50	0,9926	0,9965

Tableau 5.19 : Valeurs de R^2 des essais de la cinétique du modèle L-H, pour le produit pharmaceutique par les différents nanocomposites.

nanocomposite	R^2
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	0,982
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	0,977
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	0,975

Tableau 5.20 : Valeurs de R^2 des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25).

pH	R^2		
	R6G	BM	KP
11	0,9887	0,9895	0,989
7	-	-	0,975
5,11	0,9807	-	-
4,50	-	0,9823	-
3	0,9878	0,9948	0,991

5.6. Etude de la photodégradation du Kétoprofène par CLHP

Les chromatogrammes CLHP enregistrés lors de la photodégradation du KP avec le photocatalyseur sélectionné Mont-TiO₂/Bi₂S₃ (75/25) sous rayonnement proche UV-Vis pendant 120 min sont regroupés dans la Figure 5.36.

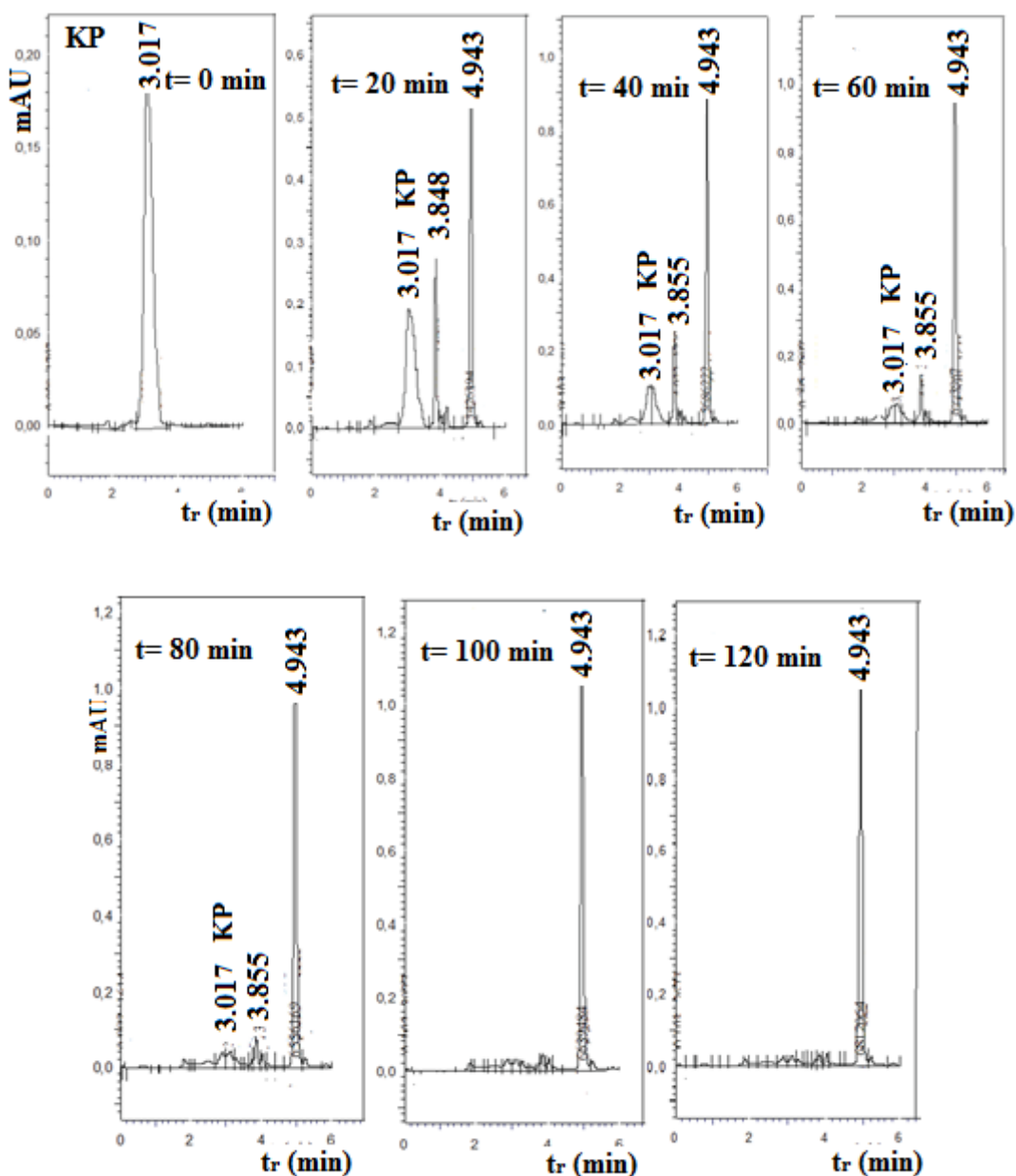


Figure 5.36 : Chromatogrammes CLHP des principaux produits de dégradation aromatiques du Kétoprofène formés au cours de la photocatalyse hétérogène sur Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) sous rayonnement proche UV-Vis.

Avant le début de l'irradiation du KP, l'élution de la solution montre la présence d'un pic important attribué au KP à 3,017 min. Après 20 min d'irradiation du KP sous rayonnement proche UV-Vis par Mont-TiO₂/Bi₂S₃ (75/25) comme photocatalyseur, l'intensité du pic du KP diminue progressivement avec apparition simultanée de 2 pics, l'un élué entre 3,848 et 3,855 min et l'autre à 4,943 min. La poursuite de la photodégradation du KP dans les mêmes conditions et son suivi par CLHP montre la disparition totale du KP après 80 min et de l'intermédiaire élué à 3,855 min ainsi que l'évolution et la persistance du pic apparue à 4,943 min.

Le profil chromatographique du KP, de l'intermédiaire et du produit formé sous rayonnement proche UV-Vis par Mont-TiO₂/Bi₂S₃ (75/25) comme photocatalyseur est résumé sur la Figure 5.37.

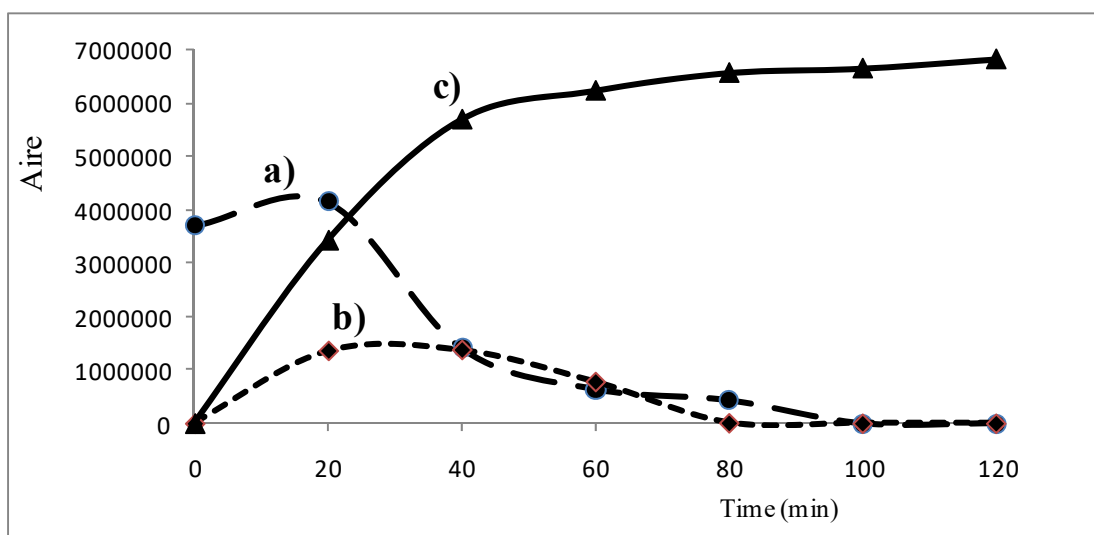


Figure 5.37 : Evolution des principaux produits de dégradation aromatique du Kétoprofène formés lors de la photocatalyse hétérogène par Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) : (a) Kétoprofène (tr = 3,017 min), (b) intermédiaire (tr = 3,848 min - tr = 3,855 min) et (c) produit de dégradation (tr = 4,943 min).

5.7. Analyse des intermédiaires du Kétoprofène par CLHP-SM

Les chromatogrammes enregistrés lors de la photodégradation du KP sous irradiation proche UV-Vis avec les différents photocatalyseurs fournissent le même profil chromatographique et les mêmes produits de dégradations comme il est montré sur les chromatogrammes de la Figure 5.38.

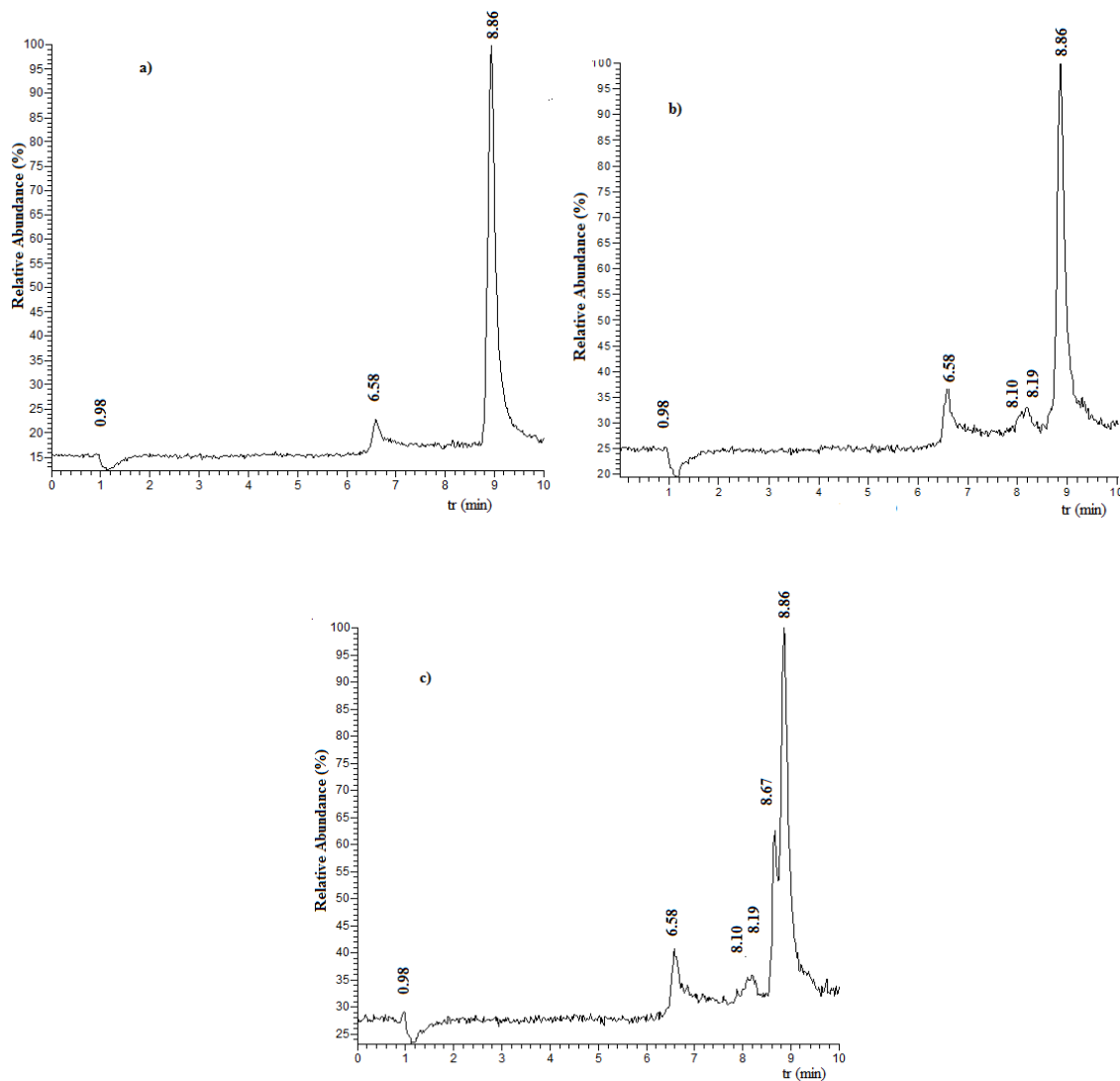


Figure 5.38 : Chromatogrammes CLHP-SM des principaux photo-sous-produits de dégradation aromatique du Kétoprofène formés au cours de la photocatalyse hétérogène par les différents photocatalyseurs sous rayonnement proche UV-Vis.

L'analyse de chaque spectre de masse obtenu en mode d'ionisation électrospray positif ESI (+) et en mode d'ionisation électrospray négatif ESI (-) correspondant à l'intermédiaire élué lors de la photodégradation et en comparaison à ceux proposés dans la bibliographie en plus des informations fournies par la littérature de la spectroscopie de masse [214-216, 217-226] a permis d'identifier les produits de dégradation du KP observés lors d'une photocatalyse hétérogène sous un rayonnement proche UV-Vis sur Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ énumérés dans le Tableau 5.21.

Tableau 5.21 : Photo-sous-produits de dégradation du Kétoprofène observés lors d'une photocatalyse hétérogène sous un rayonnement proche UV-Vis par Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25), tel qu'il est identifié par CLHP-SM.

Composé	[M-H] ⁻ m/z	Formule moléculaire	Nomenclature	t _R /min	Référence
(1)	[M-2H] ⁻ 314,09	C ₂₂ H ₂₀ O ₂ 316	(3- (1-hydroxy-1- phénylpropan-2-yl) phényl) (phényl) méthanone	0,98	proposé
(2)	[M+H] ⁺ 211,14	C ₁₅ H ₁₄ O 210	3-éthylbenzophénone	6,60	[214-216]
(3)	[M-H] ⁻ 241,09 [M+H] ⁺ 243,10	C ₁₅ H ₁₄ O ₃ 242	3- (1-hydroperoxyéthyl) benzophénone	8,17	[215, 217- 222, 225, 226]
(4)	[M-H] ⁻ 227,11 [M+H] ⁺ 229,11	C ₁₅ H ₁₆ O ₂ 228	1- (3- (hydroxy-phényl- méthyl) –phenyl) éthanol	8,67	proposé
(5)	[M-H] ⁻ 225,09 [M] ⁺ 226,09	C ₁₅ H ₁₄ O ₂ 226	3- (1-hydroxyéthyl) benzophénone	8,84	[215, 217- 226]

5.8. Mécanisme de photodégradation du kétoprofène

Grace aux résultats obtenus concernant les photo-sous-produits identifiés et les informations recueillies dans la bibliographie [214-228], la Figure 5.39 résume le mécanisme réactionnel proposé pour la photodégradation du KP par Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) sous irradiation proche UV-Vis. La première étape de la photodégradation du KP est une réaction de décarboxylation entraînant la formation de 3-éthylbenzophénone **(2)** [214-216]. En réalité, la décarboxylation sera plus importante est plus rapide pour un pH > 5 sachant que le pKa du KP est de 4,7 [229], et le KP existe principalement sous sa forme anionique.

Cependant, les photo-sous-produits observés et proposés sont formés et réagissent à leur tour avec les radicaux hydroxyles (principales espèces oxydantes) et de moindres importances avec d'autres espèces oxygénées réactives comme $O_2^{\bullet-}$ et même avec O_2 . C'est ainsi que l'hydroxylation de **(2)** et / ou **(2[•])** conduit à la 3-(1-hydroxyéthyl) benzophénone **(5)** qui, après une hydroxylation supplémentaire, produit soit 1-[3- (hydroxy-phényl-méthyl)-phényl]-éthanol **(4)** ou 3- (1-hydroperoxyéthyl) benzophénone **(3)**. Ce dernier photo-sous-produit **(3)** pourrait également provenir de la réaction de **(2)** ou **(2[•])** avec $O_2^{\bullet-}$ ou même avec O_2 . Les radicaux produits pourraient également subir une terminaison de chaîne bimoléculaire, ce qui expliquerait la formation de (3-(1-hydroxy-1-phénylpropan-2-yl) phényl) (phényl) méthanone **(1)**.

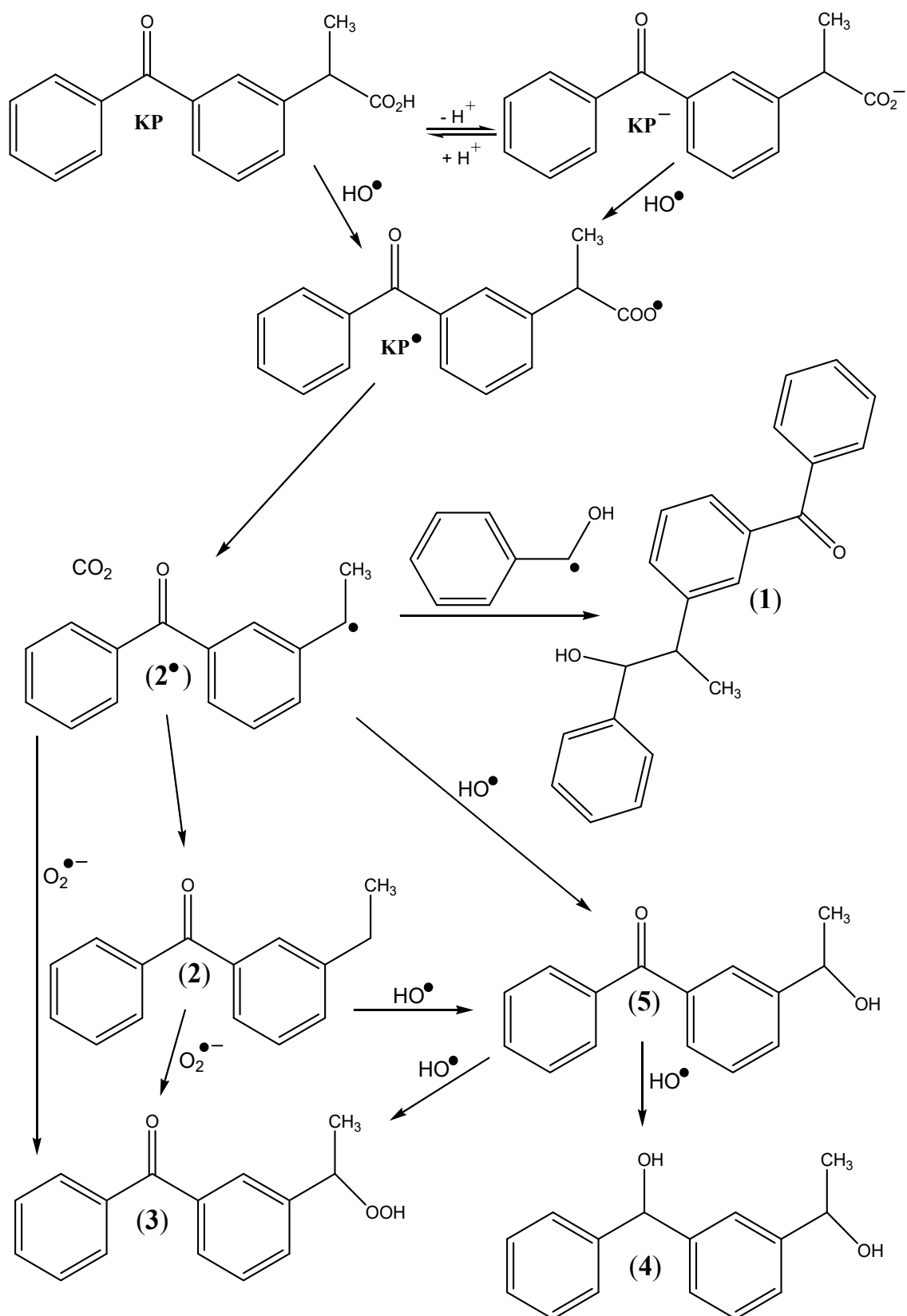


Figure 5.39 : Mécanisme de réaction proposé pour la dégradation photocatalytique du kétoprofène par Mont – TiO₂/Bi₂S₃(75/25) sous rayonnement proche UV-Vis.

5.9. Carbone organique total et étendue de la minéralisation du kétoprofène

Les performances des procédés d'oxydation avancées et en particulier la photocatalyse sont préférés pour leurs capacités à transformer le polluant en CO₂ et H₂O et par conséquent conduire à une minéralisation complète de la matière organique.

Le temps de la minéralisation du polluant récalcitrant est plus long et atteint les 8 heures comme dans le cas de l'utilisation de l'electro-Fenton pour la minéralisation de la rhodamine 6G.

Cependant, la minéralisation du KP avec des photocatalyseurs préparés ont pour but de connaître l'influence du taux d'insertion du semi-conducteur Bi₂S₃ dans le photocatalyseur à base de Mont-TiO₂.

La minéralisation du KP avec les photocatalyseurs sous irradiation proche UV-Vis atteint un taux de minéralisation optimum à partir de Mont-TiO₂/Bi₂S₃ (50/50) et les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 5.22.

Le KP est transformé en différents intermédiaires et produits présentés dans le Tableau 5.21 et la Figure 5.39 mais, évidemment, certains d'entre eux sont hautement persistants. Cela implique qu'il est nécessaire de prendre en compte les congénères du KP, ou les polluants en général, et pas seulement le composé parent en ce qui concerne la régulation de leurs niveaux dans l'environnement.

Tableau 5.22 : Carbone total et carbone organique total déterminé pour le KP et après 120 min de photocatalyse hétérogène sous rayonnement proche UV-Vis par différents nanocomposites.

	carbone total (mg·L⁻¹)	carbone organique total (mg·L⁻¹)
KP	11,90	11,80
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (75/25)	10,67	10,57
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (50/50)	10,09	9,85
Mont – TiO ₂ /Bi ₂ S ₃ (25/75)	10,08	9,93

CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal l'amélioration de l'activité photocatalytique du photocatalyseur Mont – TiO_2 en le combinant à un matériau semi-conducteur à bande interdite réduite (Bi_2S_3 , $E_g = 1,33 \text{ eV}$) et l'application de ce photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique de deux colorants (rhodamine 6G, bleu de méthylène) et d'un produit pharmaceutique (kétoprofène).

Pour cela on a synthétisé des matériaux à partir d'une bentonite brute de Maghnia, qui a été modifiée avec succès par un simple procédé d'imprégnation de deux semi-conducteurs (TiO_2 et Bi_2S_3) avec différents rapports.

Une intercalation réussite de TiO_2 et Bi_2S_3 dans la montmorillonite a été observée, par les différentes techniques, telle que : DRX, FX et IRTF, et le diagramme d'énergie correspondant pour l'hétérojonction $\text{TiO}_2 / \text{Bi}_2\text{S}_3$ a été proposé.

Les diffractogrammes de la bentonite et Mont – Na confirment réellement une bonne purification avec:

- Une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés.
- Une intensification de certaines raies localisées à $2\theta = (14,231 ; 28,2385 ; 24,456 \text{ et } 73,758)^\circ$.

L'analyse par FX, montre que la purification de la bentonite brute conduit à la diminution du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Cela indique, l'élimination de quartz.

La montmorillonite sodique a une distance basale inférieure et une surface spécifique supérieure à celle de la bentonite brute.

Le nanocomposite Mont – TiO_2 possède une distance basale et une surface spécifique supérieure à celle de la montmorillonite sodique.

L'analyse des spectres IRTF montre globalement la présence des bandes caractéristiques de la montmorillonite et l'apparition de deux pics supplémentaire à environ 916 cm^{-1} et 2359 cm^{-1} dans les catalyseurs indiquant la formation de TiO_2 et Bi_2S_3 respectivement.

Les tests d'adsorption et de photolyse des colorants ont montré des taux d'élimination assez faibles, ce qui nécessite le recours à un photocatalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements lumineux, afin d'activer la vitesse de dégradation.

Les polluants choisis ont été dégradé avec succès par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$ sous l'irradiation proche UV-vis.

L'influence des paramètres tels que, la concentration du polluant, la concentration du nanocomposite et le pH de la solution sur la dégradation photocatalytique a été étudiée.

L'analyse des résultats expérimentaux des tests photocatalytiques des colorants a été contrôlée par UV-vis et le produit pharmaceutique a été contrôlé par CLHP, suivi par une cinétique de pseudo-premier ordre selon le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H).

La photodégradation des polluants était plus élevée et plus rapide au pH basique, et plus faible et plus lente au pH acide.

Une disparition complète du kétoprofène a été observée après 120 min d'irradiation ($t_{1/2}$ environ 17 min) à pH 11, alors que seulement 80% du kétoprofène a disparu, même après deux heures d'irradiation, ($t_{1/2}$ environ 44 min) à pH 3. Probablement l'existence du kétoprofène sous sa forme anionique facilite sa photodégradation (pK_a (KP) environ 4,7). Les produits de la photodégradation sont plutôt réfractaires. Ainsi, bien que le KP disparaisse, l'étendue de la minéralisation est faible.

Certains photo-sous-produits du kétoprofène ont été identifiés, et le mécanisme de réaction correspondant a été proposé.

L'analyse par CLHP/SM montre que La photodégradation du kétoprofène par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3(75/25)$, sous irradiation proche UV-Vis engendre des photo-sous-produits à savoir : (3- (1-hydroxy-1-phénylpropan-2-yl) phényl) (phényl) méthanone, 3-éthylbenzophénone, 3- (1-hydroperoxyéthyl) benzophénone, 1- (3- (hydroxy-phényl-méthyl) –phenyl) éthanol, 3 - (1-hydroxyéthyl) benzophénone.

La formation de ces derniers applique deux réactions successives : la décarboxylation et l'hydroxylation par les radicaux hydroxyles et par d'autres espèces oxygénées réactives.

Cependant, les produits de photodégradation sont plutôt réfractaires et l'étendue observée de la minéralisation est faible.

L'intercalation de TiO_2 et Bi_2S_3 dans la montmorillonite a été prouvée comme une stratégie appropriée pour préparer des nanocomposites supportés bon marché et efficaces pour la réduction des polluants organiques de la solution aqueuse en utilisant la lumière proche UV-Vis.

Enfin, l'étude réalisée à permis de démontrer qu'il est possible d'améliorer le photocatalyseur Mont – TiO_2 par hétérojonction avec le Bi_2S_3 à une concentration optimale.

Perspectives :

Ce procédé et son développement dans le traitement des eaux a un avenir prometteur, vu l'accroissement des industries, la diversité et la complexité de ces rejets, pour cela on propose les perspectives suivantes :

- ⇒ Il serait conjointement souhaitable de déterminer la toxicité des photoproduits isolés ou dans le cas échéant de suivre la toxicité du mélange réactionnel en fonction du temps.
- ⇒ Utiliser ces photocatalyseurs à la photodégradation des polluants organiques en mélange.
- ⇒ Utilisant des pesticides et herbicides comme polluants.
- ⇒ Utiliser ces nanocomposites dans la production d'hydrogène.

⇒ Utiliser l'irradiation solaire qui est une source inépuisable pour activer les photocatalyseurs à la place des irradiations artificielles, rend cette technologie une alternative propre et s'inscrit dans une perspective de développement durable.

REFERENCES

1. Galindo, C., Jacques, P. et Kalt, A., "Photooxidation of the phenyl azonaphthol AO2O on TiO₂: kinetic and mechanistic investigations", *Chemosphere*, V. 45, (2001), 997-1005.
2. Khalfaoui, N., "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 Saad Dahlab, Blida, (2015).
3. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W. et Bahnemann, D. W., "Environmental application of semiconductor photocatalysis", *Chemical Reviews*, V. 95, (1995), 69-96.
4. Pan, G. T., Huang, C. M., Chen, L. C. et Shiu, W. T., "Immobilization of TiO₂ onto nonwoven fiber textile by silica sol: photocatalytic activity and durability studies", *Journal of Environmental Engineering and Management*, V. 16, (2006), 413-420.
5. Kumar, J. et Bansal, A., "Dual effect of photocatalysis and adsorption in degradation of azorubine dye using nanosized TiO₂ and activated carbon immobilized with different techniques", *International journal of Chemical Tech Research*, V. 2, (2010), 1537-1543.
6. Ping-Feng, F., Zhuo, Z., Peng, P. et Xue-gang, D., "Photodegradation of methylene blue in a batch fixed bed photoreactor using carbon fibers supported TiO₂ photocatalyst", *The Chinese Journal of Process Engineering*, V. 8, (2008), 65-71.
7. Chmielarz, L., Gil, B., Kustrowski, P., Piwowarska, Z., Dudek, B. et Michalik, M., "Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars synthesis and characterization", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 182, (2009), 1094-1104.
8. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L. et David, B., "Preparation of TiO₂-Pillared montmorillonite as photocatalyst part II, "Photodegradation of a textile azo dye", *Applied Clay Science*, V. 44, (2009a), 201-205.
9. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L. et David, B., "Preparation of TiO₂-Pillared montmorillonite as photocatalyst part I. Microwave calcination, characterization and adsorption of a textile azo dye", *Applied Clay Science*, V. 44, (2009b), 201-205.
10. Kun, R., Mogyorosi, K. et Décan, I., "Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO₂/montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, V. 32, (2006), 99-110.

11. Mogyrosi, K., Farkas, A. et Dékany, I., "TiO₂-based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay", *Environmental Science & Technology*, V. 36, (2002), 3618-3624.
12. Shirini, F., Mamaghani, M. et Atghia, S. V., "A mild and efficient method for the chemoselective trimethylsilylation of alcohols and phenols and deprotection of silyl ethers using sulfonic acid-functionalized ordered nanoporous Na⁺-montmorillonite", *Applied Clay Science*, V. 58, (2012), 58, 67-72.
13. Kaur, S. et Singh, V., "Visible light induced sonophotocatalytic degradation of reactive red dye 198 using dye sensitized", *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 19, (2007), 531-537.
14. Reddy, K. M., Baruwati, B., Jayalakshmi, M., Rao, M. M. et Manorama, S. V., "S-, N- and C-doped titanium dioxide nanoparticles: synthesis, characterization and redox charge transfer study", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 5, (2006), 689-693.
15. Yanagida, S., Senadeera, G. K. R., Nakamura, K., Kitamura, T. et Wada, Y., "polythiophene-sensitized TiO₂ solar cells", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 166, (2004), 75-80.
16. Witte, K. D., Busuioc, A. M., Meynen, V., Mertens, M., Bilba, N., Tendeloo, G. V., Cool, P. et Vansant, E., F., "Influence of the synthesis parameters of TiO₂-SBA-15 materials on the adsorption and photodegradation of rhodamine -6G", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 110, (2008), 100-110.
17. Chen, Z. et Cao, M., "Synthesis, characterization, and hydrophobic properties of Bi₂S₃ hierarchical nanostructures", *Materials Research Bulletin*, V. 46, (2011), 555 - 562.
18. Panmanda, R.P., Kawadea, U.V., Kulkarnia, M.V., Aptea, S.K., Kalea, B.B. et Gosavib, S.W., "Synthesis and characterization of Bi₂S₃ nanocrystals in glass matrix", *Materials Science and Engineering B*, V. 168, (2010), 161-163.
19. Huaqiang, S., Xiaodong, Z., Fu, X., Debao, W. et Zhengshui, H., "Preparation of CdS nanowires and Bi₂S₃ nanorods by extraction-solvothermal method", *Materials Letters*, V. 60, (2006), 1793 - 1795.
20. Tang, C., Wang, C., Su, F., Zang, C., Yang, Y., Zong, Z. et Zhang, Y., "Controlled synthesis of urchin-like Bi₂S₃ via hydrothermal method", *Solid State Sciences*, V. 12, (2010), 1352 - 1356.
21. Huang, X., Yang, Y., Dou, X., Zhu, Y. et Li, G., "In situ synthesis of Bi/Bi₂S₃ heteronanowires with nonlinear electrical transport", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 461, (2008), 427 - 431.
22. Zhang, J., Zhang, W. et Yang, Z., "A Chemical Lithography Route to Bi₂S₃ Nanotubes", *Applied Surface Science*, V. 257, (2011), 6239 - 6242.

23. Yang, X., Xiang, W., Zhao, H., Zhang, X., X., Liang, X., Dai, S. et Chen, F., "Third-order nonlinear optical properties of Bi₂S₃ nanocrystals doped in sodium borosilicate glass studied using Z-scan technique", *Materials Research Bulletin*, V. 46 , (2011), 335 - 360.
24. Boeglin, J.C., " L'eau et l'industrie ", *Techniques de l'ingénieur*, G1100, 1-5.
25. Talidi, A., " Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ", Thèse de doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, (2006).
26. Harlekas, F., " Couplage des procédés membranaires aux technique physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile", Thèse de doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech, (2008).
27. Scheytt, T., Mersmann, P., Lindstädt, R. et Heberer, T., "Determination of sorption coefficients of pharmaceutically active substances carbamazepine, diclofenac, and ibuprofen, in sandy sediments", *Chemosphere*, V. 60, (2005), 245 - 253.
28. Joss, A., Keller, E., Alder, A., Göbel C., Ardell, A.M.C., Ternes, S.T. et Siegrist, H., "Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment", *Water Research*, V. 39, (2005), 3139 - 3152.
29. Bernhard, M., Müller, J. et Knepper, T. P., "Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater: comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment", *Water Research*, V. 40, (2006), 3419 - 3428.
30. Wever, H., Weiss, S., Reemtsma, T., Vereecken, J., Müller, J., Knepper, T., Rördend, O., Gonzalez, S., Barceloe, D. et Hernando, M.D., "Comparison of sulfonated and other micropollutants removal in membrane bioreactor and conventional wastewater treatment", *Water Research*, V. 41, (2007), 935 - 945.
31. Hignite, C. et Aznaroff, D.L., "Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent", *Life Sciences*, V. 20, (1977), 337 - 341.
32. Ternes, T. A., "Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers", *Water Research*, V. 32, (1998), 3245 - 3260.
33. Stumpf, M., Ternes, T. A., Wilken, R.D., Vianna Rodrigues, S. et Baumann, W., "Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil," *Science of The Total Environment*, V. 225, (1999), 135 - 141.
34. Ternes, T., Bonerz, M. et Schmidt, T., "Determination of neutral pharmaceuticals in wastewater and rivers by liquid chromatography-

- electrospray tandem mass spectrometry”, *Journal of Chromatography*, V. 938, (2001), 175 - 185.
35. Doll, T. E. et Frimmel, F.H., “Fate of pharmaceuticals–photodegradation by simulated solar UV-light”, *Chemosphere*, V. 52, (2003), 1757 - 1769.
36. Heberer, T., “Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data”, *Toxicology Letters*, V. 131, (2002), 5 - 17.
37. Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J-P. et Coquery, M., “Occurrence of betablockers in effluents of waste water treatment plants from the Lyon area (France) and risk assessment for the downstream rivers”, *Talanta*, V. 70, (2006), 739 - 744.
38. Zawlotzki Guivarch, E., “Traitement des polluants organiques en milieu 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).
39. Gebreslassie, T. W., Pattabi, M. et Pattabi, R. M., “Review on the photocatalytic degradation of dyes and antibacterial activities of pure and doped-ZnO”, *International Journal of Science and Research*, V. 4, (2015), 2252-2264.
40. Barka, N., “L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté”, Thèse de doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc, (2008).
41. Hammami, S., “Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels”, Thèse de doctorat, Université Tunis El Manar, et de l'Université Paris-Est, (2008).
42. Han, F., Kambala, V., Srinivasan, M., Rajarathnam, D. et Naidu, R., “Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in waste water treatment: A review”, *Applied Catalysis A: General*, V. 359, (2009), 25 - 40.
43. Akpan, U.G. et Hameed, B.H., “Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂ based photocatalysts: A review”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, (2009), 520 - 529.
44. Hoang, L. V., “Comparaison des rendements énergétiques de dégradation de trois composés organiques par plusieurs procédés d'oxydation avancés en milieu aqueux”, Thèse de doctorat, Université de Poitiers, (2009).
45. Moafi, H. F., Shojaie, A. F. et Zanjanchi, M. A., “Titania and titania nanocomposites on cellulosic fibers: Synthesis, characterization and comparative study of photocatalytic activity”, *Chemical Engineering Journal*, V. 166, (2011), 413 - 419.

46. Yu, C., Cai, D., Yang, K., Yu, J. C., Zhou, Y. et Fan, C., "Sol-gel derived S,I-codoped mesoporous TiO₂ photocatalyst with high visible-light photocatalytic activity", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V. 71, (2010), 1337 - 1343.
47. Ahandani, Z. P. et Yangjeh, A.H., "Fast, green and template-free method for preparation of Zn_{1-x}Cd_xS nanoparticles using microwave irradiation and their photocatalytic activities", *Physica E*, V. 43, (2010), 216 - 223.
48. Xiao, Q., Zhang, J., Xiao, C. et Tan, X., "Photocatalytic degradation of methylene blue over Co₃O₄/Bi₂WO₆ composite under visible light irradiation", *Catalysis Communications*, V. 9, (2008), 1247 - 1253.
49. Qamar, M., Gondal, M.A. et Yamani, Z.H., "Removal of Rhodamine 6G induced by laser and catalyzed by Pt/WO₃ nanocomposite", *Catalysis Communications*, V. 11, (2010), 768 - 772.
50. Nagaraja, R., Kottam, N., Girija, C.R. et Nagabhushana, B.M., "Photocatalytic degradation of Rhodamine B dye under UV/solar light using ZnO nanopowder synthesized by solution combustion route", *Powder Technology*, V. 215-216, (2012), 91 - 97.
51. Wang, Z., Chen, C., Wu, F., Zou, B., Zhao, M., Wang, J. et Feng, C., "Photodegradation of Rhodamine B under visible light by bimetal codoped TiO₂ nanocrystals", *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, (2009), 615 - 620.
52. Sajjad, A.K.L., Shamaila, S., Tian, B., Chen, F. et Zhang, J., "Comparative studies of operational parameters of degradation of azo dyes in visible light by highly efficient WO_x/TiO₂ photocatalyst", *Journal of Hazardous Materials*, V.177, (2010), 781 - 791.
53. Zu, S., Wang, Z., Liu, B., Fan, X. et Qian, G., "Synthesis of nano-Cd_xZn_{1-x}S by precipitate-hydrothermal method and its photocatalytic activities", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 476, (2009), 689 - 692.
54. El-Kemary, M. et El-Shamy, H., "Fluorescence modulation and photodegradation characteristics of safranin O dye in the presence of ZnS nanoparticles", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 205, (2009), 151 - 155.
55. Halling-sorensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P.F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H.C. et Jorgensen. S.E., "Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment", *Chemosphere*, V. 36, (1998), 357 - 393.
56. Zuccato, E., Castiglioni, S. et Fanelli, R., "Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment", *Journal of Hazardous Materials*, V. 122, (2005), 205 - 209.

57. Klavarioti, M., Mantzavinos, D., et Kassinos, D., "pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes", *Environment International*, V. 35, (2009), 402 - 417.
58. Fent Weston, K. et Caminada, D., "Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquatic Toxicology*, V. 76, (2006), 122 - 159.
59. Barnes, K.K., Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Zaugg, S.D., Meyer, M.T. et Barber, L.B., "A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States — I) groundwater", *Science of The Total Environment*, V. 402, (2008), 192 – 200.
60. Kezzim, A., "Etude de la photo dégradation de l'Ibuprofène sur de nouveaux oxydes semi-conducteurs", Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2017).
61. Schulte-Oehlmann, U., Markert, B. et Oehlmann, J., "Development of a biotest with *Marisa cornuarietis* (Gastropoda: Prosobranchia) for the assessment of environmental chemicals with sex hormone-mimicking effects", Final report for R&D project 297 65 001/04, Federal Environmental Agency, Berlin, (2001).
62. Fent, K., Weston, A. et Caminada, D., "Ecotoxicology of human pharmaceuticals", *Aquatic Toxicology*, V. 76, (2006), 122 - 159.
63. Carlsson, C., Johansson, A. K., Alvan, G., Bergman, K. et Kuhler, T., "Are pharmaceuticals portent environmental pollutants", *Science of The Total Environment*, V. 364, (2006), 67 - 87.
64. Kim, J., Park, Y. et Choi, K., "Phototoxicity and oxidative stress responses in *Daphnia magna* under exposure to sulfathiazole and environmental level ultraviolet B irradiation", *Aquatic Toxicology*, V. 91, (2009), 87 – 94.
65. Calamari, D. Zuccato, E. Castiglioni, S. Bagnali R. et Fanelli, R., "Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy", *Environmental Science & Technology*, V. 37, (2003), 1241 - 1248.
66. Jones, O.A.H., Voulvoulis, N. et Lester, J.N., "A review Human pharmaceuticals in the aquatic environmen", *Environmental Science & Technology*, V. 22, (2001), 1383 - 1394.
67. Tixier, C. Singer, H. Oellers, S. et Muller, S., "Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters", *Environmental Science & Technology*, V. 37, (2003), 1061 - 1068.
68. Heberer, T., "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data", *Toxicology Letters*, V. 131, (2002), 5 - 17.

69. Zorita, S., Mårtensson, L. et Mathiasson, L., "Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal sewage treatment system in the south of Sweden", *Science of The Total Environment*, V. 407, (2009), 2760 - 2770.
70. Dagnac, T., Bistreau, S., Coton, C., Leroy, C., Fleury, N. et Jeannot, R., "Etude réalisée dans le cadre de la convention Région Centre et BRGM", 17 (2005), 20 - 28.
71. Joss, A., Keller, E., Alder, A.C., Göbel, A., McArdell, C.S., Ternes, T. et Siegrist, H., "phytoextraction seems not feasible at the Phytoremediation of Phenolic Compounds", *Water Research*, V. 39, (2005), 3139 - 3152.
72. Crisp, T.M., Clegg, E.D., Cooper, R.C. et Anderson, D.G., "Special report on environmental endocrine disruption: an effects assessment and analysis", U.S. EPA, EPA/630/R-96/012, (1997).
73. Purdom, C.E., Hardiman, P.A., Bye, V.J., Eno, N.C., Tyler, C.R. et Sumpter, J.P., "Estrogenic effects of effluents from sewage treatment works", *Journal of Chemical Ecology*, V. 8, (1994), 275 - 285.
74. Viguera-Villaseñor, R.M., Moreno-Mendoza, N.A., Reyes-Torres, G. et Molina-Ortiz León, D., "The effect of estrogen on testicular gonocyte maturation", *Reproductive Toxicology*, V. 22, (2006), 513 - 520.
75. Mendes, J.J., "The endocrine disrupters: a major medical challenge", *Food and Chemical Toxicology*, V. 40, (2002), 781 - 788.
76. Kittel, C., "Physique de l'Etat Solide", 5^e édition, Paris, (1983).
77. Huchon, R., "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias), Application à la conception d'un photoréacteur piloté", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, (2006).
78. Bessekhoud, Y., "Propriétés photocatalytiques de TiO₂ nanocristallins dopés par des cations (Li⁺, Na⁺ et K⁺) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO₂", Thèse de doctorat, Université de Metz, (2003).
79. GARBAN, R.V., "Nanocomposites interactifs supportés en tant que photocatalyseurs contemporains et matériaux germicides : concepts et applications", Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, (2011).
80. Kim, C., Choi, M. et Jang, J., "Nitrogen-doped SiO₂/TiO₂ core /shell nanoparticles as highly efficient visible light photocatalyst", *Catalysis Communication*, V. 11, (2010), 378 - 382.
81. Bain, L., Song, M., Zhou, T. et Zhai, X., "Band gap calculation and photocatalytic activity of rare earths doped rutile TiO₂", *Journal of Rare Earths*, V. 27, (2009), 461 - 468.

82. Wan, I., Li, J.F., Feng, J.Y., Sund, W. et Mao, Z.Q., "Anatase TiO₂ films with 2,2 eV band gap prepared by micro-arc oxidation", *Materials Science and Engineering*, V. 139, (2007), 216 - 220.
83. Serrano, E., Rus, G. et Gracia-Martinez, J., "Nanotechnology for sustainable energy", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, V. 13, (2009), 2373 - 2384.
84. Quan, X., Zhao, Q., tan H., Sang, X., Wang, F. et Dai, Y., "Comparative study of lanthanide oxide doped titanium dioxide photocatalysts prepared by coprecipitation and sol-gel process", *Materials Chemistry and Physics*, V. 114, (2009), 90 - 98.
85. Liu, C., Tang, X., Mo, C. et Qiange, Z., "Characterization and activity of visible-light-driven TiO₂ photocatalyst codoped with nitrogen and cerium", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 181, (2008), 913 - 919.
86. Carp, O., Huisman, C.L. et Reller, A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in solid state chemistry*, V. 32, (2004), 33 - 177.
87. Zou, J.J., Chen, C., Lin, C.J., Zhang, Y.P., Han, Y. et Cui, L., "Pt nanoparticles on TiO₂ with novel metal-semiconductor interface as highly efficient photocatalyst", *Materials letters*, V. 59, (2005), 3437 - 2440.
88. Malato, s., Fernandez-ilbanez, p., Maldonado, M.I., Blanco, J. et Gernjak, w., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis : recent overview and trends", *Catalysis Today*, V. 147, (2009), 1 - 59.
89. Iliev, V., Tomova, D., Rakovasky, S., Eliyas, A. et Li, G., "Enhancement of photocatalytic oxidation of oxalic acid by gold modified WO₃/TiO₂ photocatalysts under UV visible light irradiation", *Journal of Molecular Catalysis A : Chemical*, V. 327, (2010), 51 - 57.
90. He, J., Cai, Q.Z., Zhun, D., Luo, Q., Zhang, D.Q., Li, X.W., Zhao, X. et Sun, W., "In-situ preparation of WO₃/TiO₂ composite film with increased photo quantum efficiency on titanium substrate", *Current Applied Physics*, V. 11, (2011), 98 - 100.
91. Shifu, C., Lei, C., Shen, G. et Gengyu, C., "The preparation of coupled SnO₂/TiO₂ photocatalysts by ball milling", *Materials Chemistry and Physics*, V. 98, (2006), 116 - 120.
92. Shifu, C., Wei, Z., Wei, L. et Sujuan, Z., "Preparation, characterization and activity evaluation of p-n junction photocatalyst p-ZnO/n-TiO₂", *Applied Surface Science*, V. 255, (2008), 2478 - 2484.

93. Liua, R., Ye, H., Xiong, X. et liu, H., "Fabrication of TiO₂/ZnO composite nanofibers by electrospinning and their photocatalytic property", *Materials Chemistry and Physics*, V. 121, (2010), 432 - 439.
94. Lin, C.F., Wu, C.H. et Onn, Z.N., "Degradation of 4-chlorophenol in TiO₂, XO₃, SnO₂, TiO₂/WO₃ and TiO₂/SnO₂ systems", *Journal of Hazardous Materials*, V. 154, (2008), 103 - 1039.
95. Bessekhoud, Y., Robert, D. et Weber, J-V., "Photocatalytic activity of Cu₂O/TiO₂, Bi₂O₃/TiO₂ and ZnMn₂O₄/TiO₂ heterojunctions", *Catalysis Today*, V. 101, (2005), 315 - 321.
96. Debono, O., "Oxydation photocatalytique de composés organiques volatils et suivi de leurs intermédiaires réactionnels : étude en réacteurs statique et dynamique à des concentrations typiques de l'air intérieur", Thèse de doctorat, Ecole des Mines, Université Nantes Angers Le Mans, (2011).
97. Bamba, D., "Elimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la cote d'ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco", Thèse de doctorat, Université de Cocody, Abidjan, (2007).
98. DANION, A., "Développement d'un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau", Thèse de doctorat, Ecole Doctorale de Chimie, France, (2004).
99. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. et Gernjak, W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, V. 147, (2009), 1 - 59.
100. Gohin, M., "Films photocatalytiques par voie sol-gel pour application vitrages en intérieur", Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, France, (2009).
101. Zanella, R., Giorgio, S., Shin, C.H., Henry C.R. et Louis, C. J. Catal., "Characterization and reactivity in CO oxidation of gold nanoparticles supported on TiO₂ prepared by deposition-precipitation with NaOH and urea", *Journal of Catalysis*, V. 222, (2004), 357 - 367.
102. Zielinska-Jurek, A., Kowalska, E., Sobczak, J.W., Lackab, I., Gazdac, M., Ohtanie, B., Hupka, J. et Zaleska, A., "silver-doped TiO₂ prepared by microemulsion method: Surface properties, bio- and photoactivity", *Separation and Purification Technology*, V. 72, (2010), 309 - 318.
103. Sankapal, B.R., Sartale, S.D., lux-Steiner, M.C. et Ennaoui, A., "Chemical and electrochemical synthesis of nanosized TiO₂ anatase for large-area photon conversion", *Comptes Rendus Chimie*, V. 9, (2006), 702 - 707.

104. Aarthi, T. et Madras, G., "Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO₂", *Catalysis Communications*, V. 9, (2008), 630 - 634.
105. Byun, D., Jin, Y., kim, B., Kee Lee, J. et Park, D., "Photocatalytic TiO₂ deposition by chemical vapor deposition", *Journal of Hazardous Materials*, V. 73, (2000), 199 - 206.
106. Okuya, M., Nakade, K. et Kaneko, S., "Porous TiO₂ thin films synthesized by a spary pyrolysis deposition (SPD) technique and their application to dye-sensitized sells", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 70, (2002), 425 - 435.
107. Mungkalasiri, J., "Elaboration par DLI-MOCVD de dépôts nanocomposites TiO₂-M(M=Ag.Cu) et propriétés antibactériennes de ces surfaces solides", Thèse de doctorat, Université de toulouse, (2009).
108. Sarantopoulos, C., "Photocatalyseurs a base de TiO₂ prepares par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux", Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2007).
109. Zhou, X., Shi, H., Zhang, B., Fu X. et Jiao, K., "Facile synthesis and electrochemical application of surface-modified Bi₂S₃ urchin-like nano-spheres at room temperature", *Materials Letters*, V. 62, (2008), 3201 - 3204.
110. Sun, B., Qiao, Z., Shang, K., Fan H. et Ai, S., "Facile synthesis of silver sulphide/ bismuth sulphide nanocomposites for photocatalytic inactivation of Escher-ichiacoli under solar light irradiation", *Materials Letters*, V. 91, (2013), 142 - 145.
111. Vadivel, S., Kamalakannan, Keerthi, V.P. et Balasubramanian, N., "D-Pencillamine assisted microwave synthesis of Bi₂S₃ microflowers/RGO composites for photocatalytic degradation—A facile green approach", *Ceramics International*, V. 40, (2014), 14051-14060.
112. Wu, T., Zhou, X., Zhang, H. et Zhong, X., "Bi₂S₃ Nanostructures: A New Photocatalyst", *Nano Research*, V. 3, (2010), 379 - 386.
113. Yan, W., Jian-feng, H., Li-yun, C., Hui, Z., Hai-yan, H. et Jian-peng, W., "Preparation of Bi₂S₃ thin films with a nanoleaf structure by electrodeposition method", *Applied Surface Science*, V. 255, (2009), 7749 - 7752.
114. Dong, L., Chu, Y. et Zhang, W., "A very simple and low cost route to Bi₂S₃ nanorods bundles and dandelion-like nanostructures", *Materials Letters*, V. 62, (2008), 4269 - 4272.
115. Gao, C., Shen, H., Shen, Z. et Sun, L., "Influence of SnS buffer layers on the growth and properties of nanostructured Bi₂S₃ films by chemical bath deposition", *Applied Surface Science*, V. 257, (2011), 4439 - 4442.

116. Gadakh, S.R. et Bhosale, C.H., "Effect of concentration of complexing agent on the spray deposited Bi_2S_3 thin films", *Materials Chemistry and Physics*, V. 64, (2000), 5 - 9.
117. Thongtem, T., Phuruangrat, A., Wannapop, S. et Thongtem S., "Characterization of Bi_2S_3 with different morphologies synthesized using microwave radiation", *Materials Letters*, V. 64, (2010), 122 - 124.
118. Amara, M., Arousa, O., Smail, F., Kerdjoudj, H., Trari, M. et Bouguelia, A., "An assembled poly-4-vinyl pyridine and cellulose triacetate membrane and Bi_2S_3 electrode for photoelectrochemical diffusion of metallic ions", *Journal of Hazardous Materials*, V. 169, (2009), 195 - 202.
119. Tang, C.J., Su, J.F., Hu, Q.B., Yang, Y.X., Wang, C.Q., Zhao, C.H., Zang, C.H. et Zhang, Y.S., "Facile synthesis of Bi_2S_3 network nanostructure", *Solid State Sciences*, V. 13, (2011), 1152 - 1156.
120. Ma, A., Wei, Y., Zhou, Z., Xu, W., Ren, F., Ma, H. et Wang, J., "Preparation Bi_2S_3 - TiO_2 heterojunction/polymer fiber composites and its photocatalytic degradation of methylene blue under Xe lamp irradiation", *Polymer Degradation and Stability*, V. 97, (2012), 125 - 131.
121. Brahim, R., Bessekhoud, Y., Bouguelia, A. et Trari, M., "Visible light induced hydrogen evolution over the heterosystem $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ ", *Catalysis Today*, V. 122, (2007), 62 - 65.
122. Kim, J. et Kang, M., "High photocatalytic hydrogen production over the band gap-tuned urchin-like Bi_2S_3 -loaded TiO_2 composites system", *International Journal of Hydrogen Energy*, V. 37, (2012), 8249 - 8256.
123. Albuquerque, R., Neves, M.C., Mendonça, M.H., Trindade, T. et Monteiro, O.C., "Adsorption and catalytic properties of $\text{SiO}_2/\text{Bi}_2\text{S}_3$ nanocomposites on the methylene blue photodecolorization process", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 328, (2008), 107 - 113.
124. Goetz, V., Cambon, J.P., Sacco, D. et Plantard, G., "Génie des réactions photocatalytiques pour la dépollution de l'eau par voie solaire", Rapport scientifique, Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES – CNRS Perpignan, France, (2006).
125. Choukchou-Braham, A., et Didi, M.A., "Cinetique chimique et catalyse, par les problèmes (avec rappel de cours)", Office des publications universitaires, édition Alger, (2003).
126. Koller, E., "Aide-mémoire de l'ingénieur, génie chimique", édition DUNOD, paris, (2001).

127. Mills, A. et LE.Hunte, S., "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of photobiology A: Chemistry*, V. 108, (1997), 1 - 35.
128. Guo, Y. et Rockstraw, D.A., "Physical and chemical properties of carbons synthesized from xylan, cellulose, and Kraft lignin by H₃PO₄ activation", *Carbon*, V. 44, (2006), 1464 - 1475.
129. Gnaser, H., Orendorz, A., Ziegler C., Rowlett, E. et Bock, w., "TOF-sims study of photocatalytic decomposition reactions on nanocrystalisne TiO₂ films", *Applied Surface Science*, V. 252, (2006), 6996 - 6999.
130. Alfanco, O.M., Cabrera, M.I. et Cassano, A.E., "Photocatalytic reaction involving hydroxyl radical attack; I. reactions kinetics formulation with explicit photon absorption effects", *Journal Of Catalysis*, V. 172, (1997), 370 - 379.
131. Michel, R., Hoffmann Scot, T. et Martin Wonyong Choi Detlef W., "Bahnemann Environmental applications of semiconductors photocatalysis", *Chemical Reviews*, V. 95, (1995), 69 - 96.
132. Serpone, N., "Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterongeneous photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology A :Chemistry*, V. 104, (1997), 1 - 12.
133. Yuksel, I., "Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO₂: an initial kinetic investigation of CO₂ photogeneration", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 96, (1996), 175 - 180.
134. Rothenberger, G., Moser, J., Gratzel, M., Serpone, N. et Sharma, D. K., "Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles", *Journal of American Chemical Society*, V. 107, (1985), 8054 - 8059.
135. Cunningham, J. et Sedlak, P., "Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO₂ sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole traping additives", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 77, (1994), 255 - 263.
136. Okamoto, K., Yamamoto, Y., Tanaka, H., Tanaka, M. et Itaya, A., "Heterogeneous photocatalytic decomposition of phenol over TiO₂ powder", *Bulletin of Chemical Society of Jpnan*, V. 58, (1985), 2015 - 2022.
137. Brezova, V. et Blazkova, A., "Phenol decomposition using Mⁿ⁺/TiO₂ photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 109, (1997), 177 - 182.
138. Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O. et Bouchy, M., "Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process", *Dyes and Pigments*, V. 49, (2001), 117 - 125.

139. Tay, J.H., Chen, X.G., Jeyaseelan, S. et Graham, N., "Optimising the preparation of activated carbon from digested sewage sludge and coconut husk", *Chemosphere*, V. 44, (2001), 45 - 51.
140. Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramaur, Zerbinati, E. et Tosato M. L., "Photocatalytic degradation of atrazine and other S-triazine herbicides", *Environmental Science and Technology*, V. 24, (1990), 1559 - 1565.
141. Sokmen, M., D.W., Allen, D.W., Hewson, A.T., et Clench, M.R., "Photocatalytic oxidative degradation of 2-methylthiophene in suspensions of TiO₂: identification of intermediates and degradation pathways", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 141, (2001), 63 - 67.
142. Vulliet, E., Emmelin, C., Chovelon, J.M., Guillard, C. et Herrmann, J.M., "Photocatalytic degradation of sulfonylurea herbicides in aqueous TiO₂", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 38, (2002), 127 - 137.
143. Chemsedine, A. et Boehm, P., "A study of primary step in the photochemical degradation of acetic acid and chloroacetic acids on TiO₂ photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 60, (1990), 295 - 311.
144. Hsiao, C.Y., "Heterogeneous photocatalysis: degradation of dilute solution dichloromethane, chloroform and carbon tetrachloride with illuminated TiO₂ photocatalyst", *Journal Catalysis*, (1983), V. 82, 418 - 423.
145. Guittonneau, S., Laat, J.D., Dore, M., Duguet, J.P. et Bonnel, C., "Etude comparative de la dégradation de quelques composés organochlorés volatils par photolyse de H₂O₂ en milieux aqueux" ; *Revue des sciences de l'eau*, *Journal of Water Science*, V. 1, (1988), 35 - 54.
146. Richard, C. et Boule, P., "Oxidizing species involved in photocatalytic transformations on Zinc oxide", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 60, (1991), 235 - 243.
147. Mills, A., Davies, R.H. et Worsley, D., "Water purification by semiconductor photocatalysis", *Chemical Society Reviews*, V. 22, (1993), 417 - 425.
148. Daneshvar, N., Behnajady, M.A. et Zorriyeh Asghar, Y., "Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction Mechanism", *Journal of Hazardous Materials B*, V. 139, (2007), 275 - 279.
149. Mazille, F., Schoettl, T., Lopez, A. et Pulgarin, C., "Physico-chemical properties and photoreactivity relationship for para-substituted phenols in photo-assisted Fenton system", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 210, (2010), 193 - 199.

150. Cazoir, D.A., "Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application a la dépollution des eaux de cales", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1, (2011).
151. Lewandowski, M., "Halid acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale", *Journal of Catalysis*, V. 217, (2003), 38 - 46.
152. Aguedacha, A., Brosillonb, S., Morvanb, J. et Lhadia, E., "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 57, (2004), 55 - 62.
153. Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. et Mansilla, H.D., "Optimized photodegradation of reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions", *Catalysis Today*, V. 76, (2002), 235 - 246.
154. Fujishima, A. et Honda, K., "Electrochemical photolysis of water at semiconductor electrode", *Nature*, V. 238 (5358), (1972), 37 - 38.
155. Herrmann J.M., "From catalysis by metals to bifunctional photocatalysis", *Topics in Catalysis*, V. 39, (2006), 3 - 10.
156. Mukherji, A., Sun, C.H., Smith, S.C., Lu, G.Q. et Wang, L.Z., "Photocatalytic hydrogen production from water using N-doped Ba₅Ta₄O₁₅ under solar irradiation". *Journal of Physical Chemistry C*, V. 115, (2011), 15674 - 15678.
157. Shimura, K. et Yoshida, H., "Heterogeneous photocatalytic hydrogen production from water and biomass derivatives", *Energy & Environmental Science*, V. 4, (2011), 2467 - 2481.
158. Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J. et Gernjak, W., "Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends", *Catalysis Today*, V. 147, (2009), 1 - 59.
159. Pigeot-Remy, S., Simonet, F., Errazuriz-Cerda, E., Lazzaroni, J.C., Atlan, D. et Guillard, C., "Photocatalysis and disinfection of water: Identification of potential bacterial targets", *Applied Catalysis B-Environmental*, V. 104, (2011), 390 - 398.
160. Herrmann, J.M., Duchamp, C., Karkmaz, M., Bui Thu Hoai, M. Lachheb, H., Puzenat, E. et Guillard, C., "Environmental green chemistry as defined by photocatalysis", *Journal of Hazardous Materials*, V. 146, (2007), 624 - 629.

161. Mahdavi, F., Bruton, T.C. et Li, Y.Z., "Photoinduced reduction of nitro-compounds on semiconductor particles", *Journal of Organic Chemistry*, V. 58, (1993), 744 - 746.
162. Tan, S.S., Zou, L. et Hu, E., "Photocatalytic reduction of carbon dioxide into gaseous hydrocarbon using TiO₂ pellets", *Catalysis Today*, V. 115, (2006), 269 - 273.
163. Arfaoui, J., Khalfallah Boudali, L. et Ghorbel, A., "Catalytic epoxidation of allylic alcohol (E)-2-Hexen-1-ol over vanadium supported on unsulfated and sulfated titanium pillared montmorillonite catalysts: Effect of sulfate groups and vanadium loading", *Applied Clay Science*, V. 48, (2010), 171 - 178.
164. Vengris, T., Binkiene, R. et Sveikauskaitė, A., "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent", *Applied Clay Science*, V. 18, (2001), 183 - 190.
165. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A. et Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et de tensio-actif", *Journal de la Société Algérienne de Chimie*, V. 8, (1998), 57 - 66.
166. Khalaf, H., Bouras, O. et Perrichon, V. "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *Microporous Materials*, V. 8, (1997), 141 - 150.
167. Lahodny-Sarc, O. et Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 8, (1994), 405 - 415.
168. Sterte, J., "Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, V. 34, (1986), 658 - 664.
169. Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation", Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2003).
170. Kahr, G. et Madsen, F.T., "Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption", *Applied Clay Science*, V. 9, (1995), 327 - 336.
171. Sposito, G. et Erickson, C., "Vibrational probe studies of water interactions with montmorillonite", *Clays and Clay Minerals*, V. 40, (1992), 722 - 730.
172. Lahodny-Sarc, O. et Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 8, (1994), 405 - 415.

173. Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M. et Saidi, M., "Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air", *Environmental Chemistry Letters*, V. 2, (2005), 191 - 194.
174. Houari, M., Saidi, M., Tabet, D., Pichat, P. et Khalaf, H., "The Removal of 4-chlorophenol and Dichloroacetic Acid in Water Using Ti-, Zr- and Ti/Zr-Pillared Bentonites as Photocatalyst", *American Journal of Applied Sciences*, V. 2, (2005), 1136 - 1140.
175. Tabet, D., Saidib, M., Houaria, M., Pichat, P. et Khalaf, H., "Fe-pillared clay as a Fenton-type heterogeneous catalyst for cinnamic acid degradation", *Journal of Environmental Management*, V. 80, (2006), 342 - 346.
176. Ouidri, S. et 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.
177. Rezala, H., Khalaf, H., Valverde, J.L., Romero, A., Molinari, A. et Maldotti, A., "Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O₂", *Applied Catalysis A: General*, V. 352, (2009), 234 - 242.
178. Ouidri, S., Guillard, C., Caps, V. et Khalaf, H., "Epoxidation of olefins on photoirradiated TiO₂-pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 48, (2010), 431 - 437.
179. Tabet, D., Robert, D., Pichat, P. et Khalaf, H., "Ti/Cr-pillared clay as photocatalysts for 4-chlorophenol removal in water", *Desalination and Water Treatment*, V. 13, (2010), 437 - 440.
180. Boukhatem, H., Djouadi, L., Abdelaziz, N et Khalaf, H., "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS–montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, V. 72, (2013), 44 - 48.
181. Khalfaoui-Boutoumi, N., Boutoumi, H., Khalaf, H. et David, B., "Synthesis and characterization of TiO₂–Montmorillonite/ Polythiophene-SDS nanocomposites: Application in the sonophotocatalytic degradation of rhodamine 6G", *Applied Clay Science*, V. 80–81, (2013), 56 - 62.
182. Boukhatema, H., Khalaf, H., Djouadi, L., Gonzalez, F.V., Navarro R.M., Santaballa, J.A. et Canle, M., "Photocatalytic activity of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst for phenol degradation under near UV Visible light irradiation", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 211, (2017a), 114 - 125.
183. Boukhatema, H., Khalaf, H., Djouadi, L., Marin, Z., Navarro R.M., Santaballa, J.A. et Canle, M., "Diclofenac degradation using mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S as photocatalyst under NUV–Vis irradiation. Operational parameters, kinetics and mechanism", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 5, (2017b), 5636 - 5644.

184. Houari, M., "Elaboration, caractérisation et application de matériaux à base d'argiles (géomatériaux et autres)", Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, (2010).
185. Boukerroui, A. et Ouali, M.S., "Activation d'une bentonite par un sel d'ammonium : évolution de la capacité d'échange et de la surface spécifique", *Annales de Chimie Science des Matériaux*, V. 25, (2000), 583 – 590.
186. Shinozaki, R. et Nakato, T., "Photochemical behavior of rhodamine 6G dye intercalated in photocatalytically active layered hexaniobate", *Microporous and Mesoporous Materials*, V.113, (2008), 81 - 89.
187. Rauf, M.A., Meetani, M.A., Khaleel, A. et Ahmed, A., "Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS", *Chemical Engineering Journal*, V.157, (2010), 373 - 378.
188. Abdel-Hamid, M., Novotny, L. et Hamza, H., "Determination of diclofenac sodium, flufenamic acid, indomethacin and ketoprofen by LC-APCI-MS", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, V. 24, (2001), 587 - 594.
189. Dvorak, J., Hajkova, R., Matysova, L., Novakova, L., Koupparis, M.A. et Solich, P., "Simultaneous HPLC determination of ketoprofen and its degradation products in the presence of preservatives in pharmaceuticals", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, V. 36, (2004), 625 - 629.
190. Marco-Urrea, E., Pérez-Trujillo, M., Cruz-Morató, C., Caminal, G. et Vicent, T., "White-rot fungus-mediated degradation of the analgesic ketoprofen and identification of intermediates by HPLC–DAD–MS and NMR", *Chemosphere*, V. 78, (2010), 474 - 481.
191. Martinez, C., Canle, L.M., Fernandez, M.I., Santaballa, J.A. et Faria, J., "Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes-anatase composites", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 102, (2011), 563 - 571.
192. Martinez, C., Canle, L.M., Fernandez, M.I., Santaballa, J.A. et Faria, J., "Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 107, (2011), 110 - 118.
193. Jianhua, L., Rong, Y. et Songmei, L., "Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO₂/V₂O₅ Composite Catalyst Doped with Rare Earth Ions", *Journal of Rare Earths*, V.25, (2007), 173 - 178.

194. Akyol, M. et Bayramoglu, M., "Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst", *Journal of Hazardous Materials*, V. B124, (2005), 241 - 246.
195. Boukhatem, H., Djouadi, L., Abdelaziz, N et Khalaf, H, "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS–montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, V. 72, (2013), 44 - 48.
196. Szabo, T., Veres, A., Cho, E., Khim, J., Varga, N. et Dekany, I., "Photocatalyst separation from aqueous dispersion using grapheme oxide/TiO₂ nanocomposites", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, V. 433, (2013), 230 - 239.
197. Wells, A.F., "Structural Inorganic Chemistry", édition Clarendon press, Oxford, (1975).
198. Du Chufour, P., "précis de pédologie", édition Masson et Cie, Paris, (1974).
199. Soro, N.S., "Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite", Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (2003).
200. Bessekhoud, Y., Robert, D. et Weber, J.V., "Bi₂S₃/TiO₂ and CdS/TiO₂ heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 163, (2004), 569 - 580.
201. Bessekhouda, Y., Brahimia, R., Hamdini, F. et Trari, M., "Cu₂S/TiO₂ heterojunction applied to visible light Orange II degradation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 248, (2012), 15 - 23.
202. Brahimia, R., Bessekhoud, Y., Bouguelia, A. et Trari, M., "Improvement of eosin visible light degradation using PbS-sensitized TiO₂", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 194, (2008), 173 - 180.
203. Brahimia, R., Bessekhoud, Y., Bouguelia, A. et Trari, M., "CuAlO₂/TiO₂ heterojunction applied to visible light H₂ production", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 186, (2007), 242 - 247.
204. Brahimia, R., Bessekhoud, Y. et Trari, M., "Physical properties of NxTiO₂ prepared bysol–gelroute", *Physica B*, V. 407, (2012), 3897 - 3904.
205. Huchon, R., "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (médiats) .Application à la conception d'un photocatalyseur pilote", Thèse de doctorat, Université Claude Bernard – Lyon1, (2002).
206. Yang, L., Sun, W., Luo, S. et Luo Y., "White fungus-like mesoporous Bi₂S₃ ball/TiO₂ heterojunction with high photocatalytic efficiency in purifying 2,4-dichlorophenoxyacetic acid/Cr(VI) contaminated water", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 156 - 157, (2014), 25 - 34.

207. Ma, A., Wei, Y., Zhou, Z., Xu, W., Ren, F., Ma, H. et Wang, J., "Preparation Bi₂S₃-TiO₂ heterojunction/polymer fiber composites and its photocatalytic degradation of methylene blue under Xe lamp irradiation", *Polymer Degradation and Stability*, V. 97, (2012), 125 - 131.
208. Lu, J., Han, Q. et Wang, Z., "Synthesis of TiO₂/Bi₂S₃ heterojunction with a nuclear-shell structure and its high photocatalytic activity", *Materials Research Bulletin*, V. 47, (2012), 1621 - 1624.
209. Huang, Y., Xie, G., Chen, S. et Gao, S., "Preparation and photocatalytic activity of Sb₂S₃/Bi₂S₃ doped TiO₂ from complex precursor via gel-hydrothermal treatment", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 184, (2011) 502 - 508.
210. Wang, Y., Wang, Y., Meng, Y., Ding, H., Shan, Y., Zhao, X. et Tang, X., "A highly efficient visible light activated photocatalyst based on bismuth and sulfur codoped TiO₂", *Journal of Physical Chemistry C*, V. 112, (2008), 6620 - 6626.
211. Chakrabarti, S. et Dutta, B.K., "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst", *Journal of Hazardous Materials B*, V. 112, (2004), 269 - 278.
212. Konstantinou, I.K. et Albanis, T.A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations A review", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 49, (2004), 1 - 14.
213. Nozik, A. et Memming, R., "Physical chemistry of semiconductor - liquid interfaces", *The Journal of Physical Chemistry*, V. 100, (1996), 13061 - 13078.
214. Martínez, C., Vilariño, S., Fernández, M.I., Faria, J., Canle L, M. et Santaballa, J.A., "Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 142-143, (2013), 633 - 646.
215. Kosjek, T., Perko, S., Heath, E., Kralj, B. et Zigon, D., "Application of complementary mass spectrometric techniques to the identification of ketoprofen phototransformation products", *Mass Spectrometry*, V. 46, (2011), 391 - 401.
216. Illés, E., Szabó, E., Takács, E., Wojnárovits, L., Dombi, A. et Gajda-Schranz, K., "Ketoprofen removal by O₃ and O₃/UV processes: Kinetics, transformation products and ecotoxicity", *Science of the Total Environment*, V. 472, (2014), 178 - 184.

217. Boscá, F. et Miranda, M.A., "Photosensitizing drugs containing the benzophenone chromophore", *Photochemistry and Photobiology B: Biology*, V. 43, (1998), 1 - 26.
218. Bagheri, H., Lhiaubet, V., Montastruc, J.L. et Chouini-Lalanne, N., "Photosensitivity to ketoprofen, mechanisms and pharmacoepidemiological data", *Drug Safety*, V. 22, (2000), 339 - 349.
219. Nakajima, A., Tahara, M., Yoshimura, Y. et Nakazawa, H., "Determination of free radicals generated from light exposed kétoprofène", *Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 174, (2005), 89 - 97.
220. Musa, K.A K, Matxain, J.M. et Eriksson, L.A., "Mechanism of photoinduced decomposition of kétoprofène", *Medicinal Chemistry*, V. 50, (2007), 1735 - 1743.
221. Real, F.J., Javier Benitez F., Acero, J.L., Sagasti, J J.P. et Casas, F., "Kinetics of the chemical oxidation of the pharmaceuticals primidone", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, V. 48, (2009), 3380 - 3388.
222. Szabó, R.K., Megyeri, C., Illés, E., Gajda-Schrantz, K., Mazellier, P. et Dombi, A., "Phototransformation of ibuprofen and ketoprofen in aqueous solutions", *Chemosphere*, V. 84, (2011), 1658 - 1663.
223. Assaf, J., Gomes, D.Z., Wuest, B. et Parr, M.K., "Photostability testing using online reactor HPLC hyphenation and mass spectrometric compound identification illustrated by ketoprofen as model compound", *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, V. 145, (2017), 414 - 422.
224. Wang, Y.F., Deng, W., Wang, F.L., Su, Y.H., Feng, Y.P., Chen, P., Ma, J.S., Su, H.Y., Yao, K., Liu, Y., Lv, W.Y. et Liu, G.G., "Study of the simulated sunlight photolysis mechanism of ketoprofen: the role of superoxide anion radicals, transformation byproducts, and ecotoxicity assessment", *Environmental Science: Processes & Impacts*, V. 19, (2017), 1176 - 1184.
225. Koumaki, E., Mamais, D., Noutsopoulos, C., Nika, M.C., Bletsou, A.A., Thomaidis, N.S., Eftaxias, A. et Stratogianni, G., "Degradation of emerging contaminants from water under natural sunlight: The effect of season, pH, humic acids and nitrate and identification of photodegradation by-products", *Chemosphere*, V. 138, (2015), 675 - 681.
226. Li, J., Ma, L-Y., Li, L-S. et XU, L., "Photodegradation kinetics, transformation, and toxicity prediction of ketoprofen, carprofen, and diclofenac acid in aqueous solutions", *Environmental Toxicology and Chemistry*, V. 36, (2017), 3232 - 3239.
227. Klefah, A. K. M., Jon, M.M. et Leif, A.E., "Mechanism of photoinduced decomposition of ketoprofen", *Journal of Medicinal Chemistry*, V. 50, (2007), 1735 - 1743.

228. Matamoros, V., Duhec, A., Albaigés, J. et Bayona, J. M., "Photodegradation of Carbamazepine, Ibuprofen, Ketoprofen and 17 α -Ethinylestradiol in Fresh and Seawater", *Water, Air and Soil Pollution*, V. 196, (2009), 161 - 168.
229. Martínez, L.J. et Scaiano, J.C., "Transient intermediates in the laser flash photolysis of ketoprofen in aqueous solutions: unusual photochemistry for the benzophenone chromophore", *Journal of the American Chemical Society*, V. 119, (1997), 11066 - 11070.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: absorbance
Abs	: absorption
A_m	: aire d'une molécule du gaz adsorbé
BC	: bandes de conduction
BET	: brunauer, Emmett et Teller
BM	: bleu de méthylène
BV	: band de valence
BI	: bande interdite
C	: concentration
C	: constante caractéristique du système gaz-solide
C_i	: concentration des intermédiaires à temps t
C_0	: concentration initiale des intermédiaires
CEC	; capacité d'échange cationique
d	: distance réticulaire
DRX	: diffraction de rayons X
E_a	: bande acceptrice
E_c	: énergie de conduction
E_d	: bande donneuse
E_f	: niveau de Fermi des électrons dans le système
E_g	: énergie de gap
E_L	: chaleur latente de liquéfactions de la vapeur à la température considérée
E_v	: énergie de valence

E_1	: chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide
$F(E)$: la probabilité d'occupation du niveau par des électrons
FX	: fluorescence X
h	: constante de plack
i	: nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation
I	: Intensité du faisceau transmis
I_0	: Intensité du faisceau incident
IRTF	: infrarouge à transformé de Fourier
K	: constante d'adsorption du réactif
k_B	: constante de Boltzmann
K_i	: constante d'adsorption des intermédiaires à temps t
k_r	: constante de vitesse de la réaction
$K_{r\text{ app}}$: constante de vitesse apparent
KP	: kétoprofène
l	: longueur de pénétration de la lumière
L	: épaisseur de la cellule
L_D	: longueur de diffusion
L-H	: Langmuir-Hinshelwood
MEB	: microscopie électronique à balayage
N	: nombre d'avogadro
P	: pression du gaz adsorbé
P_0	: pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience
r	: vitesse d'oxydation des réactifs
R	: constante des gaz parfaits
Rh6G	: rhodamine 6G
n_r	: nombre de moles réagissant par unité de temps

RCS	: région de charge spatiale
S	: surface spécifique
t	: temps d'irradiation
T	: température
UV-vis	: ultraviolet-visible
V_{ads}	: volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P
V_m	: volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant
V_0	: volume molaire
V_0	: différence de potentiel
W	: domaine d'existence du champ électrique
α	: coefficient d'absorption
$\acute{\alpha}$: coefficient d'absorption optique
γ	: fréquence
ρ	: masse volumique
ε	: coefficient d'extinction molaire
λ	: longueur d'onde du rayonnement
θ	: angle de diffraction exprimé en degrés

APPENDICE B

METHODES DE CARACTERISATION ET D'ANALYSE

B.1. Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses :

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation qui en découle (équation B.E.T) est la suivante :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}}(P_0 - P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{C - 1}{CV_m} \cdot \frac{P}{P_0}$$

Avec :

P : Pression du gaz adsorbé ;

P₀ : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression P ;

C : Constante caractéristique du système gaz-solide avec : $C = \exp((E_1 - E_L)/RT)$;

E₁ : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;

E_L : Chaleur latente de liquéfactions de la vapeur à la température considérée ;

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue ;

V_m : Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant.

Le plus souvent, l'équation précédente s'exprime sous une équation linéaire :

$$\frac{P}{V_{\text{ads}(P_0-P)}} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

La représentation graphique de $\frac{P}{V_{\text{ads}(P_0-P)}}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ conduit à une droite pour les valeurs de pression relatives comprises entre 0,05 à 0,35.

La pente de la droite est $K_1 = \frac{C-1}{CV_m}$ et l'ordonnée est $K_2 = \frac{1}{CV_m}$ permet de calculer le volume de la monocouche V_m et la constante C.

Connaissant la valeur V_m on peut calculer la surface spécifique du solide selon la relation suivante :

$$S = \frac{V_m \cdot \mathcal{N} \cdot A_m}{V_0}$$

Avec :

S : Surface spécifique (m^2g^{-1}) ;

V_0 : Volume molaire ($22,4 \text{ Lmole}^{-1}$ pour les gaz parfaits) ;

\mathcal{N} : Nombre d'avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$ atomes. mole^{-1}) ;

A_m : Aire d'une molécule du gaz adsorbé ($A_m = 16,2 \text{ \AA}^2$, gaz utilisé est l'azote à 77K).

B.2. Spectrophotométrie infrarouge

La méthode spectrophotométrie infrarouge permet de donner des renseignements sur les énergies de liaisons des atomes ainsi que la position et les énergies de liaisons des protons à l'intérieure d'une structure.

Le spectre IR se présente sous forme de bandes d'absorption, d'intensité variable et de finesse plus ou moins grande.

L'énergie correspondant aux photons des rayons infrarouge est de l'ordre de grandeur des énergies, qui sont nécessaires pour provoquer la déformation de liaisons chimiques assurant ainsi la cohésion des constituants de la matière.

Des spectres ont été conçus pour analyser la radiation transmise et présenter les résultats sous forme d'un spectre appelé « spectre d'absorption », dont l'intensité consiste à attribuer chaque absorption d'énergie, à la présence des caractéristiques structurales particulières dans les molécules.

B.3. Diffraction de rayons X (la loi de Bragg)

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire « d » et est donnée par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d \sin \theta$$

D'où :

λ : Longueur d'onde du rayonnement (Å°) ;

d : Distance réticulaire ;

θ : L'angle de diffraction exprimé en degrés.

B.4. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)

L'absorbance d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui est la suivante:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{B.1})$$

Avec:

I_0 : Intensité du faisceau incident,

I : Intensité du faisceau transmis,

A : L'absorbance,

ε : Coefficient d'extinction molaire,

C : Concentration,

L : Épaisseur de la cellule.

B.5. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champ d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe

de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention (donc la durée d'analyse).

APPENDICE C

RESULTATS SUPPLEMENTAIRES

C.1. Courbes d'étalonnage

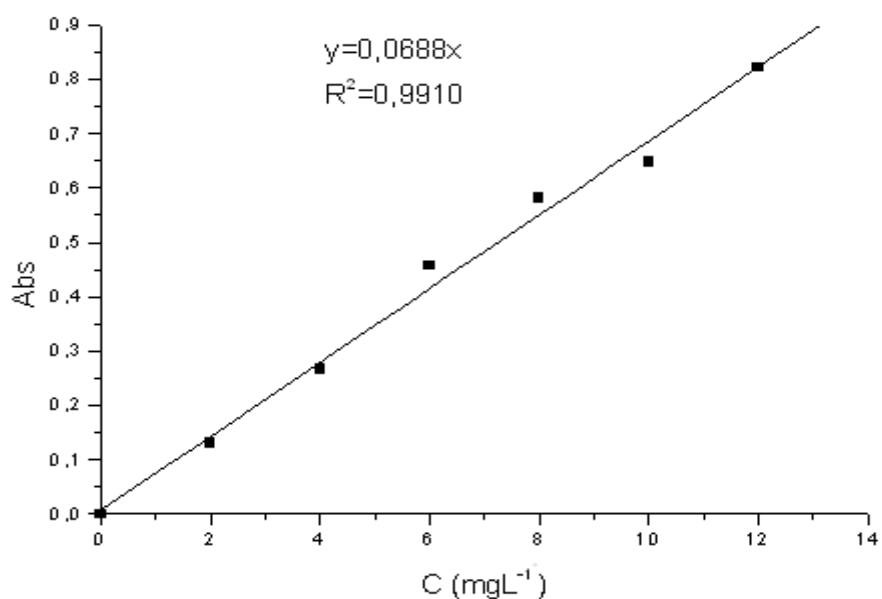


Figure C.1 : Courbe d'étalonnage de rhodamine 6G par analyse UV Visible à pH=5,20 et à T=18 °C, ($\lambda_{\max} = 530$ nm).

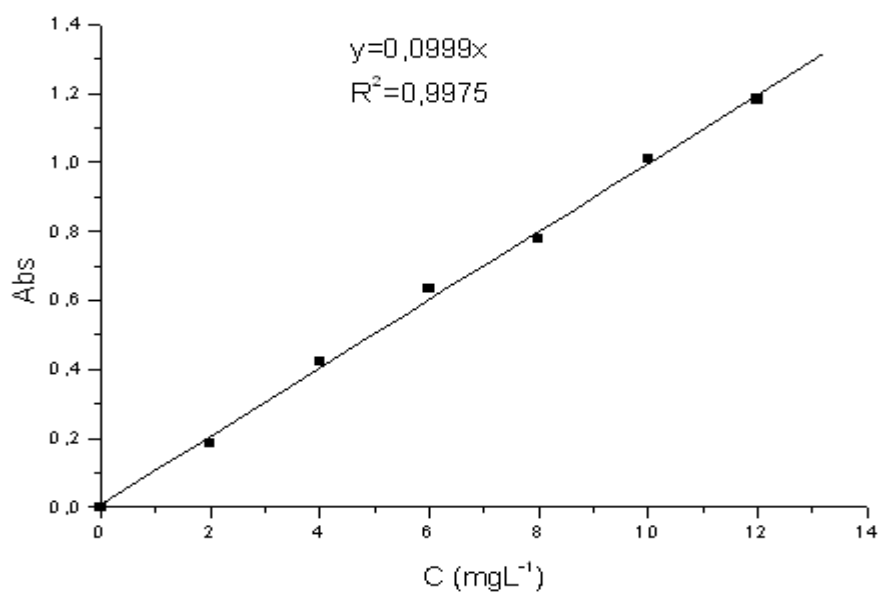


Figure C.2 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène par analyse UV Visible à pH=5,22 et à T=22,10 °C, ($\lambda_{\max} = 668$ nm).

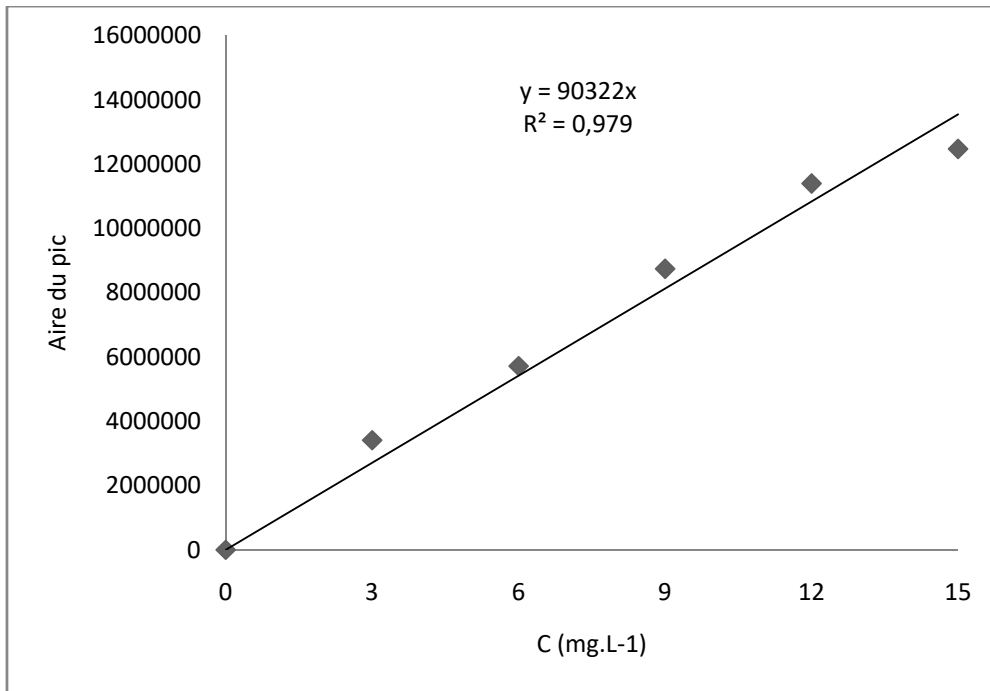


Figure C.3 : Courbe d'étalonnage de kétoprofène par analyse CLHP ($\lambda_{\max} = 260$ nm).

APPENDICE D

BILAN SCIENTIFIQUE

D.1 Publication internationale

- **Djouadi, L.**, Khalaf, H., Boukhatem, H., Boutoumi, H., Kezzime, A., Santaballa, J. A. et Canle, M., “Degradation of aqueous ketoprofen by heterogeneous photocatalysis using $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ –Montmorillonite nanocomposites under simulated solar irradiation”, Applied Clay Science, V. 166, (2018), 27 – 37.
- **Boukhatem, H.**, Khalaf, H., **Djouadi, L.**, Gonzalez, F.V., Navarro, R.M., Santaballa, J.A. et Canle, M., “Photocatalytic activity of mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ catalyst for phenol degradation under near UV visible light irradiation”, Applied Catalysis B: Environmental, V. 211, (2017), 114 – 125.
- **Boukhatem, H.**, Khalaf, H., **Djouadi, L.**, Marin, Z., Navarro, R. M., Santaballa, J.A. et Canle, M., “Diclofenac degradation using mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ as photocatalyst under NUV-Vis irradiation. Operational parameters, kinetics and mechanism”, journal of environmental chemical engineering, V. 5, (2017), 5636 - 5644.
- **Boukhatem, H.**, **Djouadi, L.**, Abdelaziz, N et Khalaf, H, “Purification of aqueous medium by heterogeneous photocatalysis using montmorillonite/CdS catalysts”, J. Catal. Mat. Env, V. XI, (2014), 23 - 28.
- **Boukhatem, H.**, **Djouadi, L.**, Abdelaziz, N et Khalaf, H, “Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS-montmorillonite nanocomposites”, Journal: Applied Clay Science, V. 72, (2013), 44 - 48.

D.2. Communications internationales

Orales

- **H. Boukhatem, L. Djouadi,** H. Khalaf, R.M. Navarro Yerga, F. Vaquero Ganzalez, «Heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue by montmorillonite/ $\text{Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ Nanomaterials», 17th International Conference on

Nanomaterials Science and Engineering (ICNSE), 29-30 Juillet 2015, Istanbul, Turquie.

- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Utilisation d'une argile traitée pour la dépollution des eaux usées (industriels textile) par le procédé photocatalyse », 8^{èmes} Journées Internationales de chimie, 12-13 décembre 2012, Université Constantine 1.
- **H. Boukhatem**, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Traitement des solutions aqueuses des polluants chimiques par photocatalyse hétérogène », 8^{èmes} Journées Internationales de chimie, 12-13 décembre 2012, Université Constantine 1.
- **H. Boukhatem**, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Heterogeneous photocatalysis of cationic dyes by CdS-pillard montmorillonite nanocomposites under near UV-Visible irradiation », Orale, 6th International Symposium on Hydrocarbons and Chemistry ISHC6, 13-15 october 2012, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès.
- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, H. Khalaf, « Les réactions photocatalytiques pour la dépollution des effluents aqueux de l'industrie textile par voie solaire », 2nd International Symposium of chemistry on the Organic Materials and Renewale Energies, 28-29 mai 2012, Université de Tebessa.
- **H. Boukhatem**, H. Khalaf, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Photocatalyse du rhodamine 6G par irradiation proche UV/Visible en présence de nanomatériaux montmorillonite/CdS », 2nd International Symposium of chemistry on the Organic Materials and Renewale Energies, 28-29 mai 2012, Université de Tebessa.
- **L. Djouadi**, H. Khalaf, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Dégradation des colorants par le procédé (photocatalyse), en utilisant le catalyseur Montmorillonite-TiO₂/BiVO₄ », X^{ème} Symposium Internationale « Environnement, Catalyse et Génie des Procédés », 24-25 avril 2012, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès (Maroc).
- **H. Boukhatem**, H. Khalaf, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Photodégradation du bleu de méthylène par un catalyseur à base de la montmorillonite et de sulfure de cadmium », X^{ème} Symposium Internationale

« Environnement, Catalyse et Génie des Procédés », 24-25 avril 2012, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès (Maroc).

Posters

- H. Boukhatem, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Photocatalytic treatment of aqueous medium of cationic dye by montmorillonite/CdS catalysts », 2nd International conference on water and energy, December 16-17, 2013, University Hassiba Ben Bouali of Chlef.
- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Dépollution des eaux usées par le procédé photocatalyse hétérogène », ECGP'11 « XI^{ème} Symposium International Environnement, Catalyse et Génie des procédés », 26-28 Juin 2013, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq (France).
- H. Boukhatem, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Purification des milieux aqueux par photocatalyse hétérogène en utilisant des catalyseurs Montmorillonite/CdS », ECGP'11 « XI^{ème} Symposium International Environnement, Catalyse et Génie des procédés », 26-28 Juin 2013, Université Lille 1, Villeneuve d'Ascq (France).
- **L. Djouadi**, H. Khalaf, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Effect of operational parameters on degradation of dye photocatalytic rhodamine 6G the catalyst TiO₂/BiVO₄-Montmorillonite (70/30) », ISCSC2012 « International Symposium on Catalysis and Speciality Chemicals », 23-26 September 2012, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen (Algeria).
- H. Boukhatem, H. Khalaf, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Synthesis and application of montmorillonite/CdS catalysts in photocatalysis of methylene blue », ISCSC2012 « International Symposium on Catalysis and Speciality Chemicals », 23-26 September 2012, Université Aboubekr Belkaid, Tlemcen (Algeria).

D. 3. Communication nationales

Orales

- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, H. Khalaf, « Traitement des eaux par photocatalyse hétérogène en utilisant le matériau montmorillonite-TiO₂/Bi₂S₃(75/25) »,

Séminaire National sur la Chimie des Matériaux, (SNCM 2017), 24-25 Avril 2017, Université de M'hamed Bougara de Boumerdès.

- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « effet des paramètres opératoires sur la dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par le matériau Montmorillonite-TiO₂/BiVO₄ (70/30) », 5^{ème} journées de chimie (JCh5), 26-27 mars 2013, Ecole Militaire Polytechnique, Bordj-El-Bahri.
- **H. Boukhatem**, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Elimination of methylene blue and rhodamine 6G by heterogeneous photocatalysis process using CdS/Montmorillonite catalyst », 5^{ème} journées de chimie (JCh5), 26-27 mars 2013, Ecole Militaire Polytechnique, Bordj-El-Bahri.
- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, H. Khalaf, « Dégradation photocatalytique d'un colorant textile par un matériau à base de la montmorillonite, TiO₂ et BiVO₄ », IV^{ème} Séminaire National Matériaux, Procédés et environnement, 15-16 mai 2012, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès.
- **H. Boukhatem**, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, H. Khalaf, « Synthèse, caractérisation et photoactivité des nanomatériaux montmorillonite-CdS », IV^{ème} Séminaire National Matériaux, Procédés et environnement, 15-16 mai 2012, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès.
- **L. Djouadi**, H. Khalaf, H. Boukhatem, N. Abdelaziz, « Préparation de nanocomposites Montmorillonite-TiO₂/BiVO₄ à différents rapports : Application à la dégradation photocatalytique du colorant rhodamine 6G », 4^{ème} journées de chimie (JCh4), 29-30 mars 2011, Ecole Militaire Polytechnique, Bordj-El-Bahri.

Posters

- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, A. Kezzim, H. Khalaf, « Traitement des rejets textiles par le procédé photocatalyse hétérogène », GPDD'17 (Journée Scientifiques sur le Génie des Procédés et le Développement Durable 2017), 25-26 Avril 2017, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, Bab-Ezzouar.
- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Khalfaoui, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Dégradation photocatalytique du colorant bleu de méthylène par le catalyseur Mont-TiO₂/BiVO₄ à différentes rapports », 3^{ème} journée scientifique

sur le génie des procédés, 19 Novembre 2012, université Saad Dahlab, Blida.

- H. Boukhatem, **L. Djouadi**, N. Khalfaoui, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, «Elaboration d'un nanomatériau montmorillonite/CdS par processus hydrothermal. Application à la photodégradation des colorants», 3^{ème} journée scientifique sur le génie des procédés, 19 Novembre 2012, université Saad Dahlab, Blida.
- **L. Djouadi**, H. Boukhatem, N. Khalfaoui, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Dégradation photocatalytique d'un colorant textile, par le catalyseur Montmorillonite-TiO₂/BiVO₄», 6^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 20 juin 2012, université Saad Dahlab, Blida.
- H. Boukhatem, **L. Djouadi**, N. Khalfaoui, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Elimination de quelques colorants basiques à partir des solutions aqueuses par photocatalyse hétérogène », 6^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 20 juin 2012, université Saad Dahlab, Blida.
- **L. Djouadi**, H. Khalaf, N. Abdelaziz, H. Boukhatem, N. Khelfaoui, « Etude de l'influence de l'ajout de BiVO₄ dans le nano-composite Montmorillonite- TiO₂ sur l'élimination du bleu de méthylène dans l'eau par photodégradation », 5^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 15 juin 2011, université Saad Dahlab, Blida.
- H. Boukhatem, H. Khalaf, **L. Djouadi**, N. Abdelaziz, N. Khelfaoui, « Etude de l'activité photocatalytique d'un nano-composite à base de la Montmorillonite et de sulfure de cadmium », 5^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 15 juin 2011, université Saad Dahlab, Blida.

D.4. Participation au salon

- **L. Djouadi**, H. Khalaf, H. Boukhatem, N. Khelfaoui, « La chimie », 2^{ème} séminaire nationale de la recherche scientifique / la chimie et ses applications, 13 au 17 mars 2011, l'office Riadh El-Feth.