

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés

THESE DE DOCTORAT

Spécialité : Chimie Industrielle

THEME

Préparation, caractérisation et étude de l'activité photocatalytique de nanocomposites à base de CdS/CuS intercalés dans l'argile et effet de l'addition d'un 3^{ème} cation

Par

BOUKHATEM Horiya

Devant le jury composé de:

M ^r . H. BOUTOUMI	Professeur, U.S.D. Blida 1	Président
M ^r . T. AHMED ZAID	Professeur ENP –Alger	Examineur
M ^{me} . Z. CHEMAT	MC A, U.S.D. Blida 1	Examinatrice
M ^r . O. BENKORTBI	MC A, U.Y.F. Média	Examineur
M ^r . M. CANLE LOPEZ	Professeur U Corogne	Co-Rapporteur
M ^r . H. KHALAF	professeur, U.S.D. Blida 1	Rapporteur

Blida, 27 Février 2018

الملخص

لقد تم تنفيذ هذا العمل في مجال مكافحة تلوث المياه بواسطة عمليات الأكسدة المتقدمة ، و لا سيما التحفيز الضوئي في وسط غير متجانس.

تم تحضير عشر عينات $\text{mont-La}(y)\text{-Cu}_x\text{Cd}_{1-x}\text{S}$ بواسطة عملية التثريب ومعاينتها بتقنيات مختلفة: الأشعة تحت الحمراء ، انكسار الأشعة السينية ، قياس المساحة النوعية ، ومضان الأشعة السينية، المجهر الإلكتروني ، المجهر المرسل الإلكتروني ، الطيف الإلكتروني للأشعة السينية، تحاليل نشر الأطياف فوق بنفسجية و التحليل الحراري . أظهرت النتائج أن CdS ، CuS و La قد تشكلا بين وريقات المونتموريلونيت و كذلك على سطحه.

تم تقييم نشاط التحفيز الضوئي للمحفزات باستخدام المثيلين الأزرق، تم اختيار العينة $\text{mont-La (6\%)-Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ كمحفز مثالي لان له أعلى معدل تفكك (82%) وثابت السرعة اللحظية (0.033 min^{-1}) العوامل المدروسة لتفكك الفينول و ديكلوفيناك تحت الأشعة البنفسجية القريبة-المرئية (طول الموجة = 366 نانو متر) باستخدام المحفز

$\text{mont-La (6\%)-Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ هي : تركيز المحفز، تركيز الملوثات ، pH المحلول، تركيز الأكسجين الذائب و تركيز الماء الاكسجيني . في 4 ساعات ،تمت إزالة 86% من 20 مغ/ل من الفينول ب 1 غ/ل من المحفز ، عند $\text{pH} = 5.44$ ، و 21% من الأكسجين الذائب و بدون إضافة H_2O_2 ، مع إزالة 77.8 % من الكربون العضوي الكلي . معدل تفكك يقدر ب 92 % و 67 % من الكربون العضوي الكلي تحصل عليهما من 10 مغ/ل من ديكلوفيناك و 1 غ/ل من المحفز ، عند $\text{pH} = 5.9$ ، و 21% من الأكسجين الذائب و 0 مليمول من H_2O_2 بعد 4 ساعات من التفاعل . تم تحديد اثنا عشر ناتج لتفكك الفينول وعشرة لديكلوفيناك بواسطة HPLC/MS . بالمحفز- $\text{mont-La (6\%)-Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ، 84 % من إزالة الفينول تم الحصول عليها بعد خمس دورات متتالية من التفاعل.

الكلمات المفتاحية: المونتموريلونيت، سلفور الكاديوم، سلفور النحاس، لنتان، ازرق المثيلين، الفينول، ديكلوفيناك، الفعالية، التحفيز الضوئي.

Résumé

Ce travail a été effectué dans le domaine de la dépollution des eaux par les procédés d'oxydation avancés, en particulier la photocatalyse en milieu hétérogène.

Dix échantillons mont-La(y)-Cu_xCd_{1-x}S ont été préparés par le procédé d'imprégnation et caractérisés par différentes techniques: IRTF, DRX, BET, FRX, MEB/EDXS, MET, XPS, UV-Vis DRS et ATD/ATG. Les résultats montrent que le CuS, CdS et La ont été formés entre les feuillets de la montmorillonite, ainsi que sur sa surface.

L'activité photocatalytique des catalyseurs a été évaluée en utilisant le bleu de méthylène. L'échantillon mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S a été choisi comme le catalyseur idéal car il a le taux de dégradation (82%) et le K_{app} (0.033 min⁻¹) les plus élevés. Les paramètres étudiés pour la dégradation de phénol et diclofénac sous irradiation proche UV Visible (λ=366 nm) en utilisant le catalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S sont: la concentration de catalyseur, la concentration de polluant, le pH de solution, la concentration d'oxygène dissous et la concentration de H₂O₂. Dans 4h, une suspension de 1.0 g.L⁻¹ de catalyseur a permis d'éliminer 86% de 20 mg.L⁻¹ de phénol à pH = 5.44, à 21% d'oxygène dissous et sans ajout de H₂O₂, avec une élimination de COT de 77.8%. Un taux de dégradation de 92% avec une teneur de COT de 67% ont été obtenus de 10 mg.L⁻¹ de diclofénac et 1.0 g.L⁻¹ de catalyseur à pH = 5.9, à 21% d'oxygène dissous et 0 mM de H₂O₂ après 4h de réaction. Douze produits de dégradation du phénol, et dix du diclofénac ont été identifiés par CLHP/SM. Avec le photocatalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, 84% d'élimination de phénol a été obtenue après cinq cycles de réaction consécutive.

Mots-clés: montmorillonite, CdS, CuS, lanthane, bleu de méthylène, phénol, diclofénac, Activité, photocatalyse.

Abstract

This work has been carried out in the field of water depollution by advanced oxydation processes, in particular photocatalysis in a heterogeneous medium.

Ten samples mont-La(y)-Cu_xCd_{1-x}S has been prepared by the impregnation process and characterized by differents techniques : FTIR, XRD, BET, XRF, SEM/EDXS, TEM, XPS, UV-Vis DRS and DTA/TGA. The results show that the CuS, CdS and La were formed in the montmorillonite interlayers as well as on its surface.

The photocatalytic activity of the catalysts was evaluated using methylene blue. The sample mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S was chosen as the ideal catalyst because it has the highest degradation rate (82%) and the K_{app} (0.033 min⁻¹). The parameters studied for the degradation of phenol and diclofenac under near UV Visible irradiation (λ=366 nm) using mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst were: load of catalyst, load of pollutant, pH solution, concentration of dissolved oxygen, and H₂O₂ concentration. Within 4 h, a suspension of 1.0 g.L⁻¹ of mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S nanocomposite allowed removal of 86% of 20 mg.L⁻¹ solution of phenol at pH = 5.44, with 21% dissolved oxygen, with 77.8% TOC removal. A degradation rate of 92% with 67% of TOC removal were obtained at 10 mg.L⁻¹ of diclofenac and 1.0 g.L⁻¹ of catalyst, pH = 5.9, 21% of dissolved oxygen and 0 mM of H₂O₂ after 4h of reaction. Twelve phenol photoproducts, and ten of diclofenac were identified by HPLC/MS. With the mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S catalyst, 84% removal of phenol degradation efficiency was achieved after five consecutive photocatalytic cycles.

Key words: montmorillonite, CdS, CuS, lanthane, methylene blue, phenol, diclofenac, 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 Saad DAHLEB Blida 1 en Algérie sous la direction du Professeur **Hussein KHALAF** et le laboratoire de chimie physique 1 de l'université de la Corogne en Espagne sous la direction du Professeur **Moisés CANLE LOPEZ**. Ainsi que le laboratoire de chimie et énergie durable à l'université Cantoblanco de Madrid en Espagne sous la direction du Docteur **Rufino Manuel NAVARRO YERGA**.

Mes vifs remerciements s'adressent à mon directeur de thèse, le Professeur **Hussein KHALAF** qui n'a épargné aucun effort pour mener à bien ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour l'encadrement efficace, ses qualités humaines, ses encouragements, son aide et les conseils qu'il m'a prodigué tout au long de ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à monsieur le Professeur **Moisés CANLE LOPEZ**. Je peux maintenant lui dire quelle a été ma joie de préparer une thèse sous sa direction. Sa disponibilité tout au long de mon séjour, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, ses qualités humaines et son enthousiasme de chercheur ont instauré une ambiance propice au travail. Qu'il accepte mes sincères remerciements empreints de mon profond respect.

Je souhaiterais également remercier monsieur **Rufino Manuel NAVARRO YERGA**, Docteur et chercheur scientifique à l'institut de catalyse et pétrochimie de Madrid qui a apporté une contribution déterminante à ce travail. Je lui remercie pour le temps qu'il m'a consacré, sa disponibilité et sa grande gentillesse.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Monsieur **Hocine BOUTOUMI**, professeur à l'université de Blida1, pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant de le juger et de présider le jury.

Je remercie également Monsieur **T. Ahmed-Zaid**, Professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, et monsieur **O. BENKORTBI**, Maître de Conférence A à l'université Yahia FARES de Média, ainsi qu'à Madame **Z.**

CHEMAT, Maitre de Conférence A à l'université de Blida1 d'avoir accepté d'être membre de jury de cette thèse.

Je remercie également Monsieur **Fernando Vaquero GANZALEZ**, Doctorant à l'université de Madrid et Madame **Zenydia MARIN RODRIGUEZ**, Doctorante à l'université de Corogne pour leurs aides à mener bien les analyses qui m'étaient indispensables.

Je tiens aussi à remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique Algérien pour le soutien financier de ce travail sous forme d'une bourse du programme national exceptionnel (PNE) à l'université de la Corogne et des stages de courte durée à Madrid et à Corogne.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A mes parents, à mes frères et soeurs, pour leurs aides et leurs encouragements de tous les jours. Ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée à mener à bien ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude pour leurs gentilleses.

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE 1 : GENERALITES SUR LE BLEU DE METHYLENE, LE PHENOL ET LE DICLOFENAC	
1.1. Introduction.....	18
1.2. Types de polluants.....	18
1.3. Voies d'entrée des polluants dans l'environnement.....	19
1.4. Polluants organiques.....	20
1.4.1. Bleu de méthylène.....	20
1.4.2. Phénol.....	22
1.4.3. Diclofénac.....	24
CHAPITRE 2 : PHOTOCATALYSE HETEROGENE	
2.1. Introduction.....	28
2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	28
2.3. Radicaux hydroxyles.....	29
2.4. Modèle de Langmuir Hinshelwood (LH).....	31
2.5. Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse.....	32
CHAPITRE 3 : MATERIAUX SEMICONDUCTEURS	
3.1. Introduction.....	37
3.2. Sulfure de cadmium	37
3.3. Sulfure de cuivre.....	39
3.4. Lanthanides.....	40
3.5. Argiles.....	41
3.5.1. Montmorillonite.....	42
3.5.2. Propriétés de l'argile.....	43

CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction.....	46
4.2. Purification de la bentonite.....	46
4.3. Préparation des catalyseurs mont-La(y)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S et mont-Cu _x Cd _{1-x} S.....	48
4.4. Caractérisation des catalyseurs.....	53
4.5. Evaluation des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène....	53
4.5.1. Dispositif expérimental.....	54
4.5.2. Protocole experimental.....	
4.6. Evaluation du catalyseur mont-La(6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S pour la dégradation du phénol et diclofénac.....	55
4.6.1. Dispositif expérimental.....	56
4.6.2. Protocole expérimental.....	57
4.7. Méthodes de quantification et d'identification.....	58
4.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible.....	58
4.7.2. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP).....	
4.7.3. Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse (CLHP/SM).....	59
4.7.4. Dosage du carbone organique total (COT).....	60
4.7.5. Dosage d'azote organique total (NOT).....	60
4.8. Cinétique de photodégradation.....	
CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSION	62
5.1. Introduction.....	62
5.2. Caractérisation des catalyseurs.....	62
5.2.1. Infrarouge à transformée de fourier (IRTF).....	64
5.2.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	66
5.2.3. Mesures texturales (BET).....	69
5.2.4. Fluorescence des rayons X (FRX).....	
5.2.5. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X ((MEB/ EDXS).....	70
5.2.6. Microscopie électronique à transmission à haute résolution (MET-HR)	74
5.2.7. Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	77
5.2.8. Spectroscopie UV Visible en réflexion diffuse (UV-Vis DRS).....	80

5.2.9. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ ATD)...	83
5.2.10. Point de zéro charge (pH_{PZC}).....	83
5. 2.11. Capacité d'échange cationique (CEC).....	84
5.3. Applications des catalyseurs.....	
5.3.1. Activité photocatalytique des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène.....	84
5.3.2. Etude de la photodégradation du phénol et diclofénac.....	87
5.3.2.1. Adsorption, photolyse et photocatalyse.....	90
5.3.2.2. Optimisation des paramètres opératoires.....	90
5.3.2.2.1. Concentration de l'oxygène dissous.....	93
5.3.2.2.2. Concentration de H_2O_2	96
5.3.2.2.3. Concentration initiale de catalyseur.....	100
5.3.2.2.4. Concentration initiale de polluant.....	102
5.3.2.2.5. pH de solution.....	105
5.5. Minéralisation.....	105
5.6. Identification des produits de dégradation.....	108
5.6.1. Phénol.....	111
5.6.2. Diclofénac.....	113
5.7. Stabilité du catalyseur mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$	
CONCLUSION GENERALE.....	
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
APPENDICES	
A. Liste des symboles et des abréviations	
B. Produits chimiques	
C. Résultats supplémentaires	
D. Contributions scientifiques	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Formule chimique de la molécule de bleu de méthylène.	21
Figure 1.2	Forme incolore du bleu de méthylène.	21
Figure 1.3	Structure de phénol.	22
Figure 1.4	Structure de diclofénac.	26
Figure 2.1	Schéma du principe de la photocatalyse par un semi-conducteur.	29
Figure 3.1	(a) structure hexagonale (wurtzite) et (b) structure cubique (zinc blende) de CdS.	38
Figure 3.2	Représentation schématique de la structure de la montmorillonite.	43
Figure 4.1	Préparation des catalyseurs.	49
Figure 4.2	Image (a) et schéma (b) de dispositif expérimental utilisé pour les réactions photocatalytiques du bleu de méthylène.	54
Figure 4.3	Image (a) et schéma (b) de dispositif expérimental utilisé pour les réactions photocatalytiques du phénol et diclofénac.	56
Figure 5.1	Spectres IRTF de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S, (e) mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S, (f) mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S, (g) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (h) mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S, (i) mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (j) mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (k) mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	63
Figure 5.2	Diffractogrammes DRX de: (a) mont-Na, (b) mont-CuS, (c) mont-CdS, (d) mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S, (e) mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S, (f) mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S, (g) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (h) mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S, (i) mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (j) mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (k) mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S. (*) montmorillonite, (+) CuS et (°) CdS.	66

Figure 5.3	Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S, (e) mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S, (f) mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S, (g) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (h) mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S, (i) mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (j) mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (k) mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	67
Figure 5.4	Diamètres des pores de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S, (e) mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S, (f) mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S, (g) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (h) mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S, (i) mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (j) mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (k) mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	68
Figure 5.5	Images MEB (tension d'accélération = 15 kV, courant d'émission = 87400 nA) et les spectres XEDS de: mont-Na (a, f), mont-CdS (b, g), mont-CuS (c, h), mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S (d, i) et mont-La (6%) - Cu _{0.6} Cd _{0.4} S (e, j).	72
Figure 5.6	Images MET de: mont-CdS (a), mont-CuS (b) et mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S (c). MET- HR de mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S (d-e).	74
Figure 5.7	Spectres XPS de: Cd 3d, Cu 2p, et, Cu _{LMM} de : mont-CdS, mont-CuS et mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	76
Figure 5.8	Spectres UV-vis de réflexion diffuse en mode kubelka-Munk de : (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S, (e) mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S, (f) mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S, (g) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (h) mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S, (i) mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (j) mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (k) mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	78
Figure 5.9	Tracés de Tauc pour la détermination des valeurs de bande de gap en utilisant la fonction Kubelka-Munk de: mont-Na (a), mont-CdS (b), mont-CuS (c) et mont-La(6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S (d).	80
Figure 5.10	Courbes ATG et ATD de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S et (e) mont-La(6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	82
Figure 5.11	Détermination du point de charge nulle du catalyseur mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	83

Figure 5.12	Activité photocatalytique des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène. $[BM]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$.	85
Figure 5.13	Evolution de la concentration du phénol par adsorption, photolyse et photocatalyse. $[\text{phénol}]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.4$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 298.0\text{K}$.	88
Figure 5.14	Evolution de la concentration de DIC par adsorption, photolyse et photocatalyse. $[\text{DIC}]_0 = 10\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.9$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 298.0\text{K}$.	88
Figure 5.15	Spectres d'absorption de DIC en absence de catalyseur à différents temps de réaction sous irradiation proche UV-Vis. $[\text{DIC}]_0 = 10\text{mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 293.0\text{K}$.	90
Figure 5.16	Evolution de la concentration du phénol à différents pourcentages d'oxygène. $[\text{phénol}]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 298.0\text{K}$.	92
Figure 5.17	Evolution de la concentration de DIC à différents pourcentages d'oxygène. $[\text{DIC}]_0 = 10\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.9$, $T = 298.0\text{K}$.	93
Figure 5.18	Evolution de la concentration de phénol à différentes concentrations de H_2O_2 . $[\text{phénol}]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $T = 298.0\text{K}$.	94
Figure 5.19	Evolution de la concentration de DIC à différentes concentrations de H_2O_2 . $[\text{DIC}]_0 = 10\text{mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $T = 298.0\text{K}$.	94
Figure 5.20	(a) Evolution de la concentration du phénol à différentes concentrations de catalyseur, et, (b) Effet de la concentration de catalyseur sur la constante de vitesse apparente. $[\text{phénol}]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 298.0\text{K}$.	97
Figure 5.21	(a) Evolution de la concentration de DIC à différentes concentrations de catalyseur, et, (b) Effet de la concentration de catalyseur sur la constante de vitesse apparente. $[\text{DIC}]_0 = 10\text{mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $\text{pH} = 5.9$, $T = 298.0\text{K}$.	97

Figure 5.22	Effet de la concentration de phénol sur la photodégradation (a) et la constante de vitesse apparente(b). [catalyseur] = 1.0 g.L ⁻¹ , P(O ₂) = 21%, pH = 5.4, T = 298.0 K.	99
Figure 5.23	Effet de la concentration de DIC sur la photodégradation (a) et la constante de vitesse apparente (b). [catalyseur] = 1.0 g.L ⁻¹ , P(O ₂) = 21%, pH = 5.9, T = 298.0 K.	99
Figure 5.24	(a) Evolution de la concentration de phénol à différents pH, et, (b) effet du pH sur la constante de vitesse apparente. [phénol] ₀ = 20 mg.L ⁻¹ , [catalyseur] = 1.0 g.L ⁻¹ , P (O ₂) = 21%, T = 298.0 K.	101
Figure 5.25	(a) Evolution de la concentration de DIC à différents pH, et, (b) effet du pH sur la constante de vitesse apparente. [DIC] ₀ = 10 mg.L ⁻¹ , P (O ₂) = 21%, [catalyseur] = 1.0 g.L ⁻¹ , T = 298.0 K.	101
Figure 5.26	Effet de l'irradiation (a), de l'oxygène dissous (b), du pH de la solution (c) et de la concentration du catalyseur (d) sur l'élimination du COT pour le phénol. [phénol] ₀ = 20 mg.L ⁻¹ , T = 298.0 K.	104
Figure 5.27	Effet de la concentration de catalyseur (a) et le pH de la solution (b) sur l'élimination du COT et NOT pour DIC. [DIC] ₀ = 10 mg.L ⁻¹ , P (O ₂) = 21%, T = 298.0 K.	104
Figure 5.28	Chromatogramme CLHP des produits de dégradation du phénol.	106
Figure 5.29	Mécanisme de réaction proposé pour la dégradation photocatalytique du phénol.	107
Figure 5.30	Chromatogrammes CLHP des produits de dégradation de DIC.	109
Figure 5.31	Mécanisme de réaction proposé pour la dégradation photocatalytique du diclofénac.	110
Figure 5.32	Performance de recyclage du catalyseur mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S envers la dégradation du phénol sous irradiation proche UV-Vis.	112
Tableau 3.1	Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.	39

Tableau 3.2	Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.	41
Tableau 4.1	Compositions des phases mobiles des deux composés.	58
Tableau 5.1	Mesures texturales des différents échantillons.	68
Tableau 5.2	Composition chimique des échantillons par fluorescence X.	69
Tableau 5.3	Energies de liaison des niveaux core des échantillons.	74
Tableau 5.4	Composition atomique des surfaces des échantillons.	77
Tableau 5.5	Energies de gap des différents échantillons.	78
Tableau 5.6	Températures (ATG) et pertes de masses correspondantes (ATD) de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S, (e) mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S.	81
Tableau 5.7	CEC de la montmorillonite.	83
Tableau 5.8	Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques.	84
Tableau 5.9	Taux de dégradation, constantes de vitesse apparente et temps de demi-vie de la dégradation du bleu de méthylène. [BM] ₀ = 20 mg.L ⁻¹ , [catalyseur] ₀ = 1.0 g.L ⁻¹ , pH = 6.0.	86
Tableau 5.10	Constantes de vitesse apparente et temps de demi-vie de la dégradation du phénol et DIC sous irradiation proche UV-Vis à différentes concentrations de H ₂ O ₂ à pH de solution. [phénol] ₀ = 20 mg.L ⁻¹ , [DIC] ₀ = 10 mg.L ⁻¹ , P(O ₂) = 21%, T= 298.0 K.	91
Tableau 5.11	Constantes de vitesse apparente et temps de demi-vie de la dégradation du phénol et DIC à différentes concentrations de H ₂ O ₂ à pH naturel de solution. [phénol] ₀ = 20 mg.L ⁻¹ , [DIC] ₀ = 10 mg.L ⁻¹ , P(O ₂) = 21%, T= 298.0 K.	96
Tableau 5.12	Produits de dégradation du phénol identifiés par CLHP/SM.	106
Tableau 5.13	Produits de dégradation de DIC identifiés par CLHP/SM.	111

INTRODUCTION GENERALE

La question de l'eau, problématique récurrente, est l'une des plus stratégiques de notre temps et des plus difficiles parce qu'elle est associée à la vie et qu'elle n'est pas le produit de l'homme. De ce fait, la pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, devient un fléau universel qui entraîne la dégradation de l'environnement, la diminution de la qualité de l'eau et constitue une menace pour la santé publique. Elle a pris la grande part des préoccupations environnementales, du fait que les volumes des eaux usées générées par les différents secteurs d'activités deviennent de plus en plus importants. La pollution des eaux est due:

*au rejet de certains composés chimiques par les industries chimiques, agroalimentaires, pharmaceutiques, pétrochimiques,...

*au rejet des colorants, détergents par les industries textiles et de tanneries.

*à l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides, insecticides, fongicides, herbicides,...

Ces polluants organiques présentent une toxicité certaine. En plus des maladies hydriques qu'ils peuvent causer, certains d'entre eux sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. De plus, leur déversement dans la nature induit la pollution des eaux superficielles et des nappes souterraines.

Pour préserver la qualité de l'eau et protéger l'environnement, il a été nécessaire de mettre en place une réglementation antipollution. Des normes de rejets de plus en plus sévères ont été imposées. Pour respecter ces normes, il importe de mettre en place des procédés efficaces de traitement des eaux avant leur rejet dans le milieu récepteur.

Les eaux polluées peuvent être traitées par des systèmes de traitements biologiques, par adsorption sur charbon actif ou d'autres adsorbants ou par des traitements chimiques conventionnels (chloration, ozonation, etc.). Cependant, dans certains cas, ces procédés ne sont pas suffisants pour atteindre le degré de pureté requis par la loi à cause principalement de la présence de plus en plus de polluants organiques récalcitrants. C'est pour cela qu'il y a une nécessité de plus en plus importante de développer des méthodes de traitements plus efficace.

Dans ce contexte, les procédés d'oxydation avancées (POA) ont un grand intérêt comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [1]. Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dans la production des radicaux hydroxyles très réactifs $\cdot\text{OH}$ et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [2 - 6].

Ainsi, par une sélection appropriée du photocatalyseur semiconducteur, une large gamme de polluants organiques est susceptible de se dégrader à l'aide de ce procédé. Parmi les sulfures semi-conducteurs, Le sulfure de cadmium est largement utilisé dans la photocatalyse à cause de ses propriétés optiques [7]. Le CdS est caractérisé par une bande gap étroite de 2.5 eV, et ses électrons de valence peuvent être facilement excités à la bande de conduction sous irradiation visible [8, 9]. Toutefois, le CdS a le problème de photocorrosion qui conduit à la diminution de sa photoactivité. Un moyen possible pour améliorer l'activité photocatalytique de sulfure de cadmium est de développer un matériau composite à base de CdS et d'autre semiconducteur tel que : Ag_2S [10], Bi_2S_3 [11], PdS [12, 13], ZnO [14, 15], ZnS [16-25] et CuS [26 -29]. Le sulfure de cuivre (CuS), sulfure de métal de transition de type p [30, 31] avec une bande gap étroite de 2.2 eV [32, 33], a attiré une attention considérable en raison de ses propriétés optiques et catalytiques [34-37].

La performance des matériaux composites peut être améliorée en les dopant par des cations métalliques tels que: Pt [38, 39], Co [40], Ni [40, 41], Bi [42], Sr [43] et Ba [44]. Le lanthane (La) est un métal de terre rare qui peut fournir une stabilité structurelle et améliorer l'activité photocatalytique. KAM et al [45] ont démontré que la stabilité et l'activité de Cu/ZnO ont été assurées par l'ajout de lanthane.

De plus, pour rendre toutes les particules des semiconducteurs efficaces pour la photocatalyse et facilement récupérables à la fin de traitement, des efforts ont été déployés pour immobiliser ces sulfures sur un support tel que l'argile [46, 47]. Les minéraux argileux naturels, en l'occurrence la montmorillonite, ont récemment fait l'objet d'une attention considérable comme matériaux alternatifs moins coûteux, non toxiques, abondants et possédant des propriétés multifonctionnelles. Ces derniers sont souvent les plus demandés comme supports des catalyseurs car ils possèdent une structure très stable.

Les travaux présentés dans cette étude ont pour objectifs d'élaborer des matériaux photocatalyseurs, à base de sulfures de cadmium et de cuivre dopés par le lanthane et supportés sur une argile naturelle d'origine algérienne, actifs dans le domaine du visible afin d'assimiler les rayonnements solaires et régénérables après réaction. L'ensemble des catalyseurs synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques et leurs activités photocatalytiques ont été évaluées vis-à-vis de l'élimination du colorant modèle bleu de méthylène. Le meilleur catalyseur sélectionné est utilisé pour la dégradation du phénol et du diclofénac afin d'étudier l'effet des paramètres opératoires.

En plus de l'introduction et la conclusion générales, la présente thèse s'articule autour de cinq chapitres explicités ci-dessous:

- Le premier chapitre présente des généralités sur le bleu de méthylène, le phénol et le diclofénac.
- Le deuxième chapitre est axé sur la photocatalyse hétérogène en présentant le principe, les effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé.
- Le troisième chapitre est consacré à la mise en évidence de l'importance des propriétés des minéraux argileux, de sulfure de cadmium, de sulfure de cuivre et des lanthanides.
- Le quatrième chapitre décrit le protocole de préparation des catalyseurs, les méthodes de caractérisation et d'analyse, ainsi que les tests photocatalytiques effectués sous irradiation proche UV Vis.
- Le cinquième chapitre est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différents tests réalisés. Nous avons traité la caractérisation des catalyseurs, dans cette partie, nous avons présenté l'ensemble des résultats obtenus de la spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX), la surface spécifique (BET), l'analyse MEB/EDXS, l'analyse MET, la fluorescence des rayons X (FRX), la spectrophotométrie UV-Vis DRS, l'analyse XPS et l'analyse thermique ATD/ATG. Ensuite, nous avons abordé les résultats de la photoactivité des catalyseurs vis-à-vis de l'élimination du bleu de méthylène. Enfin, l'étude de l'influence de quelques paramètres sur la photodégradation du phénol et diclofénac en utilisant le catalyseur idéal sélectionné est entreprise.

CHAPITRE 1

GENERALITES SUR LE BLEU DE METHYLENE, LE PHENOL ET LE DICLOFENAC

1.1. Introduction

Les rejets liquides issus de différentes industries sont extrêmement hétérogènes, leurs compositions chimiques varient en fonction du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente: matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides,...) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degrés de toxicité.

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à trois composés modèles; le diclofénac, le phénol et le bleu de méthylène. Ces composés ont été choisis en raison de leurs implications dans plusieurs problèmes environnementaux et sanitaires.

1.2. Types de polluants

Les eaux résiduaires peuvent contenir des polluants chimiques qui peuvent être organiques, minéraux ou métalliques. A cette diversité s'ajoutent les problèmes de stabilité chimique de la molécule (ou ion) et de l'état physico-chimique du polluant dans l'eau: il peut être soit insoluble dans l'effluent (on a alors des matières flottantes, des précipités ou des matières en suspension donnant des systèmes hétérogènes), soit soluble (présence de matières dissoutes dans l'eau en concentration souvent inconnue). Dans certaines conditions, des polluants peuvent se rassembler sous forme de colloïdes, c'est-à-dire des agrégats dont la stabilité dépend des conditions physico-chimiques (concentration, pH). Le devenir des molécules polluantes dépend également de leur accessibilité. De plus, certains polluants peuvent être présents dans le milieu sous des formes qui les rendent non disponibles pour les êtres vivants. Ils peuvent par exemple être adsorbés fortement par différentes substances présentes dans le milieu naturel. Ces processus contribuent à limiter la biodisponibilité des polluants et réduisent de ce fait leur écotoxicité. On comprend alors pourquoi un traitement de dépollution ne peut être unique. En matière de procédés de traitement, la nature

variable des effluents (pollution particulière, pollution soluble...) et notamment la présence de différents polluants impliquent donc de mettre en oeuvre des procédés ciblés en fonction de la nature de l'effluent (nature chimique, concentration) [48].

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

-Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes. Par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques.

-Une pollution toxique (à des degrés variables) qui proviennent des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques...

-Des pollutions azotées et phosphorées.

-Des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, des rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports et de la santé [48].

1.3. Voies d'entrée des polluants dans l'environnement

Les polluants entrent dans l'environnement par deux grandes voies qui sont les sources ponctuelles et les sources diffuses :

- Les sources ponctuelles sont des points d'entrée fixes des contaminants ; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être: des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques et des lixiviats des décharges.

- Les sources diffuses quant à elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines.

En plus des effluents des stations d'épuration, il existe d'autres voies d'entrée des polluants dans l'environnement. Ces dernières sont souvent liées à l'utilisation des composés et à leur mode d'application. Par exemple, les antibiotiques à usage vétérinaire peuvent être dispersés par les excréments des animaux, les composés contenus dans les produits à usage ménager peuvent

entrer dans l'environnement par les lixiviats des décharges municipales. Il est donc nécessaire de considérer la nature et l'utilisation des composés afin d'identifier leurs différentes voies d'entrée.

1.4. Polluants organiques

Les polluants organiques sont des molécules définies par les propriétés suivantes :

-Toxicité: elles présentent un ou plusieurs impacts nuisibles prouvés sur la santé humaine et l'environnement.

-Persistance dans l'environnement: ce sont des molécules qui résistent aux dégradations biologiques naturelles.

-Bioaccumulation: les molécules s'accumulent dans les tissus vivants et leurs concentrations augmentent le long de la chaîne alimentaire. En plus de leurs propriétés de persistance et de bioaccumulation, ces molécules ont tendance à se déplacer de très longues distances et se déposer loin des lieux d'émission. C'est le cas par exemple des pesticides, des colorants, des hydrocarbures et du phénol et ses dérivés.

1.4.1. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène (BM) ou chlorure de méthylthioninium est un composé organique dont la formule chimique est bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium chlorure. Il est un colorant cationique qui appartient à la famille des phénothiazines [49]. Il existe sous plusieurs formes hydratées: monohydraté, dihydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté [50].

1.4.1.1. Propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène

La formule chimique du bleu de méthylène est $C_{16}H_{18}ClN_3S$ (Figure 1.1), avec un poids moléculaire correspondant à $373.91 \text{ g.mol}^{-1}$ [51].

Il est commercialisé sous forme de poudre bleuâtre anhydre. Il est soluble dans l'eau (50 g.L^{-1} à 20 °C) et moins soluble dans l'alcool (10 g.L^{-1} dans l'éthanol à 20 °C). Sa structure moléculaire composée de noyaux aromatiques et complexe lui confère un caractère récalcitrant et dangereux pour l'environnement, lorsqu'il est déversé dans la nature.

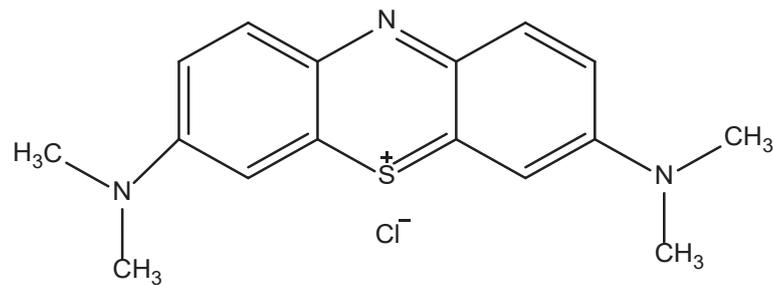


Figure 1.1 : Formule chimique de la molécule de bleu de méthylène.

Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable [52]. Dans la réaction de réduction, le BM se transforme en leuco méthylène incolore, due à la perte du doublet libre de l'azote et introduction d'un atome d'hydrogène. Le BM sous sa forme incolore est:

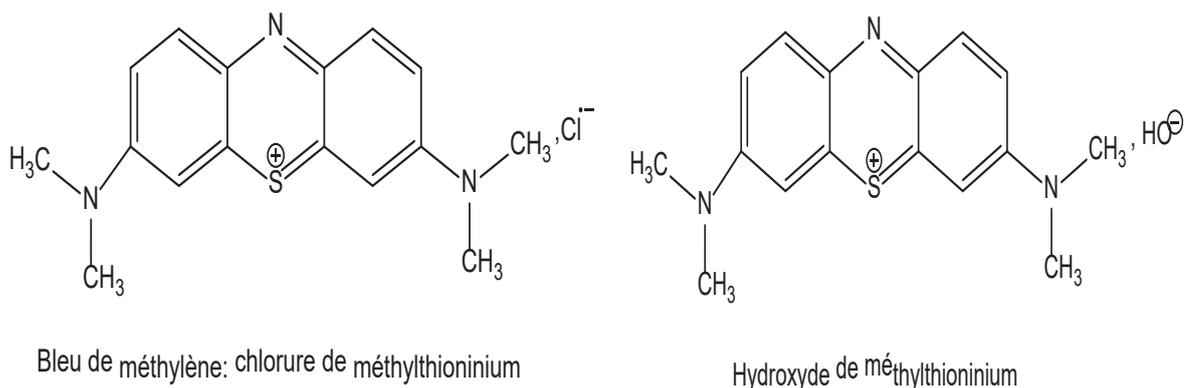


Figure 1.2 : Forme incolore du bleu de méthylène.

1.4.1.2. Utilisation du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est utilisé :

- Comme colorant et sert d'indicateur coloré rédox: sa forme oxydée est bleue tandis que sa forme réduite est incolore.
- Comme colorant dans l'industrie du textile (le coton et la soie), de tannerie et du bois.
- Comme antiseptique en aquariophilie.
- Comme moyen de lutte contre la méthémoglobine.

1.4.1.3. Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit comme médicament, dont la dose totale administré ne doit pas dépasser 7 mg/kg. En revanche, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée, une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée.

Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [53] et les eaux [54]. L'exposition aigue à ce produit peut provoquer une irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux de l'homme et des animaux [54, 55]. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires [54], entrainer des cas d'anémie après une absorption prolongée et augmenter la fréquence cardiaque [56]. Son ingestion par la bouche produit une irritation de l'appareil gastro-intestinal [55], provoque des nausées, des vomissements, transpiration prodigue, confusion mental, cyanose, nécrose des tissus humains et sueurs froides abondantes [54, 56, 57].

1.4.2. Phénol

1.4.2.1. Propriétés physico-chimiques du phénol

Le phénol est de formule brute: C_6H_6O (Figure 1. 3). Il est un solide à 20 °C qui se présente sous forme d'une masse cristalline. En présence d'impuretés ou sous l'influence de l'humidité, de la lumière, de l'air et de certains catalyseurs comme le cuivre et le fer, ce produit peut se teinter en jaune ou en rouge. La solubilité du phénol dans l'eau est de 90 g.L⁻¹ à 20 °C. Le phénol est soluble à plus de 50% dans l'éthanol, le chloroforme, l'éthyl-éther, l'éthyl-acétate, le toluène, le glycérol et l'huile d'olive.

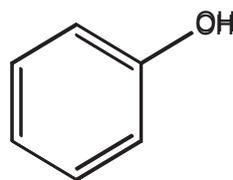


Figure 1.3 : Structure de phénol.

Les principales caractéristiques du phénol sont:

- Masse molaire : 94.11 g. mole⁻¹.
- pKa : 9.9 à 20°C.
- Point de fusion : 41°C.
- Point d'ébullition : 182°C sous pression atmosphérique.
- Densité (liquide) : 1.049.
- Densité (solide) : 1.071.
- pH : environ 5 pour une solution aqueuse à 50 g.L⁻¹ (20°C).
- Par chauffage vers 800°C, le phénol est entièrement décomposé en oxyde de carbone, hydrogène et carbone.
- Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants.
- La réduction du phénol en présence du zinc conduit au benzène.
- A chaud, le phénol liquide attaque l'aluminium, le magnésium, le plomb et le zinc.

1.4.2.2. Utilisation du phénol

Le phénol est utilisé dans plusieurs domaines:

- Industries des matières plastiques (phénolplastiques).
- Industries des fibres synthétiques (polyamides).
- Industries pharmaceutiques.
- Fabrication des détergents, pesticides, colorants, additifs pour huiles, etc.

1.4.2.3. Toxicité du phénol

Le phénol est un produit dangereux pour tous les organismes vivants:

Pour l'homme:

Le phénol est rapidement absorbé par toutes les voies d'exposition. Le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale sont les principaux sites de métabolisation du phénol. Ce polluant est essentiellement éliminé par voie urinaire.

La gravité de l'intoxication cutanée dépend du temps de contact, de l'étendue de la zone exposée, de la concentration du phénol et de la successibilité individuelle du sujet. Les symptômes apparaissant très rapidement à savoir : maux de tête, faiblesse musculaire, troubles de la vision, respiration rapide et irrégulière. Les effets locaux rapportés sont des érythèmes ou des dépigmentations cutanées

et, dans les cas les plus sévères, des lésions ou corrosions pouvant même atteindre le stade de nécrose. En plus de l'effet toxique sur le tube digestif, des troubles neurologiques, cardio-vasculaires et une cytolyse hépatique sont observés.

Plusieurs études réalisées en milieu professionnel rapportent des cas d'intoxication chronique qui se caractérisent par des troubles digestifs (vomissements, ptyalisme, diarrhées), des troubles nerveux (vertiges, maux de tête) et des troubles cutanés (érythèmes, eczémas). Ces symptômes sont connus sous le nom de marasme phénique. Dans le cas sévère, on note une atteinte hépatique et rénale [58].

Pour l'animal

Le phénol réduit l'activité enzymatique, des concentrations variant de 5 à 25 mg sont mortelles pour les poissons. Parmi les effets sensibles observés chez les animaux de laboratoire, des transformations histopathologiques du foie et du thymus, la réduction du nombre de certaines cellules du sang, la suppression de la réaction immunitaire et des effets sur le système nerveux [59].

1.4.3. Diclofénac

Parmi les produits pharmaceutiques rapportés dans la littérature, les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) se sont révélés avoir une pertinence particulière étant les contaminants environnementaux les plus fréquemment mentionnés [60]. La raison pourrait être attribuée au taux élevé de consommation de ces médicaments. En outre, les AINS se sont révélés stables jusqu'à 1 an dans l'environnement, ce qui augmente leur risque d'accumulation [61].

Ils possèdent généralement des propriétés analgésiques et antipyrétiques, leur mode d'action est souvent associé à l'inhibition d'enzymes cyclo-oxygénases qui interviennent dans la production des prostaglandines et thromboxanes qui sont des molécules à action hormonale [62].

Parmi les AINS, d'autre part, le diclofénac a été signalé par plusieurs auteurs présents de manière omniprésente dans la plupart des déchets et des eaux potables dans le monde. Il est considéré comme l'un des plus importants contaminants pharmaceutiquement actifs présents dans le cycle de l'eau environnementale.

1.4.3.1. Structure, propriétés physico-chimiques et action pharmacologique du diclofénac

Le diclofénac est un AINS appartenant à la famille des acides aryl-alcanoïques. C'est un dérivé de l'acide phényl-acétique. Sa structure (figure 1.4) contient des groupements phényle, amino et acide acétique.

On appelle l'acide 2- [2 - [(2,6-dichlorophényl) amino] phényl] acétique (nom IUPAC). Dans la forme neutre (formule moléculaire: $C_{14}H_{11}Cl_2NO_2$, poids moléculaire: 296.16), il a une solubilité dans l'eau de 2.37 mg. L^{-1} . Dans les solutions acides (pH 1.1), la solubilité du diclofénac est inférieure à 1 mg. mL^{-1} . En raison de la présence du groupe carboxylique et du groupe amino secondaire qui peut agir comme donneur de protons ou accepteur de protons. Il est principalement utilisé comme sel de sodium qui est connu sous le nom de sel de mono sodium à l'acide 2 - [(2,6 dichlorophényl) amino] benzoïque, [O- (2,6-dichloranilino) phényl] acétate de sodium ou le sodium (O - ((2,6-dichlorophényl) amino) phényl) -acétate.

Pharmacologiquement, le diclofénac peut être classé comme analgésique, non narcotique, antirhumatismatique, inhibiteur de la cyclooxygénase ou AINS. Ce dernier est la classe connue pour le diclofénac. En raison de ses propriétés analgésiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires, il est principalement utilisé pour le traitement des maladies rhumatismales (arthrite rhumatoïde, ostéoarthrite) surtout chez les patients âgés et pour soulager d'autres symptômes des douleurs tels que la goutte, les reins et les calculs biliaires, les migraines aiguës, Bursite, gonflement, raideur, articulation, post-opératoire, douleur post-traumatique et menstruelle. L'inhibition de l'enzyme cyclooxygénase, qui est responsable de la conversion de l'acide arachidonique en prostaglandine, est le principal mécanisme connu de son action [63, 61]. Il est bien connu et commercialement disponible sur le marché dans diverses formes posologiques pharmaceutiques, y compris les formes orales (comprimés, capsules), rectales (suppositoires), injection (solutions intraveineuses), ophtalmiques (gouttes pour les yeux) et à une large gamme de formes posologiques cutanées (pommades et Gels).

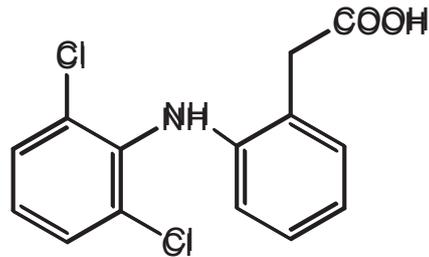


Figure 1.4 : Structure de diclofénac.

1.4.3.2. Toxicité du diclofénac

Pour l'évaluation de la toxicité chronique, [64, 65] ont étudié les effets toxiques sublétaux du diclofénac sur les poissons, (*Oncorhynchus mykiss*), exposés à des doses allant de $1 \mu\text{g. L}^{-1}$ à $500 \mu\text{g. L}^{-1}$ sur une période de 28 jours. Les examens histopathologiques des poissons exposés ont montré des effets indésirables tels que des altérations du foie, des reins et des branchies à $5 \mu\text{g. L}^{-1}$ [64] et même à $1 \mu\text{g. L}^{-1}$ [65, 66] probablement en raison de la bioaccumulation. De plus, des tests de toxicité aiguë (4 jours) ont été réalisés par HONG et al [67] pour la détermination de l'effet toxique du diclofénac sur les poissons medaka mâles (*Oryzias latipes*). A la concentration environnementale de $1 \mu\text{g. L}^{-1}$, ils ont proposé que le diclofénac soit susceptible de provoquer une toxicité cellulaire, une génotoxicité et des effets oestrogéniques sur les poissons exposés, comme l'ont montré l'élévation de trois biomarqueurs du cytochrome P450, p53 et de la vitellogénine dans les tissus.

La toxicité n'était pas limitée au diclofénac seulement, mais elle s'étendait aussi à ses produits de transformation qui se révélaient plus toxiques que le diclofénac lui-même. Il a été signalé que la phytotoxicité du diclofénac au microalgue chlorophyte unicellulaire (*Scenedesmus vacuolatus*) a augmenté de six fois après 53 heures d'exposition au soleil [68].

La photosensibilisation et donc les effets indésirables photobiologiques du diclofénac irradié ont été démontrés par [69]. Moore et al [69] prouvent la capacité du diclofenac à former des singlet $^1\text{O}_2$ (espèces d'oxygène réactif) et des espèces de radicaux libres (générés par l'homolyse de la liaison photolabile carbone-halogène) qui peuvent réagir de manière covalente avec plusieurs composés cibles biologiques (lipides, protéines et / ou ADN) conduisant à un effet toxique exagéré (en particulier le cancer de la peau). Sur la base d'espèces réactives d'oxygène et d'un essai de liaison à l'ADN. ONOUE et al [70] ont été en mesure de

prédire le risque photogénotoxique de diclofenac irradié. Le 8-chloro-9-H-carbazole acide acétique, l'analogue du médicament phototoxique carprofène, considéré comme la principale raison des réponses de photosensibilité induites par le diclofénac par la formation de radicaux libres [69, 71]. La lyse des globules rouges se produit uniquement en présence d'acide acétique 8-chloro-9H-carbazole indiquant que le substituant de chlore joue un rôle important dans le processus d'hémolyse des globules rouges [71].

En outre, le diclofénac ne se produit pas dans l'environnement en tant que contaminant unique, mais en tant que mélanges complexes avec d'autres produits pharmaceutiques. Par conséquent, CLEUVERS [72] a étudié la toxicité synergique du diclofénac sur les organismes aquatiques de différentes classes taxonomiques. Ils ont révélé que le diclofénac combiné à l'ibuprofène exerçait un effet toxique beaucoup plus fort que ce que l'on pouvait constater pour chaque composé individuellement. En outre, le problème écotoxicologique le plus fréquemment publié dans différents pays est la mort du vautour après avoir balayé le bétail traité au diclofénac. Le déclin rapide de la population de vautours a été signalé en Inde, au Pakistan, au Népal et en Égypte [73 - 78] probablement en raison de différents mécanismes de toxicité tels que l'augmentation de la production d'espèces réactives d'oxygène, l'interférence avec le transport de l'acide urique [79] et l'inhibition des prostaglandines rénales [80].

Sur la base de l'information mentionnée précédemment, on peut conclure que le diclofénac pose définitivement un risque sur les écosystèmes où il est présent.

CHAPITRE 2

PHOTOCATALYSE HETEROGENE

2.1. Introduction

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . De plus, ils fonctionnent à température et pression ambiante.

Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [81, 82].

2.2. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [2]:

- A/ Transfert des réactifs vers la surface du solide.
- B/ Adsorption des réactifs sur le catalyseur.
- C/ réaction des réactifs adsorbés à la surface.
- D/ Désorption des produits de la surface catalytique.
- E/ Transfert des produits quittant le catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape C (Figure 2.1). Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photocatalyseur doit absorber une énergie suffisante pour créer une paire électron-trou $\{e^- \text{ } h^+\}$ (réaction 2.1). Pour ce faire, le semiconducteur absorbe des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction et crée de paires électron-trou qui se dissocient en photoélectrons libres dans la bande de conduction et en phototrous dans la

bande de valence [2]. Les photoélectrons (e^-) et les phototrous (h^+) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes [83, 84] suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges et ainsi donner un coup d'arrêt au processus, ou migrer vers la surface du semiconducteur et ainsi réagir avec les espèces adsorbées. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène O_2 pour former les radicaux anions superoxyde $O_2^{\cdot-}$. Les trous réagissent avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions HO^- et les composés organiques RH adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant les radicaux HO^\cdot et R^\cdot .

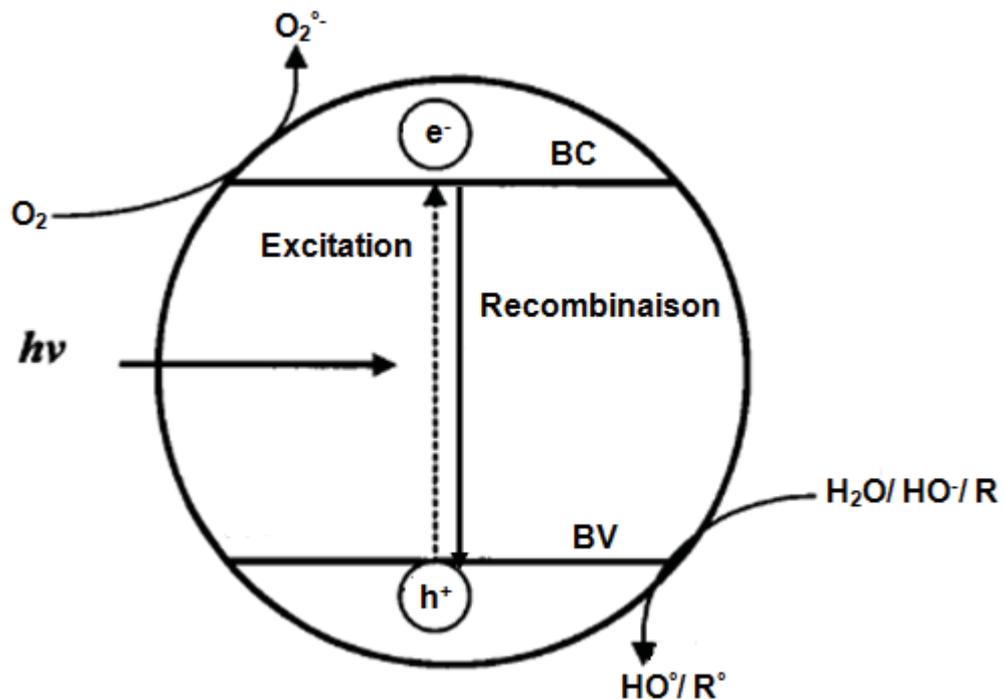


Figure 2.1 : Schéma du principe de la photocatalyse par un semi-conducteur.

2.3. Radicaux hydroxyles

2.3.1. Description et caractéristiques de HO^\cdot

Le radical hydroxyle (HO^\cdot) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome.

Le radical hydroxyle est parmi les oxydants connus le plus puissant avec un potentiel redox de 2.7 V/ENH à pH 7 [85, 86]. Il est l'espèce la plus oxydante après le fluor ($E^\circ = 3.03$ V/ENH), plus encore que l'oxygène atomique (2.42 V/ENH) ou encore le chlore (1.36 V/ENH) [87, 88]. En milieu alcalin fort, les radicaux HO^\bullet existent sous leur forme basique conjuguée: le radical anion oxygène $O^{\bullet-}$ ($pK_a = 11.9$) réagissant plus lentement par attaque nucléophile [89]. Aux pH plus acides, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile (Eq. 2.12).



Le temps de demi-vie des radicaux HO^\bullet est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [90].

2.3.2. Mécanisme de dégradation par les radicaux hydroxyles

Les réactions du radical HO^\bullet avec les composés organiques se font selon trois mécanismes principaux et mènent principalement à la formation de radicaux carbo-centrés [91]:

-Abstraction d'atome d'hydrogène : c'est la formation d'un radical organique et d'une molécule d'eau par abstraction d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées.



-Addition électrophile : les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent sur les liaisons insaturées des composés aromatiques (alcènes et alkyles) en formant des radicaux libres.



-Transfert électronique : ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électronique sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Donc, il y a formation des ions de très grande valence ou formation d'un atome ou radical libre.



RX : halogène, RH : composé hydrocarboné, R^\bullet : radical carbo-centré.

-Interaction radicalaire : le radical $\cdot\text{OH}$ réagit avec un autre radical par combinaison afin de former un produit stable.



2.4. Modèle de Langmuir Hinshelwood (L-H)

L'importance de l'étape initiale d'adsorption du composé à dégrader à la surface du photocatalyseur est mise en évidence par l'utilisation du modèle de Langmuir Hinshelwood. C'est un modèle cinétique en catalyse hétérogène reliant la vitesse de disparition d'un composé à sa concentration en solution. Il est souvent employé pour décrire des réactions catalytiques ayant lieu entre deux espèces adsorbées sur une surface. C'est le cas de la photocatalyse. Les composés dégradés par la réaction photocatalytique sont ceux qui se trouvent adsorbés en surface du catalyseur, car ils peuvent entrer en contact avec les espèces radicalaires oxydantes (par exemple HO^\bullet) générées à la surface du photocatalyseur excité. Le modèle de Langmuir est le plus employé dans la littérature pour décrire les réactions photocatalytiques. Ce modèle fut développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [92]. Il fut employé la première fois pour décrire des réactions liquide-solide au début des années 80 [93]. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- à l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption
- l'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface
- la vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution
- les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique v est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée Q , ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté θ [94].

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = k \cdot \frac{Q_e}{Q_{max}} \quad (2.17)$$

On rappelle l'équation de Langmuir décrivant l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide. La quantité de substrat adsorbée à l'équilibre Q_e dépend de la concentration en solution à l'équilibre, notée C_e :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2.18)$$

Il vient donc directement l'expression suivante de la vitesse initiale v_{LH} comme fonction de la concentration C :

$$v_{LH} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (2.19)$$

L'équation (2.19) est souvent utilisée au temps $t=0$. La linéarité du tracé de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{C_0}$ permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne $\frac{1}{k}$ et le coefficient directeur de la droite donne $\frac{1}{k \cdot K}$. Il faut remarquer que les hypothèses d'existence du modèle de Langmuir Hinshelwood sont très restrictives [95]. En pratique, il est parfois difficile de toutes les vérifier. Le modèle LH reste cependant le modèle cinétique le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

2.5. Facteurs influençant l'efficacité de la photocatalyse

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend de plusieurs facteurs qui régissent la cinétique de la photocatalyse. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

2.5.1. Flux de photons

La concentration des paires électrons-trous dans le semiconducteur est proportionnelle aux flux de photons ($E_{p,\lambda}$); il agit sur la vitesse de réaction (U) du processus photocatalytique. Par rapport à la vitesse de réaction, il est possible de différencier deux régimes, d'abord pour un $E_{p,\lambda}$ faible U sera proportionnel à $E_{p,\lambda}$ tandis que pour un $E_{p,\lambda}$ important U devient proportionnel à $E_{p,\lambda}^{1/2}$ [96, 97].

2.5.2. Longueur d'onde

La vitesse initiale de réaction est évidemment dépendante de la longueur d'onde du rayonnement incident. En effet, une longueur d'onde apportant l'énergie suffisante pour franchir le gap est requise. Il convient de vérifier que les réactifs n'absorbent pas une partie du rayonnement sans quoi la réaction ne sera pas uniquement photocatalytique.

Le spectre électromagnétique UV est classé en fonction de la longueur d'onde d'émission comme UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) et UV-C (100-280 nm) [98]. Dans la plupart des études antérieures, la lumière UV-A fournit des photons d'énergie suffisante pour l'activation maximale des photocatalyseurs [99 - 101].

2.5.3. Type de catalyseurs

L'activité photocatalytique d'un catalyseur dépend des propriétés liées au matériau lui-même et de sa composition. Son activité dépend ainsi de sa surface spécifique, de la taille et la distribution en taille des particules, de la nature de la phase cristalline, de sa porosité, et des fonctions de surface du catalyseur.

2.5.4. Masse du photocatalyseur

La quantité de catalyseur mise en oeuvre affecte le rendement de dégradation des polluants lors des procédés de traitement photocatalytique. Plusieurs études ont montré une augmentation du taux de dégradation d'un composé avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Puis il est observé une décroissance de ce taux du fait d'une part de la difficulté de pénétration du rayonnement et d'autre part d'une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur auraient tendance à s'agglomérer et ainsi moins de sites d'adsorption seraient disponibles [102]. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à: i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons [103].

2.5.5. Concentration initiale en polluant

L'effet de la concentration en polluant sur la vitesse de dégradation peut également s'expliquer par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La vitesse de

dégradation des composés organiques est souvent liée à la concentration initiale du polluant. Trois facteurs peuvent être responsables de ce comportement [104, 105]:

-Le processus photocatalytique se produit à la surface du photocatalyseur. Par conséquent, une forte adsorption des molécules à la surface du catalyseur favorise la réaction. D'après le mécanisme L-H, une concentration initiale élevée en polluant se traduit par l'occupation de tous les sites actifs à la surface du catalyseur. Une éventuelle augmentation de la concentration en polluant ne modifie pas la concentration de sites actifs disponibles conduisant à une saturation de la constante de vitesse apparente du premier ordre.

-La photogénération et la diffusion des paires e^-/h^+ ainsi que leurs réactions avec les molécules organiques s'effectuent selon des réactions successives. Cependant, chaque étape peut être une étape limitant le processus photocatalytique. Aux faibles concentrations, la diffusion des charges gouverne le processus et la vitesse de disparition du polluant augmente de façon linéaire en fonction de la concentration. À l'inverse, pour des concentrations élevées, la production de charges devient l'étape limitant la réaction et la cinétique de dégradation de molécules organiques devient indépendante de la concentration en polluant.

-Les intermédiaires formés pendant le processus photocatalytique modifient la vitesse de dégradation des composés de départ. La concentration des produits intermédiaires adsorbés augmente avec la concentration du polluant, ce qui modifie la vitesse de la réaction.

2.5.6. pH

La spéciation de bon nombre de composés organiques portant des fonctions acides bases, est affectée par le pH du milieu dans lequel ils se trouvent. En effet, en fonction du pH du milieu, un composé peut être protonné, déprotonné ou être neutre.

Le pH affecte également la charge des groupements présents à la surface du catalyseur. Il affecte ainsi l'attraction électrostatique catalyseur/polluant, l'adsorption du composé sur le catalyseur et au final, le rendement de la réaction de photocatalyse. Les groupements hydroxyles se trouvant à la surface du catalyseur, ont des propriétés amphotères. Ces groupements peuvent être

protonnés où déprotonnés. Dans le cas où ils sont protonnés, la charge de surface du catalyseur est positive et quand ils sont déprotonnés, la charge de surface est négative. Ainsi, selon le pH du milieu, la charge du catalyseur peut être positive ou négative.

Le point de charge nulle (P_{zc}) correspond à la valeur de pH où les charges de surface dues aux ions H_3O^+ et HO^- sont en nombre équivalent, la charge globale de la surface devient nulle. L'ionisation de la surface du catalyseur se fait selon les conditions suivantes :

- Pour $pH < P_{zc}$ (condition 1), la surface se charge positivement.
- Pour $pH > P_{zc}$ (condition 2), la surface se charge négativement.

Dans le cas où la charge des groupements présents à la surface du catalyseur est la même que la charge du polluant, il y a répulsion électrostatique, l'adsorption des polluants n'est pas favorisée, ce qui impacte le taux de dégradation. Une charge de surface des catalyseurs différente de celle du polluant est donc a priori plus favorable à la dégradation du polluant.

2.5.7. Température

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du catalyseur est faible. Cependant, de forts changements de température entraîneront des modifications des propriétés adsorbantes du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [106].

La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de $80^\circ C$, l'adsorption des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et $80^\circ C$ [2]. La faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation ($5- 20 \text{ KJ mol}^{-1}$) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires [107].

2.5.8. Accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 , ...)

La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces O_2^* très réactives. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison trou/électron. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [108]. L'énergie minimum requise à la réduction de l'oxygène pour réduire les radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles HO^* par rupture photolytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié.

CHAPITRE 3

MATERIAUX SEMICONDUCTEURS

3.1. Introduction

Les matériaux semiconducteurs, CdS et CuS, sont largement utilisés en photocatalyse à cause de leurs propriétés physiques, chimiques, magnétiques et optiques. Le CdS présente une faible stabilité. De ce fait, il est nécessaire de le combiner avec un autre semiconducteur tel que CuS et un ion lanthanide tel que lanthane (La) comme co-catalyseur. Le CuS et La peuvent augmenter l'activité photocatalytique et empêchent la photocorrosion de CdS car ils favorisent la séparation des électrons et trous photogénérés.

Plusieurs études ont montré que la fixation d'un semiconducteur sur un support approprié a plusieurs avantages dans le processus de la photocatalyse: (1) augmente l'activité du semiconducteur; (2) minimise la recombinaison électron/trou ; (3) augmente l'adsorption des polluants et (4) empêche l'agrégation des particules de semiconducteur. Dans ce contexte, l'argile (en particulier la montmorillonite) en raison de ces propriétés spécifiques d'échange ionique et d'adsorption est un bon support pour soutenir des semiconducteurs sur sa surface.

3.2. Sulfure de cadmium

Les composés II-VI sont des semi-conducteurs à gap direct. Ils ont en général une bande interdite assez large avec un gap supérieur à 2 eV. Ces caractéristiques font d'eux des matériaux adéquats à l'usage dans les régions proche-ultraviolet et visible du spectre de la lumière. Le semi-conducteur CdS présente un intérêt tout à fait remarquable vu la simplicité de sa synthèse et les bons résultats optique qui permet d'obtenir [109, 110].

3.2.1. Structure cristalline de CdS

Le sulfure de cadmium est un semiconducteur qui se cristallise sous forme d'une structure cubique de zinc blende ou hexagonale wurtzite.

La Figure 3.1 illustre ces deux types de structures cristallines. La structure du type blende est une structure cubique à faces centrées (CFC) dont la maille primitive

contient 4 cations (Cd^{2+}) et quatre anions (S^{2-}). Chaque espèce d'un constituant est entourée à égale distance par quatre atomes de l'autre constituant. L'ensemble définit un tétraèdre régulier dont les atomes occupent les sommets.

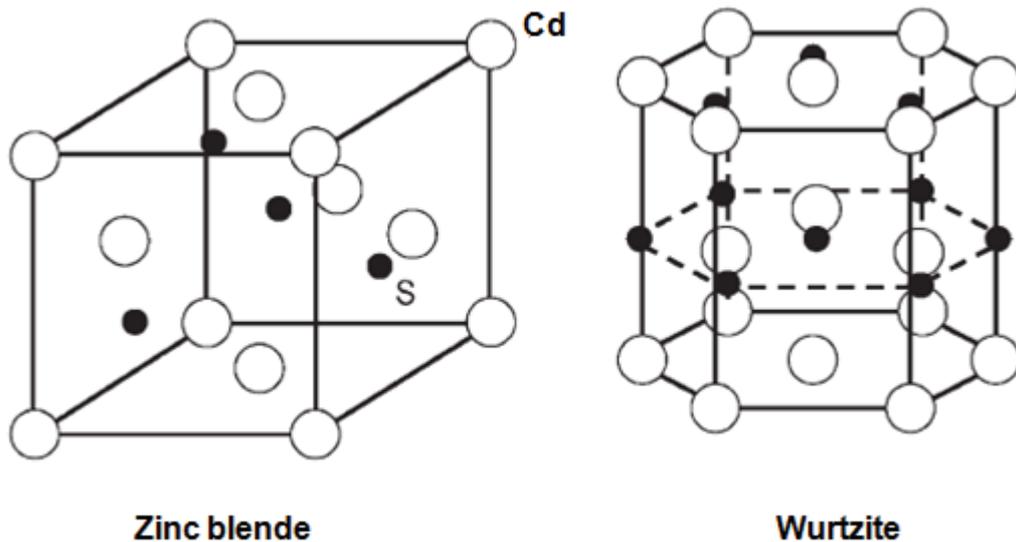


Figure 3.1: (a) structure hexagonale (wurtzite) et (b) structure cubique (zinc blende) de CdS [111].

Dans les conditions ambiantes, la structure la plus stable est la structure hexagonale. Dans des travaux antérieurs, une transition de la phase cubique vers l'hexagonale s'est produite après l'application d'une température de 300°C - 400°C [112, 113]. Il a été rapporté que l'existence d'une structure cubique, hexagonale ou mixte est due aux conditions de préparations [114, 115].

3.2.2. Structure de bandes du CdS

Les semi-conducteurs II-VI sont constitués par l'association des atomes de la colonne II avec ceux de la colonne VI de la table périodique des éléments chimiques (Tableau 3.1).

Les structures électroniques fondamentales respectives du cadmium et du soufre sont:

- Cd: $[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
- S: $[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$

L'interaction de ces atomes, mettant en commun leurs électrons de valence, crée des orbitales moléculaires de type s et p, liantes et antiliantes. Les états liants sont occupés alors que les états antiliants sont vides. Lors de la

formation du cristal, l'interaction entre ces orbitales pour un grand nombre d'atomes donne naissance aux bandes d'énergie. Ainsi, la BV du CdS est essentiellement constituée d'orbitales p liantes du soufre tandis que la BC est principalement constituée d'orbitales s antiliante du cadmium.

Tableau 3.1: Extrait du tableau périodique des éléments chimiques.

IA-B	IIA-B	IIIB	IVB	VB	VIB	VII B
Li ^{Z=3}	Be⁴	B ⁵	C ⁶	N ⁷	O⁸	F ⁹
Na ¹¹	Mg¹²	Al ¹³	Si ¹⁴	P ¹⁵	S¹⁶	Cl ¹⁷
Cu ²⁹	Zn³⁰	Ga ³¹	Ge ³²	As ³³	Se³⁴	Br ³⁵
Ag ⁴⁷	Cd⁴⁸	In ⁴⁹	Sn ⁵⁰	Sb ⁵¹	Te⁵²	I ⁵³
Au ⁷⁹	Hg⁸⁰	Ti ⁸¹	Pb ⁸²	Bi ⁸³	Po⁸⁴	At ⁸⁵

3.3. Sulfure de cuivre

CuS est un semiconducteur de type p. La partie supérieure de la bande de valence est principalement composé de états bien hybridés de Cu 3d et S 3p, tandis que la partie supérieure de la bande de conduction consiste principalement de l'état Cu 4s. La bande gap a été trouvée d'être de transition direct à travers l'analyse de la symétrie de ces états. Il a été aussi trouvé que la dispersion de la bande de valence est relativement grande en raison de l'hybridation considérable des états de Cu 3d et S 3p. Cette bande de valence dispersée est responsable de l'apparition de la conduction électrique de type p dans ce matériau. D'autre part la dispersion de la bande de conduction est plutôt petite, probablement de la structure feuilletée, en comparaison avec les matériaux conducteurs de type n.

Les sulfures de cuivre sont une classe particulièrement intéressante de sulfures métalliques en raison de leur capacité de se former avec diverses stœchiométries. Le système cuivre-sulfure peut exister dans les phases chalcocite (Cu₂S) et covellite (CuS), avec plusieurs phases stables et métastables de diverses stœchiométries entre les deux idéaux [116]. Le sulfure de cuivre est trouvé d'exister en deux formes à températures ambiante comme « cuivre riche » et « cuivre pauvre ». Les phases de cuivre riche existent en anilite (Cu_{1.75}S), digenite (Cu_{1.8}S), djurleite (Cu_{1.94}S) et chalcocite (Cu₂S). La phase de cuivre

pauvre existe comme covellite (CuS). La covellite a été connue d'exister en deux formes, CuS marron et CuS vert.

Différents travaux ont rapporté la formation de la phase hexagonale de la covellite CuS par une méthode hydrothermale en utilisant l'eau distillée comme solvant [117-119], et solvothermale en utilisant l'éthylène glycol [116, 120] et l'éthanol [121] comme solvants. Dans un autre travail, SARANYA et al [122] ont démontré la présence d'une petite quantité de Cu₂S avec une majorité de CuS lors de l'utilisation de thiosulfate de soufre comme source de soufre. Une étude menée par THONGTEM et al [123] sur la synthèse du CuS par micro-onde à 180 W pendant 24 et 72 cycles (1200 et 3600 s), a confirmé la formation de la phase hexagonale pure de CuS.

3.4. Lanthanides

Les lanthanides (terres-rares) sont connus surtout pour leurs propriétés de luminescence. Les transitions électroniques, qui se traduisent par des bandes d'absorption et d'émission étroites, s'étendent de l'infrarouge à l'ultraviolet. La famille des lanthanides s'étend du lanthane (Z = 57) au lutétium (Z = 71). En parcourant la période, la configuration électronique de l'atome varie de [Xe] 4f⁰5d¹6s² à [Xe] 4f¹⁴5d¹6s² (Tableau 3.2), conduisant ainsi au remplissage progressif de la sous-couche 4f. Ces éléments se trouvent le plus souvent sous la forme d'ions trivalents (notés Ln(III) ou Ln³⁺) de configuration [Xe] 4f^N, N étant le nombre d'électrons de la couche f. Ainsi, la perte d'un électron 4f et des deux électrons 6s conduit à l'ion lanthanide trivalent qui est le degré d'oxydation le plus stable pour toute la série.

Les lanthanides ont la même configuration électronique externe et, de ce fait, des propriétés chimiques très voisines. La série des terres-rares correspond au remplissage progressif de la couche 4f qui détermine ainsi les propriétés optiques de chaque terre-rare. Les électrons de la couche 4f incomplète sont alors optiquement actifs contrairement aux électrons des couches pleines 5s et 5p.

Tableau 3.2 : Configurations électroniques des lanthanides et de leurs ions trivalents.

Numéro atomique Z	Nom	Symbole	Configuration électronique Ln	Configuration électronique Ln ³⁺
57	Lanthane	La	[Xe]5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁰
58	Cérium	Ce	[Xe]4f ¹ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹
59	Praséodyme	Pr	[Xe]4f ³ 6s ²	[Xe]4f ²
60	Néodyme	Nd	[Xe]4f ⁴ 6s ²	[Xe]4f ³
61	Prométhéum	Pm	[Xe]4f ⁵ 6s ²	[Xe]4f ⁴
62	Samarium	Sm	[Xe]4f ⁶ 6s ²	[Xe]4f ⁵
63	Europium	Eu	[Xe]4f ⁷ 6s ²	[Xe]4f ⁶
64	Gadolinium	Gd	[Xe]4f ⁷ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ⁷
65	Terbium	Tb	[Xe]4f ⁹ 6s ²	[Xe]4f ⁸
66	Dysprosium	Dy	[Xe]4f ¹⁰ 6s ²	[Xe]4f ⁹
67	Holmium	Ho	[Xe]4f ¹¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁰
68	Erbium	Er	[Xe]4f ¹² 6s ²	[Xe]4f ¹¹
69	Thulium	Tm	[Xe]4f ¹³ 6s ²	[Xe]4f ¹²
70	Ytterbium	Yb	[Xe]4f ¹⁴ 6s ²	[Xe]4f ¹³
71	Lutécium	Lu	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²	[Xe]4f ¹⁴

Tous les ions lanthanides, excepté La(III) et Lu(III) (de configurations respectives 4f⁰ et 4f¹⁴) sont luminescents. Les ions lanthanides ont des coefficients d'extinction molaire faibles (entre 1 et 10 L.mol⁻¹.cm⁻¹) et certains ions présentent une durée de vie de luminescence longue (de l'ordre de la milliseconde pour les ions Eu(III) et Tb(III)). L'efficacité de la luminescence des ions Ln(III) est liée à la différence d'énergie entre les niveaux excités et le niveau fondamental: plus la différence d'énergie est faible, plus les processus de retour à l'état fondamental "désexcitation" non radiatifs sont probables.

3.5. Argiles

En général l'argile est définie comme étant toute fraction du sol d'aspect granulométrique et de taille inférieure à 2 µm. Les minéraux argileux sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés,

microcristallins, à structure en feuillets (phyllites) provenant de l'altération géochimique et biochimique progressive des minéraux primaires du sol contenant divers éléments tels que le fer, le magnésium, le calcium et le potassium.

3.5.1. Montmorillonite

La montmorillonite est une argile lamellaire qui appartient à la famille des phyllosilicates de type TOT (ou 2:1) dont une couche octaédrique est prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Figure 3.2). Les couches tétraédriques sont engendrées par deux plans superposés: un plan, dit basal, est constitué uniquement d'ions O^{2-} où le deuxième plan, dit compact, est composé d'ions O^{2-} et HO^- disposés de manière jointive. Les sommets des tétraèdres sont formés par trois ions oxygène appartenant au plan basal et par un ion oxygène du plan compact. Le centre du tétraèdre est formé par un petit cation, le plus souvent du silicium Si^{4+} .

Les couches octaédriques sont formées par deux plans compacts d'ions oxygène et/ou hydroxyle. Dans les sites vacants, situés entre six O^{2-} et/ou HO^- , se place un cation (le plus souvent Al^{3+}). Ces éléments s'organisent de façon à former un empilement de couches tétraédriques et octaédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. La distance séparant deux feuillets successifs est appelée distance interfoliaire (notée d_{001}). Cette distance varie selon le type de cation interfoliaire et l'état d'hydratation du milieu où il se trouve. Les feuillets sont maintenus entre eux par des forces de van Der Waals. Ces forces sont générées par les interactions entre les cations interfoliaires et les charges négatives portées par la surface des feuillets. La formule générale de la montmorillonite est $(Si_8)^{IV}(Al_{4-y}Mg_y)^{VI}O_{20}(OH)_4, M_y^+$. M représente le cation compensateur situé dans l'espace interfoliaire et y le degré de substitution.

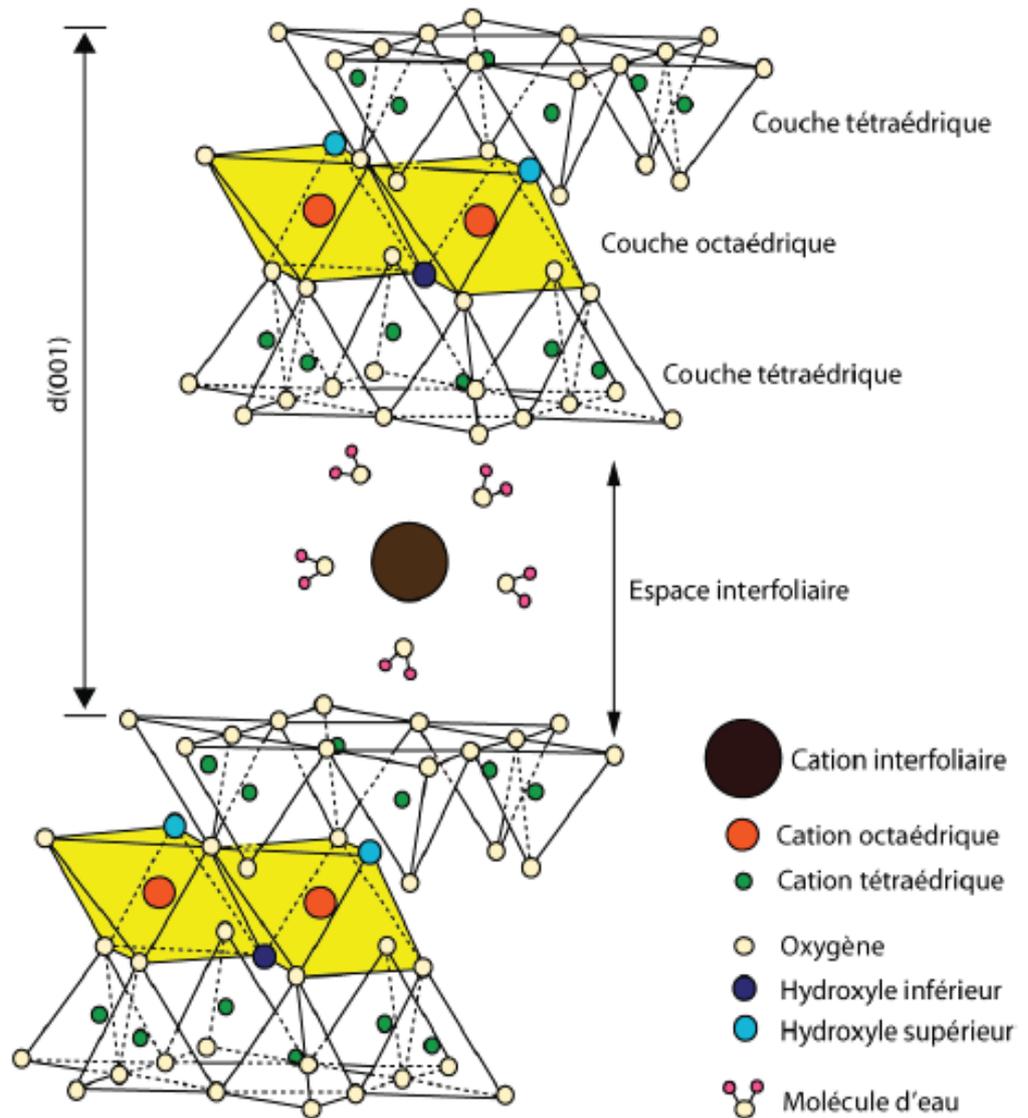


Figure 3.2 : Représentation schématique de la structure de la montmorillonite [124].

3.5.2. Propriétés de l'argile

3.5.2.1. Propriété de gonflement

Parmi les propriétés les plus importantes de l'argile est son gonflement dans l'eau en formant une masse visqueuse et gélatineuse. Son gonflement est dû à son adsorption de l'eau par la structure de sa molécule qui s'effectue entre les feuillets et écarte les uns des autres. L'adsorption de l'eau par l'argile est un processus exothermique qui se traduit par la formation des liaisons d'hydrogènes entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles de l'argile et l'hydratation des cations échangeables [125].

3.5.2.2. Propriétés colloïdales

La stabilité de l'état colloïdale de l'argile est due, tout d'abord, à la taille de ses particules environ 2 μm et aussi à sa charge négative. En effet, les particules d'argile sont dotées de charges négatives importantes. En conséquence, elles se repoussent les unes des autres lorsqu'elles flottent dans l'eau et elles demeurent en mouvement brownien constant. Les particules hydratées se déplacent dans l'eau librement et sont soumises à des forces d'attraction moléculaire qu'elles subissent et aux forces de répulsion dues à la charge négative qu'elles portent. Si les forces électrostatiques de répulsion l'emportent, les particules restent séparées et peuvent donner une suspension stable, l'argile est alors défloculée. La stabilité de la suspension dépend de la charge de particules, la nature de l'atmosphère ionique, le pH et la température [126].

3.5.2.3. Cations échangeables

Une des propriétés les plus anciennement connues des argiles est leur aptitude à retenir des cations. Ces propriétés d'échange sont liées à la structure des minéraux argileux en particulier à l'existence d'espaces interfoliaires entre les feuillets. Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs ont la propriété d'être échangeables par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique. Pour la montmorillonite, la CEC varie de 80 à 150 méq/100g. Des études ont montré l'existence de deux groupes de cations compensateurs, les cations qui permettent d'obtenir la dispersion maximum pour la montmorillonite mais également pour tous les phyllosilicates présentant des propriétés d'hydratation: Na^+ , Li^+ , K^+ et Ag^+ , et les cations qui ne permettent qu'une hydratation limitée à quelques couches d'eau: Cs^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} [127, 128].

Conclusion

L'étude réalisée dans ces trois chapitres a consisté à donner une étude bibliographique particulière en ce qui concerne la dépollution des eaux contenant des composés organiques par photocatalyse hétérogène.

Nous avons commencé par une brève présentation de la pollution liquide et ses différentes sources. Ensuite nous nous sommes étalés sur la présentation des trois molécules organiques modèles choisis pour notre étude à savoir: le bleu de méthylène, le phénol et le diclofénac.

De ce fait, nous avons présenté une des techniques d'oxydation avancées de dépollution concernant ces éléments qui est la photocatalyse hétérogène. Nous avons donné un aperçu sur son principe et les facteurs influençant sur ce procédé.

L'étude bibliographique réalisée dans le troisième chapitre sur le CdS, le CuS, les lanthanides et les argiles (en particulier la montmorillonite) est essentiellement basée sur leurs propriétés structurales et optiques.

CHAPITRE 4

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

4.1. Introduction

Nous allons décrire dans cette partie le procédé d'élaboration de photocatalyseurs, les techniques utilisées pour leur caractérisation et les tests photocatalytiques effectués.

Nous allons donner également un aperçu sur les réacteurs et les lampes que nous avons utilisés pour les tests photocatalytiques ainsi que les différentes analyses des solutions que nous avons effectuées.

Les polluants choisis pour cette étude sont : bleu de méthylène, phénol et diclofénac. Ces polluants existent dans les eaux usées industrielles, en particulier celles des industries pharmaceutiques et chimiques.

4.2. Purification de la bentonite

Le but de la purification est l'élimination des impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite) qui se trouvent dans la bentonite naturelle et le remplacement des cations échangeables par le sodium et surtout l'obtention des fractions granulométriques inférieures à 2 μm .

➤ Lavage par la solution sodique

L'échantillon de bentonite Roussel est dispersé dans l'eau distillée de manière à obtenir une suspension de 10%, le mélange est agité mécaniquement pendant huit heures afin d'assurer une meilleure dispersion.

Après la décantation de la suspension, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1M) et la suspension est soumise de nouveau à une agitation mécanique pendant quatre heures, cette opération est répétée quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile par l'ion sodium (Na^+).

➤ Lavage par l'eau distillée

La bentonite obtenue de la première étape est soumise à un lavage à l'eau distillée afin d'éliminer l'excès de NaCl. Le surnageant est remplacé par l'eau distillée et la suspension est soumise à une agitation mécanique pendant quatre heures, cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à la non décantation de la suspension.

➤ Siphonnage

La suspension est ensuite soumise à une agitation mécanique pendant 15 minutes puis mise dans des éprouvettes de deux litres, la fraction inférieure à 2 µm est siphonnée par aspiration des dix premiers centimètres à l'aide d'une pipette de Robinson-Kohn après huit heures de repos. La quantité siphonnée est remplacée par l'eau distillée. L'opération est répétée autant de fois jusqu'à ce que la suspension devient limpide.

➤ Centrifugation

La suspension obtenue par siphonnage est séparée et lavée quatre fois avec l'eau distillée par centrifugation afin d'éliminer les impuretés restantes et de récupérer la montmorillonite sodique.

➤ Dialyse

Afin d'éliminer les sels résiduels, nous avons procédé à la dialyse, la montmorillonite sodique en suspension ainsi obtenue par centrifugation est mise dans des sacs d'acétate de cellulose. Ces derniers sont mis dans des cristallisoirs (récipients) remplis d'eau distillée. Cette eau est changée toutes les 24 heures jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent.

➤ Séchage

Enfin, la montmorillonite sodique est séchée dans l'étuve à 40°C afin d'éliminer l'eau qu'elle contient. Après séchage, la montmorillonite est broyée pour obtenir une poudre fine que nous avons symbolisé par: mont-Na.

4.3. Préparation des catalyseurs mont-La(y)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S et mont-Cu_xCd_{1-x}S

2 mmol d'acétate de cuivre et acétate de cadmium avec un rapport molaire Cu/Cd de 0.60/0.40, 0.015 mmol de chlorure de lanthane et 6 mmol de thiourée ont été dissous dans 30 mL d'éthylène glycol pour former le complexe La-Cu-Cd-thiourée.

1 g d'argile montmorillonite a été lentement dispersée dans la solution du complexe sous agitation vigoureuse, qui a été poursuivie pendant 3 h pour permettre l'échange d'ions entre les cations du complexe et les cations sodiques échangeables dans l'argile.

Le mélange a été chauffé dans un bain d'huile (huile vaseline) à 160 °C pendant 2 h. Après refroidissement à température ambiante, les échantillons ont été centrifugés et lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois. Le solide a été séché à 40 °C et calciné dans un four micro-ondes à une puissance de 400 W pendant 10 min. Le catalyseur est noté: mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

Les échantillons sans lanthane (mont-Cu_xCd_{1-x}S, où x = 0.0, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 et 1.0) ou avec différentes compositions de La et le même rapport molaire Cu/Cd = 0.60/0.40 (mont-La(y)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, où, y = 4%, 6% et 8%) ont été synthétisés dans les mêmes conditions.

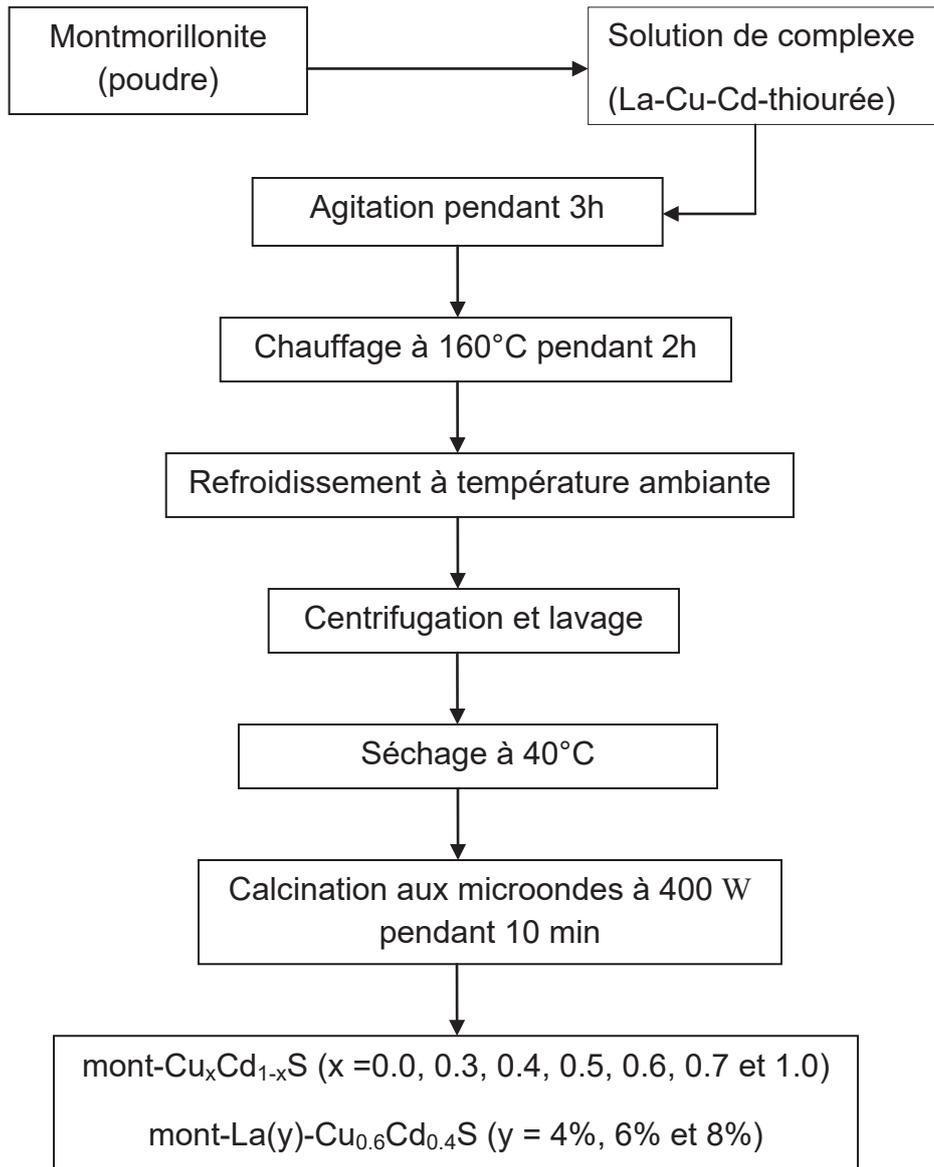


Figure 4.1 : Préparation des catalyseurs.

4.4. Caractérisation des catalyseurs

La connaissance des propriétés physico-chimiques et structurales d'un matériau quel qu'il soit, est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes. Dans ce contexte et pour voir les modifications apportées, les matériaux préparés dans ce travail ont été caractérisés en utilisant plusieurs techniques qui sont décrites ci-dessous :

4.4.1. Infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

L'appareil utilisé est un spectromètre infrarouge à transformée de fourier FT-IR 6300, piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement des résultats. L'échantillon est dispersé dans le KBr pour atténuer les pertes en énergie. Le mélange est comprimé sous vide afin d'avoir une pastille. Les spectres d'absorption ont été réalisés dans le domaine correspondant à des nombres d'onde $\nu = (1/\lambda)$ compris entre 400 cm^{-1} et 4000 cm^{-1} .

4.4.2. Diffraction des rayons X

Les phases cristallines des matériaux résultants ont été déterminées par diffraction des rayons X sur poudre en utilisant un diffractomètre de polycristal X'pert Pro PANalytical polycristal équipé d'un détecteur X'celerator RTMS. L'appareil utilise une cathode de cuivre ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) comme source de rayons X avec un courant de 40 mA et une tension de 45 kV. Les diffractogrammes ont été enregistrés entre 0.4° et 6° ; et ; 4° et 90° avec une vitesse de balayage de $1^\circ/\text{min}$. Cet appareil est couplé à un système d'acquisition de données qui permet l'obtention et le traitement des diagrammes de diffraction.

4.4.3. Mesure texturale (BET)

L'appareil utilisé est de type Micromeritics Tristar II Plus. Les isothermes ont été mesurées dans la gamme $P / P_0 = 0.1 - 1.0$. Les gaz utilisés étaient les suivants: He (pour la mesure du volume mort du porte-échantillon) et N_2 comme gaz d'adsorption. La température de mesure était de l'azote liquide (77.4 K). La gamme utilisée pour calculer la surface spécifique BET était: $P / P_0 = 0.05$ à 0.3 . Le logiciel du contrôle, d'acquisition et de traitement des données a été "MicroActive pour Tristar II Plus", v. 2.03 (Micromeritics).

4.4.4. Fluorescence des rayons X (FRX)

L'appareil utilisé est un spectromètre dispersif de longueur d'onde (WDXRF), 4kW, de type S4 Pioneer (Bruker-AXS) équipé d'un tube Rh / Ag avec des analyseurs de cristaux : LiF200, Ge, PET, OVO-8 et OVO-55. Les détecteurs utilisés sont les suivants: proportionnel (gaz PR) et scintillateur (iodure de sodium). La gamme de détection: $Z = 5 \text{ (B)}$ à 92 (U) . Les échantillons ont été mesurés avec un programme semi-quantitatif dans une atmosphère d'He.

L'évaluation des résultats a été faite par des paramètres fondamentaux à l'aide du logiciel SpectraPlus v. 1.70 (Socabim).

4.4.5. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDXS)

Le MEB utilisé pour la caractérisation de nos échantillons est de type Hitachi TM-1000, équipé d'un système d'analyse EDXS. Il est piloté par un micro-ordinateur muni des logiciels « TM-1000 » pour les images de MEB et « SwifED-TM » pour les spectres EDXS pour l'acquisition et le traitement des résultats.

4.4.6. Microscopie électronique à transmission de haute résolution (MET-HR)

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour observer la microstructure des nanocomposites en utilisant un TEM / STEM JEOL 2100F fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV avec un pistolet à émission de champ, obtenant une résolution ponctuelle de 0.19 nm. Les échantillons ainsi préparés ont été immergés dans de l'éthanol et dispersés par ultrasons pendant 10 minutes. Les particules ont été transférées sur des grilles de cuivre revêtues de carbone.

4.4.7. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)

L'analyse par XPS a été faite à l'aide d'un spectromètre VG ESCALAB 200R équipé d'un analyseur hémisphérique et d'une source de rayons X monochromatique de Mg K α ($h\nu = 1253.6$ eV). La référence pour tous les spectres a été l'orbitale 1s du carbone, dont l'énergie est fixée à 284.7 eV.

4.4.8. Spectroscopie UV Visible en reflectance diffuse (UV-Vis DRS)

Les spectres UV-Vis de reflectance diffuse des échantillons en poudre ont été mesurés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis-NIR Varian Cary 5000 équipé d'une sphère d'intégration à la température. BaSO₄ est utilisée comme référence de mesure et les spectres sont enregistrés sous air et à la température ambiante dans la gamme de longueur d'onde de 200 à 800 nm.

4.4.9. Analyse thermogravimétrique (ATG) et thermique différentielle (ATD)

l'analyse thermique de l'ATG couplée à l'ATD a été réalisée en utilisant un analyseur thermique Mettler Toledo TGA / SDTA 851 dans l'intervalle de température allant de 30°C jusqu'à 900°C à une vitesse linéairement programmée de 10 °C/min.

4.4.10. Point de zéro charge (pH_{PZC})

Le point de charges nulles (pH_{PZC}) est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle. Nous avons utilisé la méthode décrite par [129] pour déterminer le pH_{PZC} du catalyseur mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$.

Cette méthode consiste à ajuster le pH de 50 mL d'une solution de NaCl (0.01 M), à des valeurs variant dans la gamme de 2 à 12, en ajoutant de l'acide chlorhydrique (0.1 N) ou de la soude (0.1 N). Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y ajoute 0.05 g du catalyseur. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 6 h, et le pH final est alors noté.

4.4.11. Capacité d'échange cationique (CEC)

La montmorillonite est caractérisée par une capacité d'échange cationique qui est définie comme étant le nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs présents dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pour équilibrer la charge électrique de 100 g de montmorillonite.

Parmi les nombreuses méthodes proposées pour la mesure de la capacité d'échange cationique, nous avons retenu la méthode de déplacement des cations échangeables par l'ion hexamine du cobalt (III) ou cobalthexamine $[(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{3+}]$ qui donnent des solutions de couleur orange [130]. Cette méthode a été choisie du fait de sa simplicité et de sa rapidité et aussi car l'ion cobalthexamine a un pouvoir de déplacement très élevé de l'ensemble des cations échangeables.

La méthode consiste à mettre en suspension une masse de 500 mg d'échantillon dans 30 mL de cobalthexamine 0.05 N. Le mélange est agité pendant 2 h, puis laissé décanter et le surnageant est récupéré et centrifugé. On mesure ensuite l'absorbance de la solution centrifugée et de la solution initiale de cobalthexamine 0.05 N par un spectrophotomètre UV-visible (Biochrom Libra S

70) à $\lambda_{\max} = 474$ nm (longueur d'onde d'absorption maximale du cobalthexamine). La différence entre ces deux absorbances est due à l'absorption de $(\text{Co}[\text{NH}_3]_6)^{3+}$ sur la montmorillonite. Une droite d'étalonnage établie à partir de cinq solutions étalons (normalité = 0.01 ; 0.02 ; 0.03 ; 0.04 et 0.05 N) de cobalthexamine sert de référence (Fig C.1, Appendice C).

La formule reliant l'absorbance mesurée au maximum de la longueur d'onde 474 nm et la CEC est la suivante :

$$CEC = (C_i - C_f) * \left(\frac{V}{m}\right) * 100 \quad (4.1)$$

Avec:

CEC : Capacité d'échange cationique exprimée en meq/100 g de matériau;

C_i : Concentration initiale exprimée en normalité = 0.05 N;

C_f : Concentration finale (déterminée à partir de l'absorbance à 474 nm);

V : Volume de solution (mL); (ici *V* = 30 mL);

m : Masse d'échantillon en (g). (Dans notre cas *m* = 0.5g de montmorillonite);

4.5. Evaluation des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène

Dans cette partie de notre travail, Nous avons comparé les performances des différents catalyseurs synthétisés sous irradiation proche UV Visible pour la dégradation du bleu de méthylène.

4.5.1. Dispositif expérimental

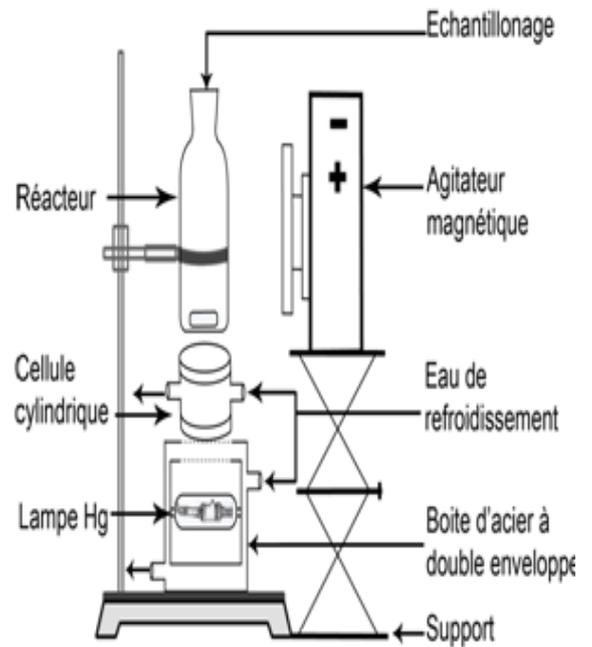
Le système d'irradiation utilise une lampe Hg non plongeante. Il s'agit d'une lampe à vapeur de mercure à haute pression de type Philips HPK 125W (Heraeus Noblelight). La raie la plus intense de cette lampe se situe dans le proche UV à une longueur d'onde voisine de 365 nm. Les raies caractéristiques de la lampe correspondante sont représentées sur la figure C.2 (Appendice C).

Le dispositif présenté sur la figure 4.2 est constitué principalement d'un réacteur de forme cylindrique, en verre Pyrex de 40 mm de diamètre et d'une capacité de 100 mL. Ce photoréacteur est irradié par sa face inférieure. La source d'irradiation est contenue dans une boîte d'acier à double enveloppe dans laquelle circule l'eau froide afin de refroidir la lampe.

Une cellule cylindrique se trouve au dessus de la boîte d'acier dotée de parois en inox d'une hauteur de 30 mm. Les bases supérieures et inférieures de celle-ci sont des filtres en verre et en quartz, respectivement, et à l'intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel. 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.



(a)



(b)

Figure 4.2 : Image (a) et schéma (b) de dispositif expérimental utilisé pour les réactions photocatalytiques du bleu de méthylène.

4.5.2. Protocole expérimental

Un volume de 50 mL d'une solution aqueuse du bleu de méthylène est utilisé à une concentration de 20 mg.L^{-1} . La solution a été préparée dans de l'eau distillée. Une quantité de 50 mg de photocatalyseur est ajoutée à cette solution, ce qui correspond à une concentration en catalyseur de 1.0 g.L^{-1} .

Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 30 min à l'aide d'un agitateur magnétique. Cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne

dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 30 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué, correspondant à $t=0$ min.

La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée et des prélèvements sont effectués à des temps réguliers durant 3 h. Ces échantillons sont centrifugés afin d'éliminer la poudre des catalyseurs. L'absorbance du bleu de méthylène a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Vis SHIMADZU UV-1700 à la longueur d'onde d'absorption maximale de 664 nm.

Les tests de dégradation ont été effectués en gardant le même mode opératoire pour les différents catalyseurs.

4.6. Evaluation du catalyseur mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S pour la dégradation du phénol et diclofénac

Dans cette partie de thèse nous avons étudié les différents paramètres influençant sur l'activité photocatalytique du catalyseur à travers la dégradation du phénol et diclofenac. Les paramètres étudiés sont: la présence d'oxygène dissous, la concentration en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale du catalyseur, la concentration initiale du polluant organique et le pH initial de la solution.

4.6.1. Dispositif expérimental

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 la quelle les lignes d'émission sont à $\lambda_{\text{ext}} = 254, 313, 366, 405, 436, 546$ et 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 2.38×10^{-6} Einstein. s^{-1} comme s'est déterminé par l'acténométrie ferrioxalate de potassium ($\text{K}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$) [131-133], et sa distribution spectrale est représentée dans la figure C.3 (Appendice.C).

Le dispositif, présenté sur la figure (4.3) est constitué principalement d'un réacteur en verre de 60 mm de diamètre et d'une capacité de 400 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 366 nm. Le spectre de transmission de DURAN 50® est représenté dans la figure 4.4b.

La température du milieu réactionnel est maintenue constante et égale à 25°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.

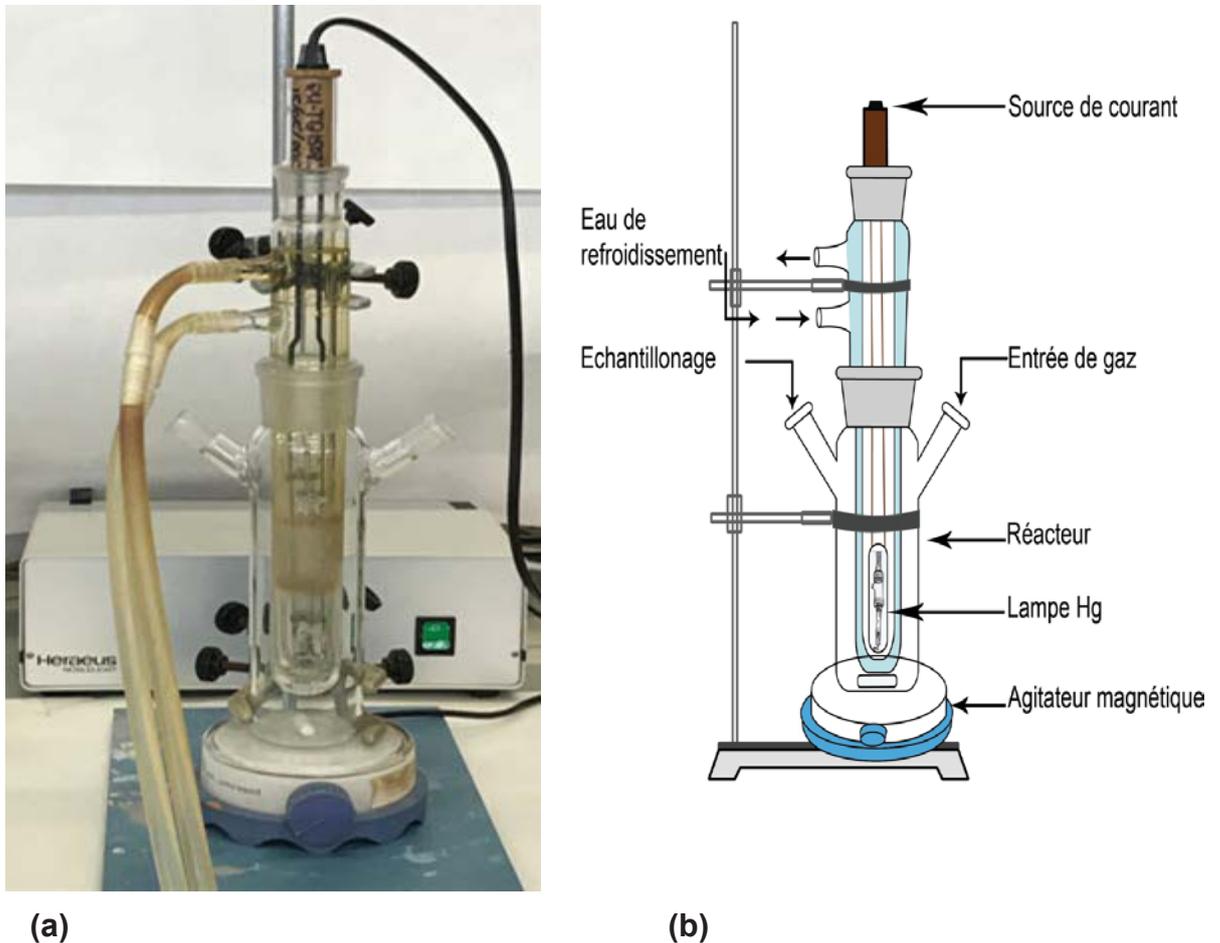


Figure 4.3 : Image (a) et schéma (b) de dispositif expérimental utilisé pour les réactions photocatalytiques du phénol et diclofénac.

4.6.2. Protocole expérimental

Une masse de photocatalyseur correspondante à une concentration bien définie en catalyseur mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ a été ajoutée à 200 mL de la solution aqueuse de: phénol ou diclofénac à pH de solution connu.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité sous agitation magnétique jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. L'agitation permet une répartition

homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution de gaz barboté dans la solution. En pratique, au bout d'un temps égal à 30 min, la concentration est quasiment stabilisée pour les deux composés en solution. Avant de mettre la lampe à l'intérieur du réacteur, un prélèvement est effectué, correspondant à $t=0$ min. La solution continuellement maintenue sous agitation est ensuite irradiée. La durée totale de la réaction photocatalytique est de 240 min (4 h). Des échantillons sont prélevés à la seringue à 30, 60, 120, 180, et 240 min. Ces échantillons sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité $0.45 \mu\text{m}$) afin d'éliminer la poudre de catalyseur. Les concentrations résiduelles sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée et chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

Des expériences préliminaires de photolyse (avec irradiation en absence de catalyseur) et d'adsorption (sans irradiation en présence de catalyseur) ont été faits préalablement.

Pour modifier le pourcentage de l'oxygène dissous, la solution est équilibrée à l'air ambiant sans ajout d'aucun gaz (21% O_2) ou bien saturée en permanence par un flux d'argon (0% O_2) ou d'oxygène (100% O_2). Un volume de H_2O_2 correspondant à l'une des concentrations (3; 5 et 10 mM) a été ajouté à la suspension afin d'étudier l'effet de H_2O_2 . Pour étudier les effets de la concentration en catalyseur et de la concentration en polluant, différentes concentrations en catalyseur (1.5 ; 1.2 ; 1.0 ; 0.8 et 0.5 g.L^{-1}) et concentrations en polluant [(10, 20, 30, 40 et 50 mg.L^{-1} pour le phénol) et (5, 10, 15 et 20 mg.L^{-1} pour le diclofénac)] ont été variées. Le pH de la suspension a été ajusté par NaOH (0.1N) ou HCl (0.1N) à différentes valeurs (3, pH naturel, 7, 9 et 12).

4.7. Méthodes de quantification et d'identification

La cinétique de la réaction a été suivie par deux méthodes d'analyse dont la spectrophotométrie UV-Visible et la 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) et azote organique total (NOT).

4.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible

Le spectrophotomètre UV-Vis LIBRA S70, commercialisé par BIOCHROM a été utilisé pour mesurer l'absorbance du phénol ou diclofénac aux longueurs d'ondes maximales de 270 et 276 nm, respectivement. Les spectres d'absorption des trois composés (Fig C. 4) et les courbes d'étalonnage (Fig C. 5 - C. 7) sont montrées dans l'appendice C.

4.7.2. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

Dans ce travail, nous avons utilisé une colonne KROMAPHASE C18 de longueur 150 mm, de diamètre intérieur de 4.6 mm et de diamètre de particules 5 μm . La chaîne HPLC Thermo Fisher que nous avons utilisée est équipée d'un dégazeur, d'une pompe à gradient quaternaire (P4000), d'un injecteur automatique (AS 3000), d'un détecteur UV à barrette de diodes (UV 6000 LP) et d'un ordinateur équipé du logiciel « CHROMQUEST » qui permet de traiter les résultats obtenus. Un volume de 50 μL d'échantillon (prélevé) est injecté et entraîné dans la colonne grâce à la phase mobile. Les molécules traversent la colonne suivant leur affinité avec la phase stationnaire. Ainsi, des différents temps d'élution, appelés temps de rétention, seront obtenus pour les deux composés. Le débit de la phase mobile est de 1.0 mL. min⁻¹ et sa composition est donnée dans le tableau 4.1.

Les droites d'étalonnage obtenues en traçant l'aire du pic au temps de rétention correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale de chaque composé sont représentées dans les figures C.6 et C.7 et les chromatogrammes sont donnés dans la figure C.8 (Appendice C).

Tableau 4.1 : Compositions des phases mobiles des deux composés.

Composé	Phase mobile	$\lambda_{\text{absorption}}$ (nm)	t_R (min)
Phénol	Acétonitrile/Eau ultrapure (25/75, v/v)	270	6.84
Diclofénac	Eau ultrapure acidifiée (1% acide acétique) / Méthanol (25/75, v/v)	276	6.77

4.7.3. 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 phénol et diclofénac. 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: electrospray positive et négative (ESI – / ESI +).

-Colonne: Phenomenex Kinetex XB-C18 (100 x 2.10mm, 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 : 5 – 25 µL.

4.7.4. Dosage du 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 norme (le standard) 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.

4.7.5. Dosage d'azote organique total (NOT)

L'azote organique total est déterminé par l'analyse de flux continu en utilisant un appareil console Alliance Futura.

L'azote est oxydé en nitrate par le peroxodisulfate de potassium (K₂S₂O₈) en utilisant une ligne de digestion UV, puis les nitrates sont réduits en nitrites par le sulfate d'hydrazine (N₂H₆SO₄). Le nitrite (le nitrite initialement présent et celui obtenu par réduction de nitrate) subit une diazotation en utilisant le sulfanilamide (C₆H₈N₂O₂S) et dichlorhydrate de N-(1-naphtyl)-éthylènediamine (C₁₂H₁₄N₂·2HCl) en formant un colorant azoïque trop coloré de longueur d'onde 540 nm.

4.8. Cinétique de photodégradation

Les procédés de dégradation photocatalytique UV-Vis peuvent être décrits de manière adéquate en utilisant le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood [134], donné par l'équation (4.2): [132]

$$r = \frac{dC}{dt} = k_{LH} \cdot \Theta = k_{LH} \cdot \frac{K_{LH} \cdot C}{1 + K_{LH} \cdot C} \quad (4.2)$$

Où:

C : est la concentration en polluant une fois que l'équilibre d'adsorption a été établi;

k_{LH} : est la constante de vitesse apparente par unité de surface;

Θ : explique la couverture de la surface du catalyseur par les polluants;

K_{LH} : est la constante d'adsorption de Langmuir-Hinshelwood.

En supposant que: $K_{LH} \cdot C \ll 1$, l'éq. (4.2) réduit raisonnablement à un modèle cinétique de premier ordre Eq. (4.3):

$$r = k_{app} \cdot C \quad (4.3)$$

Ou:

$$k_{app} \approx k_{LH} \cdot K_{LH} \quad (4.4)$$

k_{app} est la constante de vitesse apparente du pseudo-premier ordre limitant quand $K_{LH} \cdot C \lll 1$.

L'intégration de l'équation (4.3) entre $t = 0$ et t conduit à l'équation (4.5),

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

Le temps de demi-vie ($t_{1/2}$), la dégradation du polluant à 50% de sa concentration initiale, a été calculée selon l'équation Eq. (4.6):

$$t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{app}} \quad (4.6)$$

CHAPITRE 5

RESULTATS ET DISCUSSION

5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats de la caractérisation des différents photocatalyseurs synthétisés, ainsi que les études cinétiques de leur activité photocatalytique pour la dégradation du bleu de méthylène. Nous discutons également l'influence de différents paramètres opératoires (concentration d'oxygène dissous, la concentration du peroxyde d'hydrogène, concentration de catalyseurs, concentration des polluants et pH initial de solution) sur l'efficacité de la dégradation, la minéralisation en mesurant le COT et NOT, ainsi que l'identification des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation de phénol et diclofénac.

5.2. Caractérisation des catalyseurs

5.2.1. Infrarouge à transformée de fourier (IRTF)

L'analyse de l'argile montmorillonite et des catalyseurs par spectroscopie infrarouge permet d'identifier les différentes liaisons chimiques qui les caractérisent. Les résultats obtenus par cette technique sont représentés par la figure 5.1. Cette figure montre que les principales liaisons chimiques des échantillons sont: La bande d'absorption centrée à 3628 cm^{-1} est attribuée au mode d'élongation de la liaison OH dans $\text{Al} \backslash \text{Al} \backslash \text{OH}$, caractéristique de la montmorillonite [135, 136]. La large bande d'absorption située à 3446 cm^{-1} correspond aux vibrations d'élongation de l'eau physisorbée sur la surface de l'argile [135, 137]. Le pic observé à 2360 cm^{-1} est attribué au OH de H_2O et de CO_2 adsorbé sur la surface lors de la manipulation de l'échantillon sous atmosphère ambiante [138]. Le pic à 1636 cm^{-1} est attribué aux vibrations de déformation des groupements OH dans les molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [139-141]. La bande intense à 1036 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation asymétrique Si-O-Si d'argile [140]. Le pic observé à 914 cm^{-1} est dû aux déformations d'hydroxyde (OH) liées aux atomes Al et / ou Mg [136]. Et aussi, le pic en 620 cm^{-1} est lié aux vibrations d'élongation des atomes tétraédriques de la montmorillonite [140].

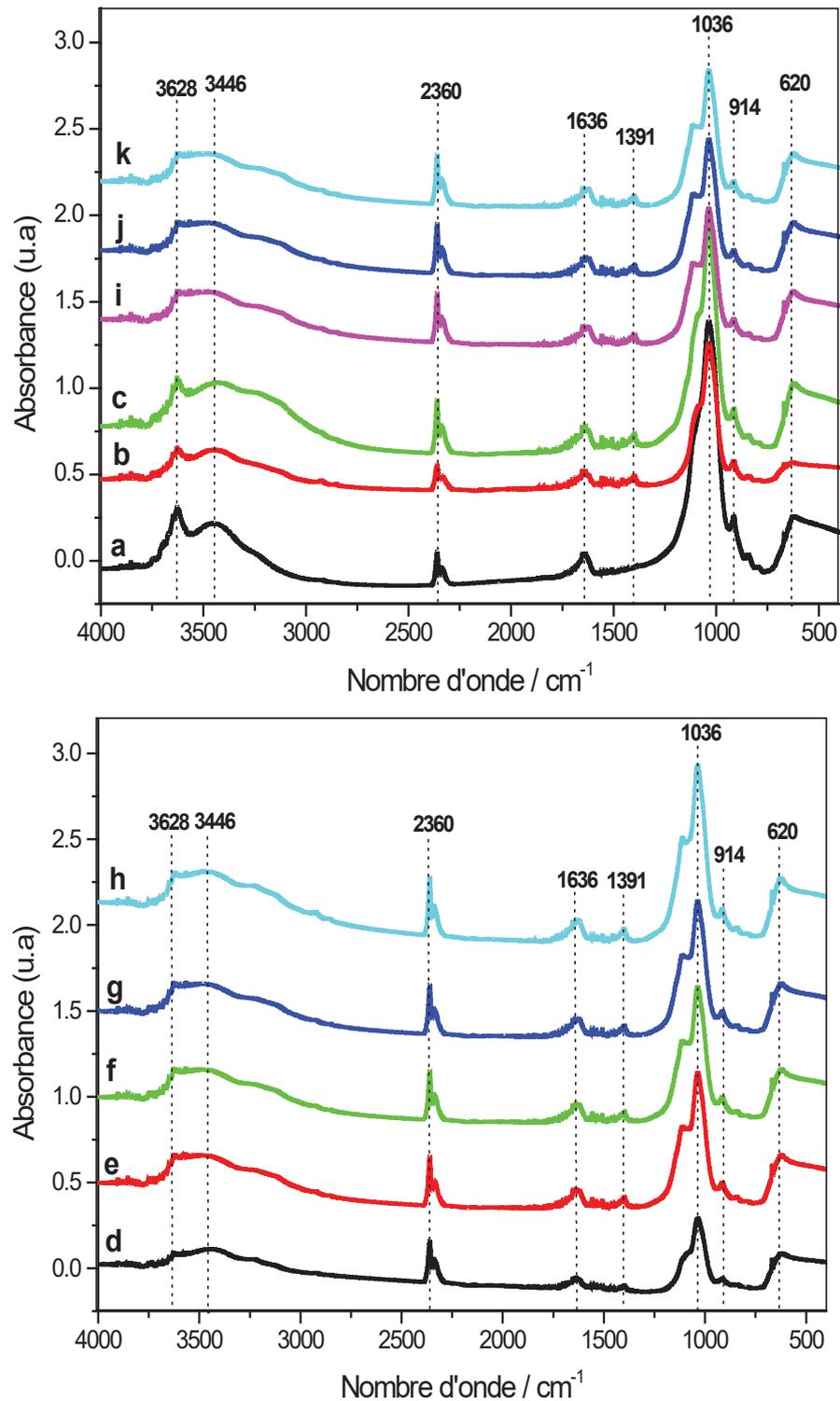


Figure 5.1 : Spectres IRTF de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (e) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (f) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (g) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (h) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (i) mont-La (4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (j) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La (8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

Les spectres IRTF révèlent que les catalyseurs préparés présentent les mêmes bandes d'absorption que l'argile de référence, ce qui indique que la structure de la montmorillonite est restée pratiquement inchangée après sa modification.

La comparaison des spectres IRTF des catalyseurs avec la montmorillonite, montre un pic supplémentaire à environ 1391 cm^{-1} dans les spectres des catalyseurs indiquant la formation de CdS et CuS. Ce résultat est en bon accord avec la littérature [135]. De plus, une diminution des intensités des pics à 3628 et 1036 cm^{-1} a été observée dans les spectres des catalyseurs comparativement à celle de l'argile de référence, ce qui suggère la grande dispersion des particules de CdS, CuS et lanthane (La) sur la surface de l'argile.

5.2.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Pour déterminer la composition en phase cristalline des catalyseurs préparés, des analyses DRX ont été effectuées aux angles de diffraction compris entre 0.4° et 6° ; et 4° et 90° . Les diffractogrammes DRX obtenus de l'argile (a) et des catalyseurs (b-k) sont superposés dans la figure C.9 (Appendice C) et la figure 5.2.

Aucun pic n'a été détecté aux bas angles (entre 0.4 et 6°). Le diffractogramme DRX (Fig 5.2a) présente les pics à $2\theta = 7.12^\circ, 14.24^\circ, 19.82^\circ, 28.60^\circ, 35.12^\circ, 44.64^\circ, 54.21^\circ, 61.99^\circ, 73.64^\circ$ et 76.55° caractéristiques de la montmorillonite.

Les diffractogrammes DRX des catalyseurs montrent un pic basal (001) mesurable. La présence de ce pic confirme que la structure de la montmorillonite n'a pas changé après sa modification par CdS, CuS et La. Ces diffractogrammes ont des distances basales (d_{001}) supérieures à celui de la montmorillonite. Cette expansion est attribuée à l'insertion de CdS, CuS et La dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite. La distance basale de la montmorillonite a augmenté de 12.52 \AA à 14.14 \AA et 14.62 \AA suite à l'intercalation de CuS et CdS, respectivement. L'insertion mixte des deux semiconducteurs a provoqué une augmentation de la distance basale à 15.13 \AA . Et une augmentation à 15.67 \AA a été obtenue après l'ajout de lanthane. Les données DRX indiquaient aussi qu'aucune augmentation du d_{001} ne se produisait avec l'augmentation des valeurs de x et de y.

Tous les pics de diffraction mentionnés pour la montmorillonite peuvent également être observés pour les catalyseurs, sauf ceux à $2\theta = 14.24^\circ$ et 44.64° qui disparaissent complètement à cause de recouvrement de la surface de l'argile par les particules des semiconducteurs. Les positions des pics sont pratiquement inchangées par rapport à la référence (montmorillonite). Ces observations suggèrent que le CuS, CdS et La existent en grande quantité dispersées sur la surface qu'insérées dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite.

A partir de la figure 5.2b-k, on peut établir que les échantillons des catalyseurs révèlent un mélange de phases cristallines correspondant au CdS et CuS. Les pics principaux situés à $2\theta = 16.19^\circ, 18.20^\circ, 23.94^\circ, 25.01^\circ, 42.59^\circ, 43.84^\circ, 46.75^\circ, 52.02^\circ, 64.27^\circ$ et 70.75° ont été attribués à la structure hexagonale de CdS. Ceci est en accord avec les références [137, 141, 142, 21]. De même, on a trouvé que le CuS hexagonal présentait des pics situés à $2\theta = 22.40^\circ, 25.78^\circ, 27.79^\circ, 29.32^\circ, 31.64^\circ, 32.72^\circ, 33.63^\circ, 37.64^\circ, 38.86^\circ, 47.96^\circ, 48.41^\circ, 51.34^\circ, 53.19^\circ, 56.12^\circ, 58.88^\circ$ et 59.35° , en bon accord avec la littérature [143-145]. Les pics de diffraction intenses indiquent la haute cristallinité des catalyseurs et peuvent être dus à une forte proportion de CdS et de CuS dans les couches externes d'argile. Aucun décalage des pics du CdS ou du CuS n'a été observé, ce qui indique que le CdS et CuS étaient présents en phase séparée. Le même résultat est obtenu par YANG et al [137] qui ont démontré que le CdS était présent dans une phase séparée plutôt que dans le réseau TiO_2 .

Dans les échantillons mont-La(y)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$, aucun pic de diffraction correspondant à la phase de lanthane (La) n'a été détecté, cela peut être expliqué par sa faible quantité ou sa grande dispersion sur les catalyseurs. Ce résultat est comparable à celui de NAVARRO et al [146,147] qui ont montré qu'aucun pic de diffraction correspondant aux espèces cristallines Pt n'a été détecté dans les échantillons PtNi, PtNi / MgA et Pt/ TiO_2 . Cela est expliqué selon les auteurs par la petite taille des particules Pt à cause de la faible quantité de Pt ajouté à ces matériaux ou il pourrait également être un signe de la forte dispersion des espèces Pt.

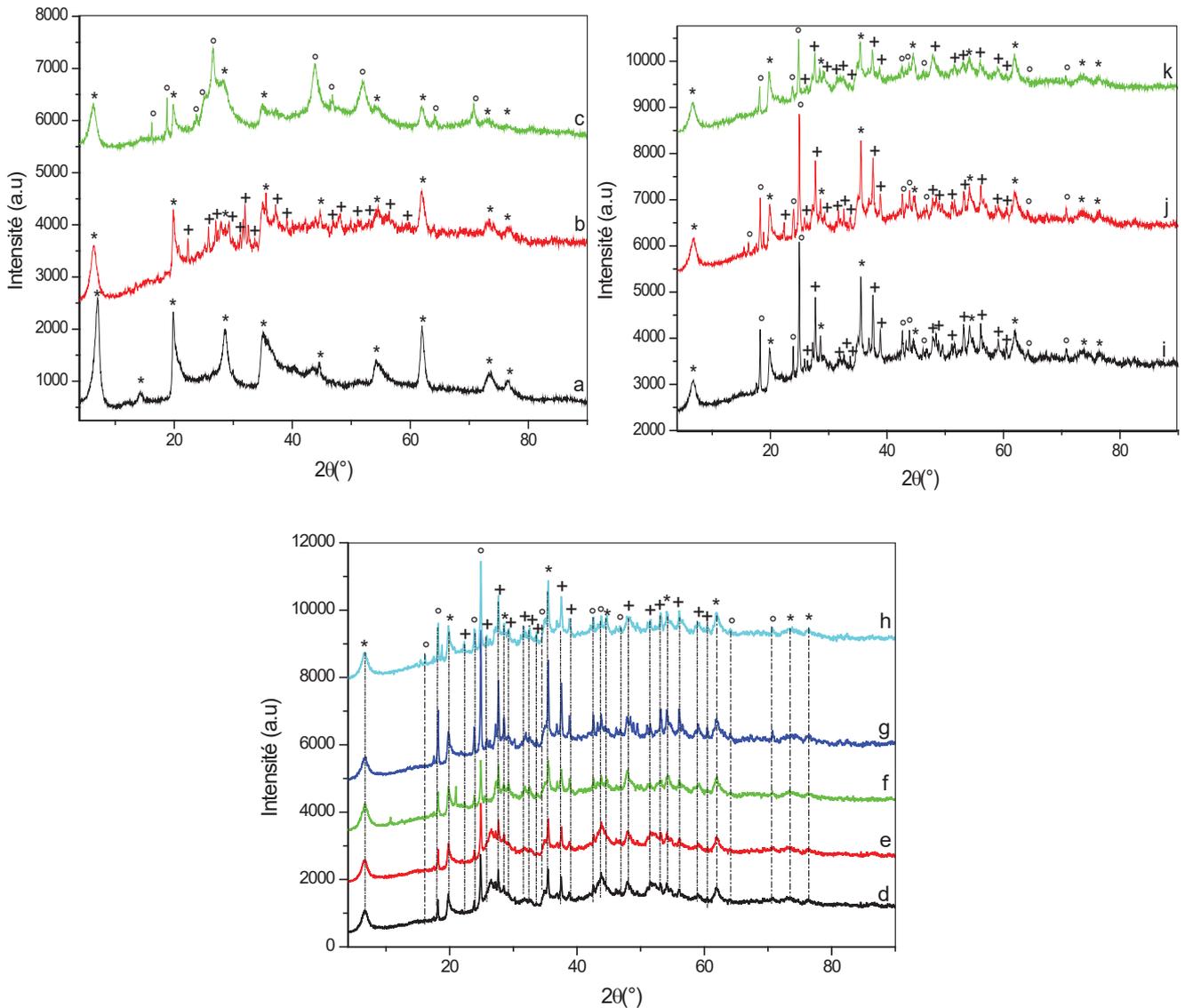


Figure 5.2 : Diffractogrammes DRX de: (a) mont-Na, (b) mont-CuS, (c) mont-CdS, (d) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (e) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (f) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (g) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (h) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (i) mont-La (4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (j) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La (8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S. (*) montmorillonite, (+) CuS et (°) CdS.

5.2.3. Mesures texturales (BET)

Les isothermes d'adsorption - désorption de l'azote enregistrées sur l'argile montmorillonite et les catalyseurs sont données dans la figure 5.3. Pour tous les échantillons, les isothermes sont de type IV, avec des boucles d'hystérésis de type H3, conformément à la classification de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [148, 149].

Les isothermes de type IV sont caractéristiques de l'adsorption en multicouches et monocouches sur les solides mésoporeux [150, 151] dont les tailles de pores sont dans la gamme de 15 – 100 Å [152]. Par ailleurs, la boucle d'hystérésis de type H3 est caractéristique des échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente [153].

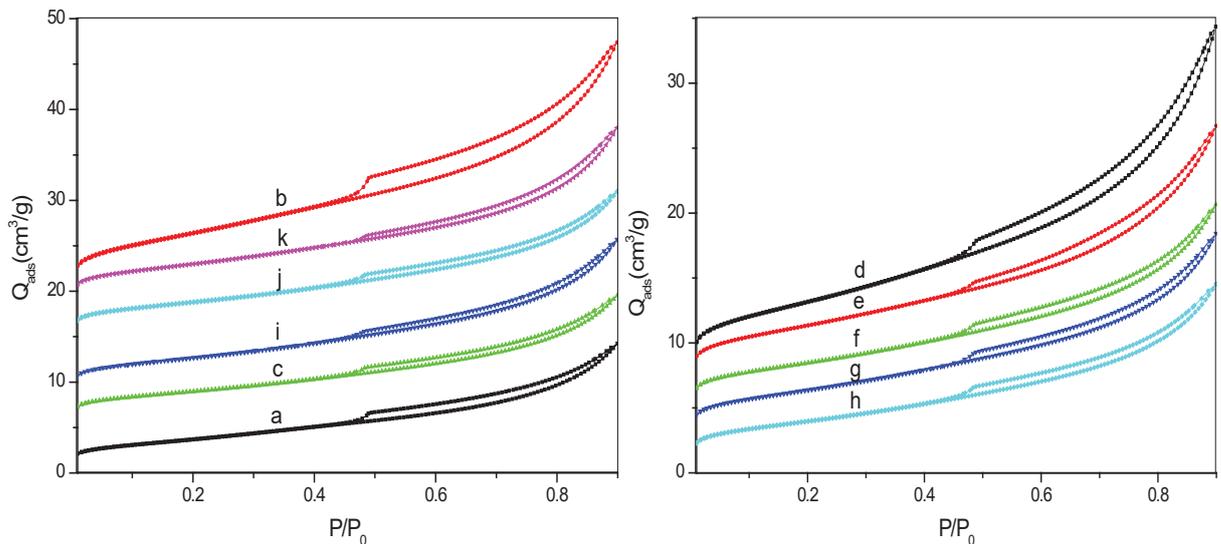


Figure 5.3 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (e) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (f) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (g) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (h) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (i) mont-La (4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (j) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La (8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

La surface spécifique (S_{BET}) a été déterminée à partir des isothermes en appliquant l'équation de BET et les valeurs sont résumées dans le tableau 5.1. Les résultats du tableau montrent que les catalyseurs ont des surfaces spécifiques nettement plus élevées que l'argile montmorillonite et que la surface spécifique dépend de la concentration en CdS et CuS (valeur de x) et la concentration en Lanthane (valeur de y). L'augmentation de x conduit à la diminution de S_{BET} , alors qu'elle augmente légèrement avec l'augmentation de y ce qui montre que le dopage par La provoque de petites modifications des propriétés texturales de mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S. Un résultat similaire a été observé par BELVER et al [154] pour le TiO₂ dopés au cérium (Ce).

Tableau 5.1: Mesures texturales des différents échantillons.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)
mont-Na	8.70
mont-CdS	18.57
mont-CuS	10.15
mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S	17.22
mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S	12.84
mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S	10.45
mont-Cu _{0.6} Cd _{0.3} S	10.20
mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S	9.11
mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	10.68
mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	10.72
mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	12.01

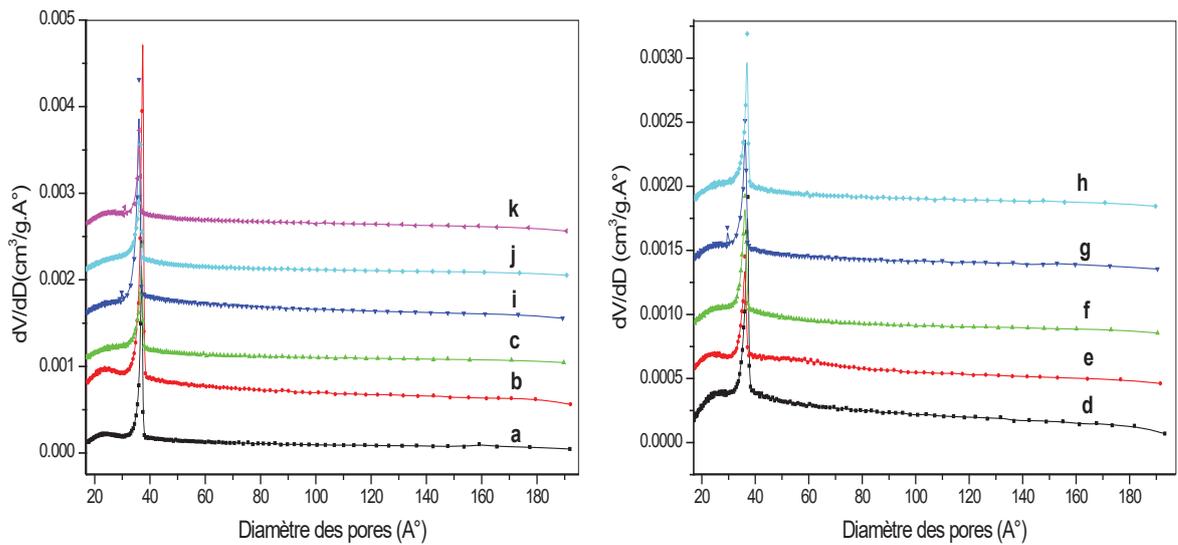


Figure 5.4: Diamètres des pores de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (e) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (f) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (g) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (h) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (i) mont-La (4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (j) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La (8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

La distribution de taille de pores déterminée à partir des isothermes d'adsorption-désorption de N₂ selon la méthode de BJH ne révèle pas de différences significatives. En effet, on obtient pour les différents échantillons une distribution caractérisée par l'observation d'un seul pic fin centré à environ 36 Å indiquant la présence prédominante de mésopores, mais avec une distribution continue de pores dans la gamme de 20-200 Å (Figure 5.4).

5.2.4. Fluorescence des rayons X (FRX)

La composition chimique de la montmorillonite et des catalyseurs a été déterminée par fluorescence des rayons X (FRX). Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Composition chimique des échantillons par fluorescence X.

	mont-Na	mont-CdS	mont-CuS	mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	mont-La(6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S
SiO ₂	62.6	46.6	52.1	43.6	41.7
Al ₂ O ₃	24.9	19.3	22.0	18.2	17.6
MgO	4.5	3.4	4.1	3.5	3.4
Na ₂ O	4.2	0.48	0.40	0.2	0.19
Fe ₂ O ₃	2.9	2.0	2.3	1.8	2.3
K ₂ O	0.35	0.32	0.31	0.54	0.28
CaO	0.27	0.19	0.25	0.22	0.19
TiO ₂	0.059	0.063	0.061	0.047	0.045
MnO	0.046	0.027	0.027	0.034	0.028
SO ₃	/	13.1	7.2	12.3	12.1
CuO	/	/	10.8	10.2	13.4
CdO	/	14.3	/	8.7	8.3
La ₂ O ₃	/	/	/	/	0.17
Autres	<0.07	<0.08	<0.05	<0.04	<0.25

Nous remarquons d'après ce tableau que les échantillons présentent une dominance en Al_2O_3 et SiO_2 ce qui est en accord avec les principaux éléments formant la montmorillonite, indiquant que la montmorillonite est un aluminosilicate sachant qu'elle est le composant majeur des catalyseurs. Ces éléments sont les cations communs susceptibles d'occuper les centres de la couche tétraédrique et octaédrique de la montmorillonite. D'autres cations confirment la composition idéale de la montmorillonite existent avec des taux relativement faibles comme le Fe_2O_3 et le MgO qui sont souvent des cations octaédriques.

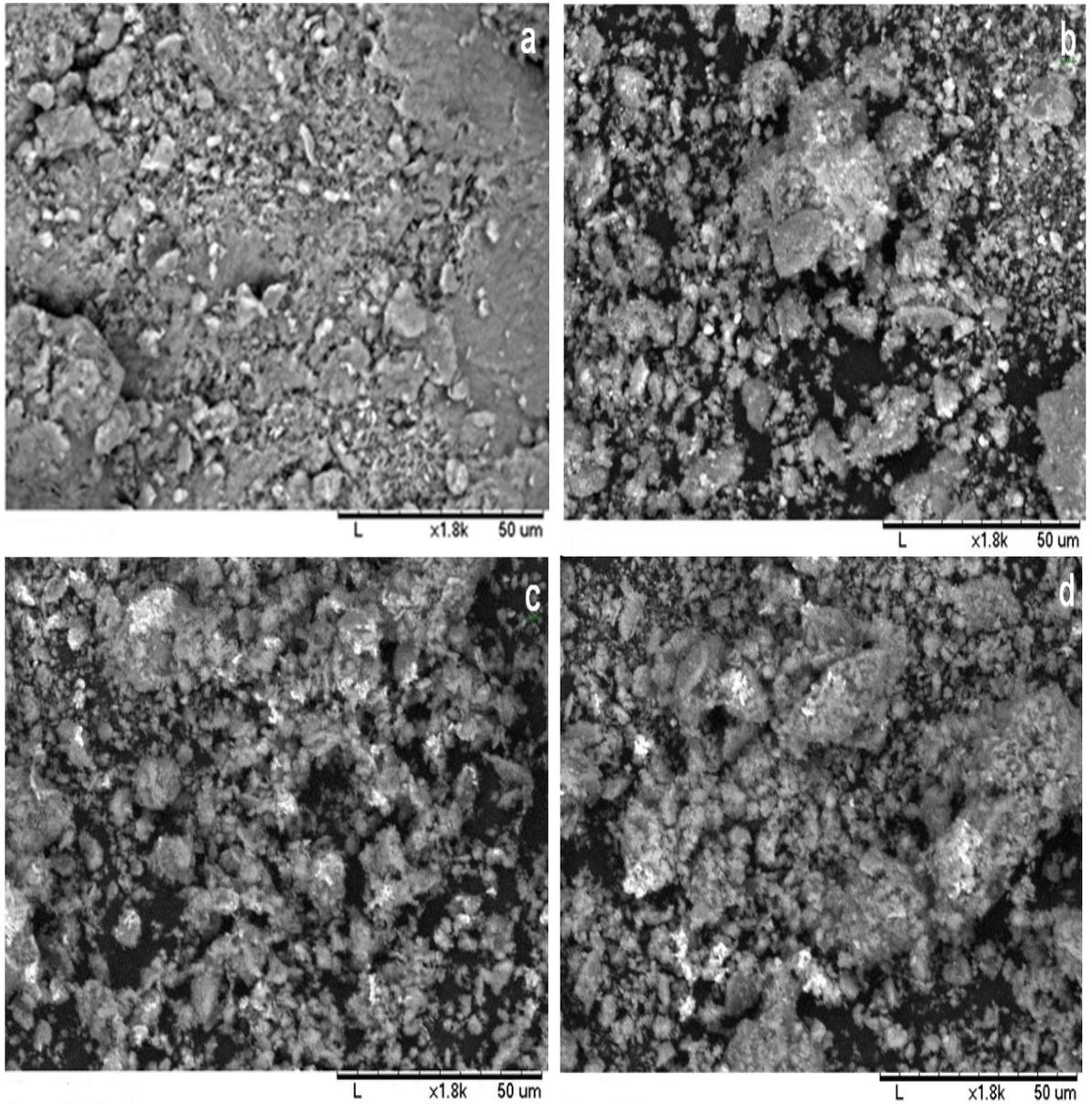
De plus, les cations interfoliaires ou cations compensateurs (Na_2O , MnO , CaO , K_2O et TiO_2) présentent avec une majorité de Na dans l'échantillon de mont-Na ce qui confirme le fait du traitement de l'homoionisation sodique. Néanmoins, pour les échantillons mont-CdS, mont-CuS, mont- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ et mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$, il y a un changement dans la composition, la diminution de pourcentage de Na_2O et l'apparition de CdO , CuO , SO_3 et La_2O_3 confirment l'échange cationique de Na^+ par le CdS, CuS et La. Les éléments Cu, Cd, S et La dans ces échantillons remplacent systématiquement les autres éléments constituant la montmorillonite ce qui conduit à la diminution de leurs proportions.

5.2.5. Microscopie électronique à balayage couplée à la spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (MEB/ EDXS)

La morphologie et l'analyse élémentaire de mont-Na, mont-CdS, mont-CuS, mont- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ et mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB) et spectroscopie électronique de diffraction des rayons X (EDXS). Les images MEB sont reportées sur la figure 5.5 (a-e). Il est évident que tous les échantillons présentent des agrégats et flocons formés par l'accumulation de particules de l'argile ou de catalyseurs. Les morphologies du mont-Na et des catalyseurs sont assez semblables, ce qui indique que la structure de l'argile ne change pas lors de l'introduction de CdS, CuS et La.

Les spectres EDXS obtenus sont représentés sur la figure 5.5 (f-j) et leurs compositions chimiques correspondantes sont données dans le tableau C.1 (Appendice C). Il importe de noter que la composition chimique de l'argile est représentée par les éléments Si, Al, Mg, Fe et Na. L'apparition des faibles pics de S, Cd et/ou Cu concordent avec les faibles teneurs de CdS et CuS dans les

être observé dans les spectres EDXS. Ceci est dû à la très faible concentration de La ou bien sa forte dispersion dans le catalyseur.



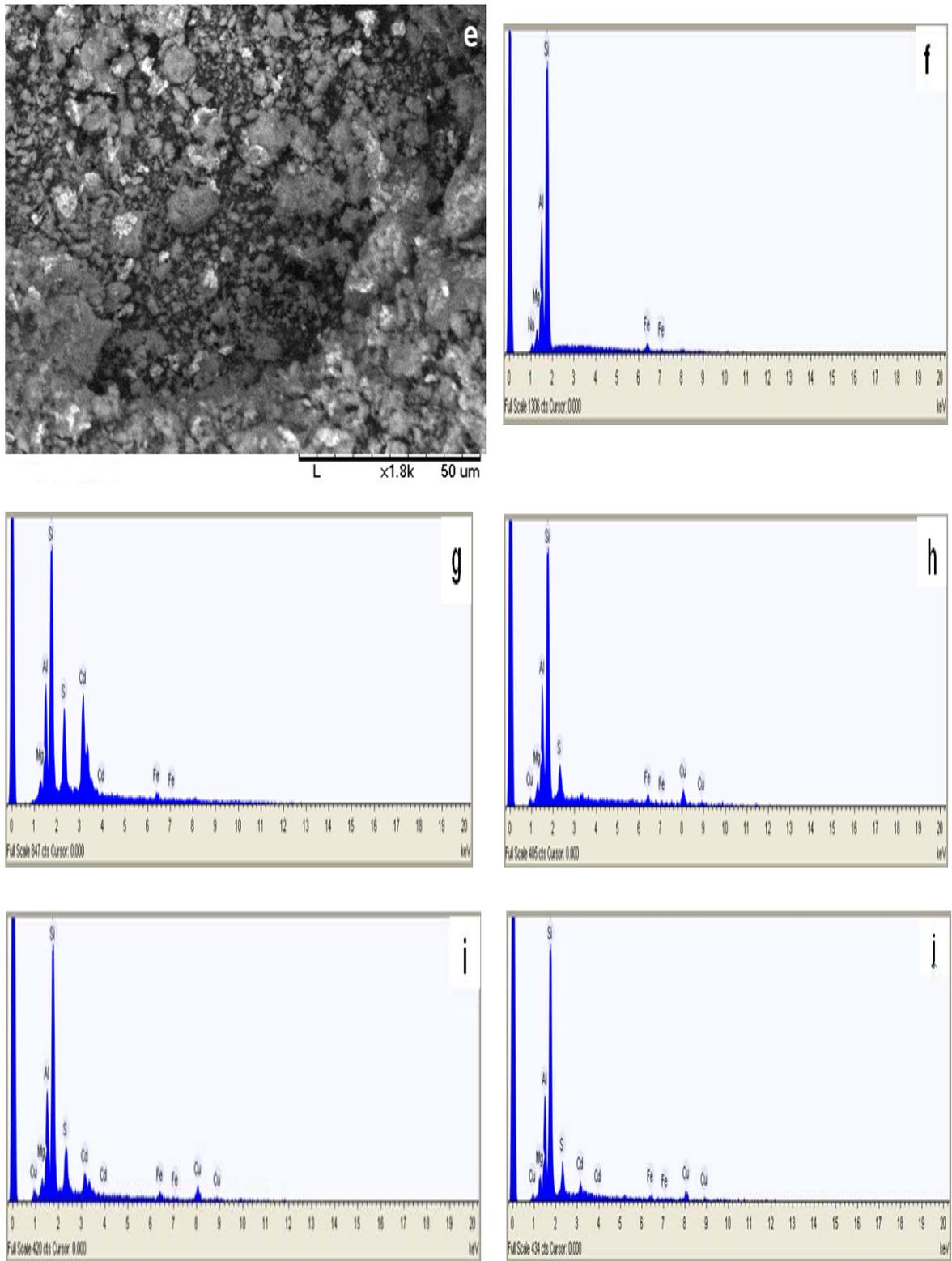
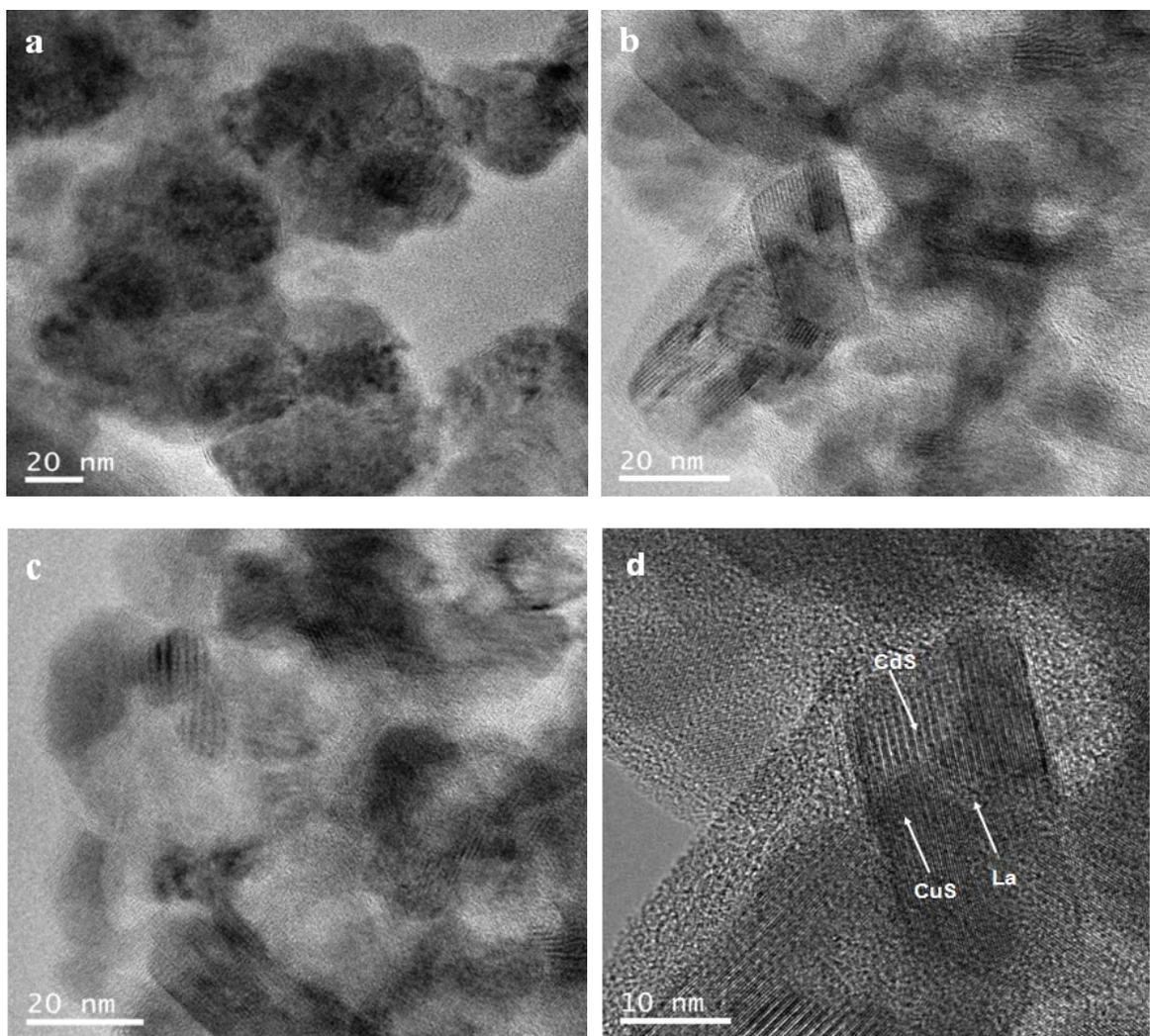


Figure 5.5 : Images MEB (tension d'accélération = 15 kV, courant d'émission = 87400 nA) et les spectres EDXS de: mont-Na (a, f), mont-CdS (b, g), mont-CuS (c, h), mont- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ (d, i) et mont-La (6%) - $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$ (e, j).

5.2.6. Microscopie électronique à transmission de haute résolution (MET-HR)

La figure 5.6 (a-c) montre les micrographes MET de trois échantillons représentatifs des catalyseurs (mont-CdS, mont-CuS et mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S). Les micrographes révèlent que les nanoparticules de CdS et CuS sont sous forme agglomérée et aléatoirement distribuées à la surface de la montmorillonite. De plus, ils montrent un contraste plus foncé que l'argile.

Les images MET-HR du mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S représentées sur la figure 5.6 (d, e) indiquent l'existence de la phase cristalline attribuée au Lanthane (La).



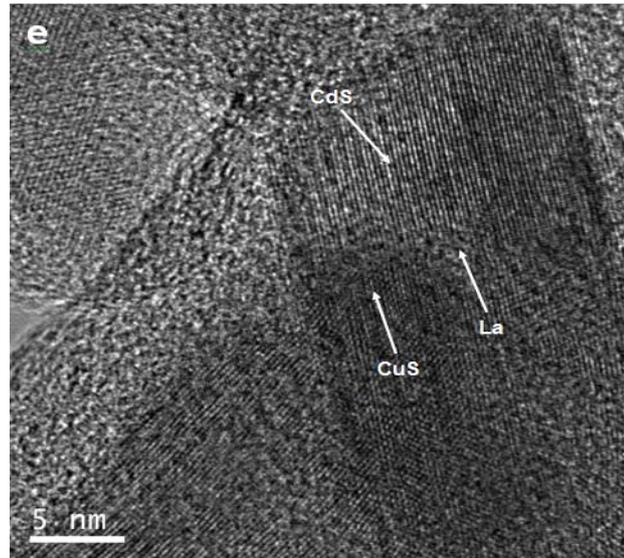


Figure 5.6 : Images MET de: mont-CdS (a), mont-CuS (b) et mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S (c). MET- HR de mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S (d-e).

5.2.7. Spectroscopie photoélectronique des rayons X (XPS)

La spectroscopie photoélectronique des rayons X a été effectuée pour déterminer la composition chimique et étudier les états de valence des éléments de surface. Les échantillons analysés par XPS sont: mont-Na, mont-CdS, mont-CuS et mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

Tableau 5.3 : Energies de liaison des niveaux « core » des échantillons.

	mont-Na	mont-CdS	mont-CuS	mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S
Al 2p	74.5	74.4	74.5	74.3
Si 2p	102.8	102.6	102.7	102.6
Cd 3d _{5/2}	/	405.0	/	405.9
Mg 2p	49.7	49.6	49.6	49.6
Fe 2p _{3/2}	712.3	712.1	712.2	712.0
O 1s	532.0	532.0	532.0	531.8
S 2p	/	161.6	161.8	161.7
Cu 2p _{3/2}	/	/	932.7	932.7
Na 1s	1072.5	/	/	/
Cu Auger*	-	-	337.0	337.1
α_A	-	-	1849.2	1849.3

Paramètre Auger: $\alpha_A = 1253.6 + (BE\ Cu2p - Cu_{LMM})$

Les énergies de liaison des niveaux « core » sont résumées dans le tableau 5.3. Les énergies de liaison des orbitales Al 2p, Si 2p, Mg 2p, Fe 2p_{3/2} et Na 1s sont caractéristiques de la structure de la montmorillonite et l'énergie de liaison de O 1s correspondant aux molécules d'eau adsorbées à la surface de l'argile. L'énergie de liaison de l'orbitale S 2p indique que l'élément S existe principalement à l'état chimique S²⁻ [150, 155, 156].

Les spectres Cd 3d de mont-CdS et de mont-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S (Fig 5.7) montrent deux pics aux énergies de liaison 405.0 (mont-CdS) et 405.9 (mont-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S), et, 411.6 eV, qui peuvent être assignés à Cd 3d_{5/2} et Cd 3d_{3/2}, respectivement, indicatifs de Cd²⁺ [137, 142, 150, 156].

Les spectres Cu 2p de mont-CuS et mont-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S (Fig 5.7) montrent des signaux Cu 2p_{1/2} et Cu 2p_{3/2} qui apparaissent respectivement à 952.5 et 932.7 eV, et ce sont des valeurs typiques pour Cu²⁺ [157] et caractéristiques de la liaison Cu-S dans le CuS [158]. En outre, les formes symétriques des deux pics Cu 2p impliquent également la présence de CuS pur [159]. De plus, les spectres Auger Cu_{LMM} de mont-CuS et mont-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S (Fig 5.7) montrent le pic Cu_{LMM} à 337.0 et 337.1 eV pour mont-CuS et mont-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S, respectivement, suggérant qu'une petite quantité de Cu²⁺ dans le CuS est réduite à Cu₂S après exposition à la lumière [160, 161].

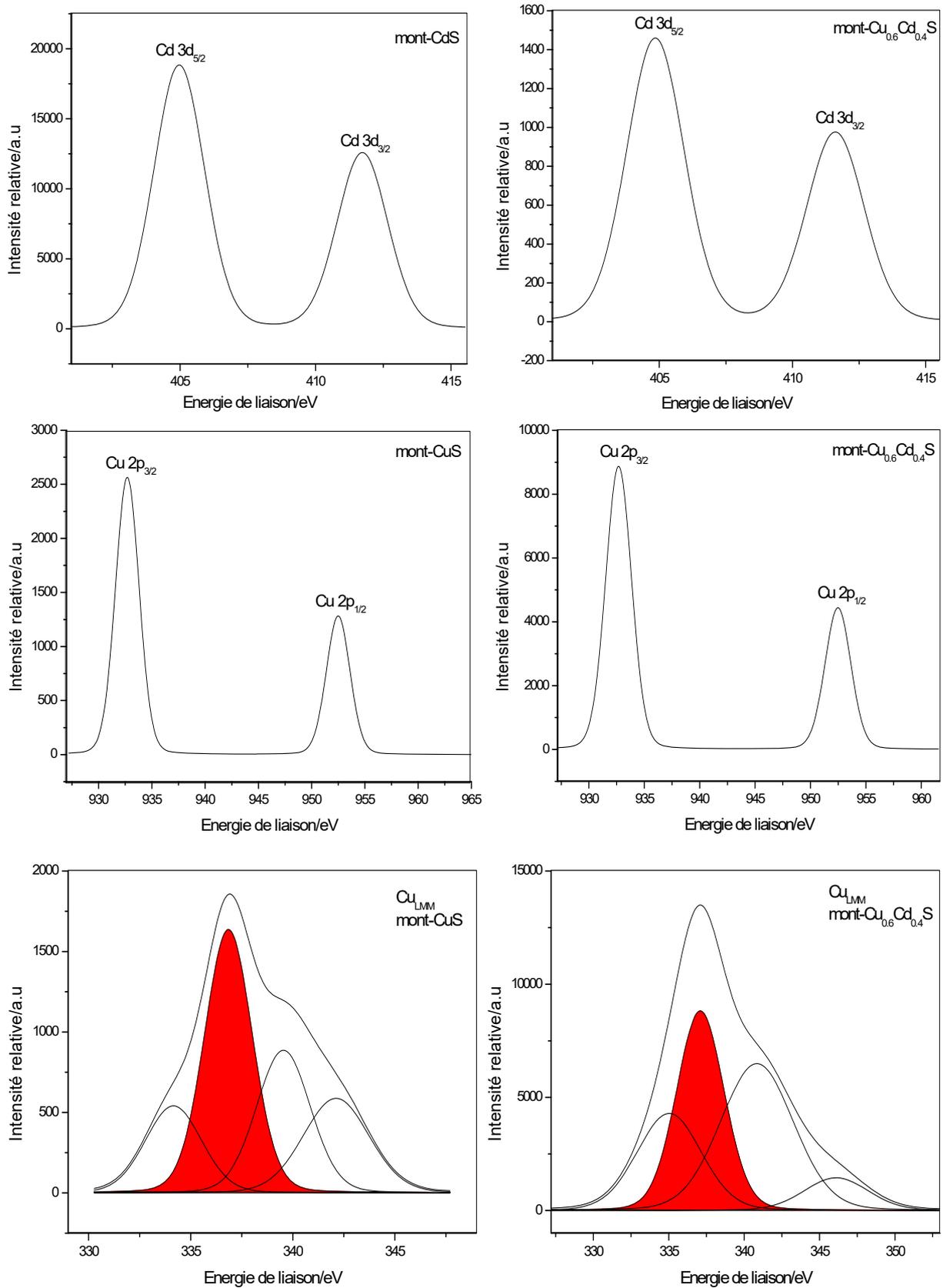


Figure 5.7: Spectres XPS de: Cd 3d, Cu 2p, et, Cu_{LMM} de : mont-CdS, mont-CuS et mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

La composition atomique de surface des échantillons (Al, Si, Fe, Mg, Cd, Cu, S, O et Na) calculée à partir des intensités XPS est également indiquée dans le tableau 5.4. Les résultats de ce tableau confirment ceux obtenus par FRX et EDXS, et ils indiquent que les échantillons obtenus étaient composés de l'argile, de CdS et/ou de CuS.

Tableau 5.4 : Composition atomique des surfaces des échantillons.

	mont-Na	mont-CdS	mont-CuS	mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S
Al (%)	10.2	8.6	12.2	14.0
Si (%)	22.5	18.7	20.7	18.2
Mg (%)	1.4	1.9	1.6	1.1
Fe (%)	0.2	0.2	0.3	0.2
O (%)	64.8	61.6	63.6	60.9
Na (%)	0.9	-	-	-
Cd (%)	-	4.6	-	0.4
Cu (%)	-	-	1.0	2.3
S (%)	-	4.4	0.6	2.9

5.2.8. Spectroscopie UV Visible en reflectance diffuse (UV-Vis DRS)

Dans cette partie nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des catalyseurs pour pouvoir déterminer leurs gaps optiques.

L'énergie de la bande interdite (E_g) a été déterminée par la relation de Tauc en utilisant la fonction de Kubelka-Munk transformée $F(R)$ selon les équations suivantes [162]:

$$[F(R).h\gamma]^n = A(h\gamma - E_g) \quad (5.1)$$

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (5.2)$$

Où h est la constante de Planck, γ est la fréquence des vibrations, le coefficient A est une constante, E_g est la valeur de l'énergie de la bande de gap, R est la réflexion diffuse de la lumière, la valeur de n est égale à 1/2 pour les transitions directes. L'extrapolation de la partie linéaire de la courbe, $[F(R).h\gamma]^{1/2}$ en fonction de l'énergie ($h\nu$), au point où l'absorption est nulle ($[F(R).h\gamma]^{1/2} = 0$) permet de déterminer directement la valeur de l'énergie de gap.

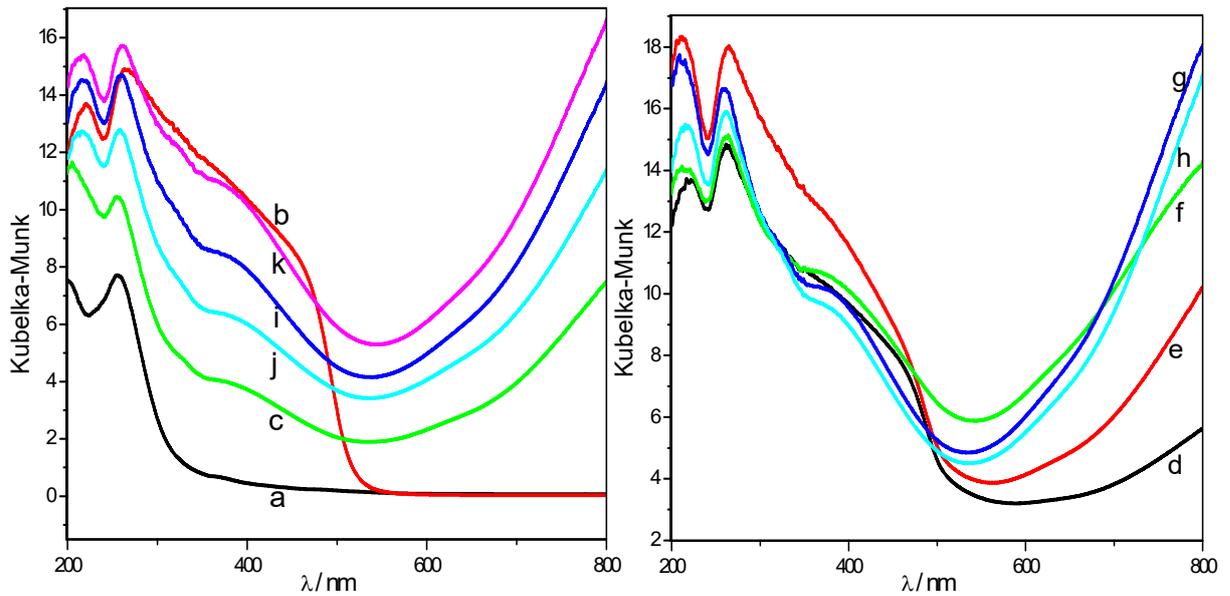


Figure 5.8 : Spectres UV-vis de réflexion diffuse en mode kubelka-Munk de : (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (e) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (f) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (g) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (h) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (i) mont-La (4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (j) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La (8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

Tableau 5.5 : Energies de gap des différents échantillons.

Catalyseur	E _g (eV)
mont-Na	3.37
mont-CdS	2.25
mont-CuS	2.58
mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S	2.27
mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S	2.26
mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S	2.14
mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	2.15
mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S	2.18
mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	2.19
mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	2.11
mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	2.14

La figure 5.8 représente les spectres d'absorption des catalyseurs. La montmorillonite montre une capacité d'absorption de la lumière dans la gamme de 200 à 300 nm avec un maximum d'absorption à 255 nm (Fig 5.8a). L'absorbance de la lumière par la montmorillonite dans la région UV-Vis est généralement attribuée aux transitions électroniques des différents métaux de transition dans le réseau ou l'espace interfoliaire de l'argile [163].

Après incorporation de CdS dans la montmorillonite, le maximum d'absorption de l'argile s'est déplacé légèrement vers 259 nm et un autre pic est observé à 215 nm dans le spectre de catalyseur mont-CdS. Tandis que le spectre du mont-CuS présente également une augmentation d'absorption dans la région du visible de 550 à 800 nm. Les catalyseurs mont-Cu_xCd_{1-x}S et mont-La (y)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S (Fig 5.8 d-j) présentent à la fois les caractéristiques du mont-CdS et mont-CuS. Selon WANG et al [143] l'augmentation de l'intensité d'absorption dans la gamme de 550-800 nm est attribuée à l'augmentation de la concentration de CuS. L'absorption à 700-800 nm peut être affectée à la transition de Cu²⁺ [164-166].

La figure 5.9 donne l'estimation graphique des valeurs des énergies des bandes de gaps de quatre échantillons représentatifs: mont-Na, mont-CdS, mont-CuS et mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S. Les résultats des autres échantillons sont déterminés de la même manière et regroupés dans le tableau 5.5. Le tableau montre que les catalyseurs absorbent dans le visible. Ceci est traduit par les valeurs des énergies des bandes de gaps, et pour cette raison une faible énergie est suffisante pour les activer.

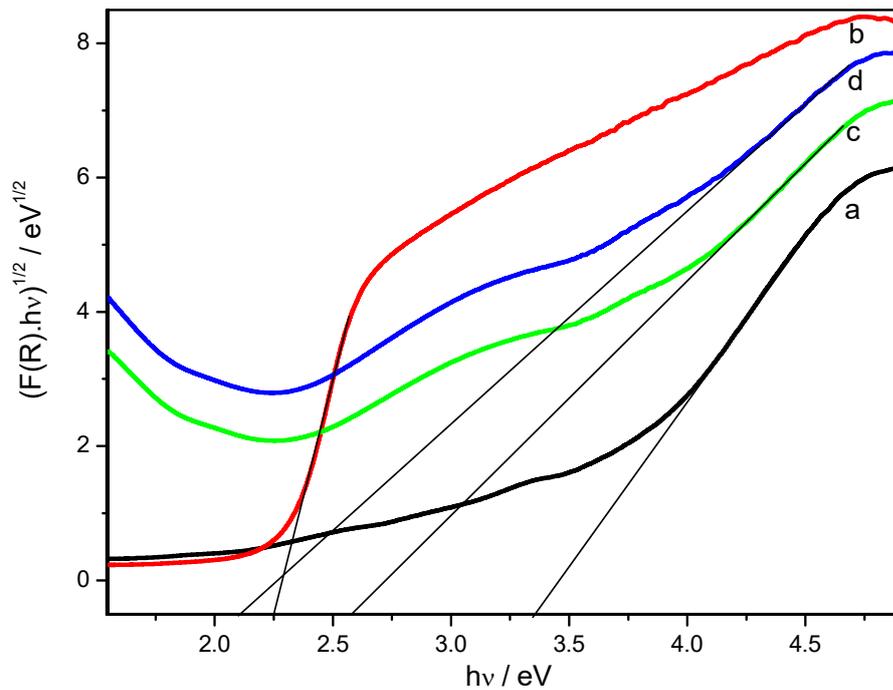


Figure 5.9: Tracés de Tauc pour la détermination des valeurs de bande de gap en utilisant la fonction Kubelka-Munk de: mont-Na (a), mont-CdS (b), mont-CuS (c) mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S (d).

5.2.9. Analyse thermogravimétrique et thermique différentielle (ATG/ATD)

La figure 5.10 représente les courbes ATG et ATD des cinq échantillons représentatifs: mont-Na, mont-CdS, mont-CuS, mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S et mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, où les pertes de poids s'effectuent en deux étapes avec les événements thermiques correspondants. La première a été observée entre 30 °C et 200 °C et la deuxième a été enregistrée dans une gamme de température de 200 °C à 900 °C. Les résultats des échantillons restants sont donnés dans le tableau C.2 et figure C.10 (Appendice C)

Dans le premier intervalle de température, les courbes ATD (Fig 5.10 (a-c)) révèlent la présence d'un pic endothermique significatif dont le maximum apparaît vers la température 101°C, 78°C et 82°C, accompagné à des pertes de masse de 10.13%, 5.91% et 9.1% pour mont-Na, mont-CdS et mont-CuS, respectivement. Tandis que la figure 5.10 (d, e) montre deux réactions endothermiques, la première est à 76°C (4.51%) pour mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S et 85°C (1.93%) pour mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S) et la seconde à 186°C (2.67%) pour mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S et à 190 °C (0.91%) pour mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S. Ces effets sont liés à la perte d'eau

adsorbée à la surface des échantillons et de l'eau insérée entre les feuillets ou dans les cavités de la structure cristalline de l'argile [167-169].

Aux températures entre 200°C et 900°C. De nombreux effets exothermiques et endothermiques ont été trouvés dans les courbes ATD correspondantes aux températures et aux pertes de masse indiquées dans le tableau 5.6. Ces effets pourraient être attribués à la déshydroxylation de l'argile [167], à la combustion de molécules organiques résiduelles d'éthylène glycol et à la décomposition de CdS et de CuS qui correspondent à l'émission de H₂O, CO₂, H₂S et SO₂ [168-172].

L'émission de H₂S et de SO₂ à des températures plus élevées pourrait s'expliquer par: (i) la formation des liaisons fortes entre les couches déshydratées de l'argile et les atomes de S, qui ne peuvent donc être enlevées qu'à température plus élevée; (ii) les réactions de décomposition de CuS et CdS à des températures élevées avec l'émission consécutive de SO₂ et formation de CdO et CuO comme phases résiduelles selon les réactions:

$2\text{CdS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CdO} + 2\text{SO}_2$, et, $2\text{CuS} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{SO}_2$. On peut conclure que les catalyseurs préparés présentent une bonne stabilité thermique.

Tableau 5.6: Températures (ATG) et pertes de masses correspondantes (ATD) de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S, (e) mont-La (6%)-Cu_{0,6}Cd_{0,4}S.

a		b		c		d		e	
T(°C)	Δm (%)								
101	10.13	78	5.91	82	9.1	76	4.51	85	1.93
483	2.18	321	1.66	245	2.13	186	2.67	190	0.91
645	3.77	486	2.50	330	1.65	330	5.27	335	1.26
		613	2.91	370	2.18	484	2.61	483	1.73
		700	5.81	473	7.19	644	7.05	645	2.29
				634	2.05	732	2.38	731	0.80

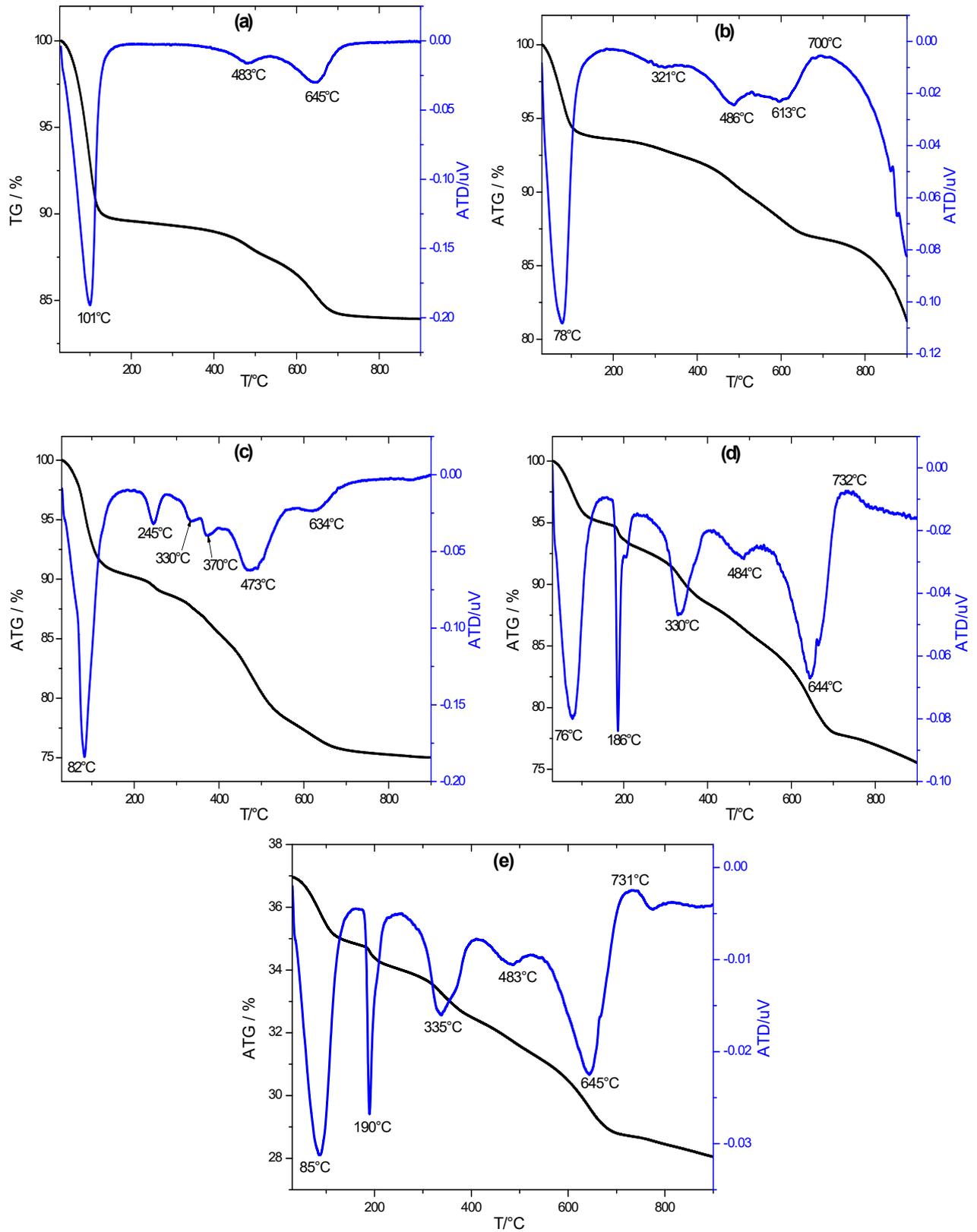


Figure 5.10 : Courbes ATG et ATD de: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S et (e) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

5.2.10. Point de zéro charge (pH_{PZC})

Sur la figure 5.11, nous avons tracé l'évolution du pH final (après addition du catalyseur) en fonction du pH initial ajusté. Le point d'intersection entre la courbe obtenue et celle de la bissectrice obtenue sans ajout du catalyseur correspond au pH_{PZC} de notre matériau. Il est de 5.3, ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 5.3 la surface est chargée positivement.

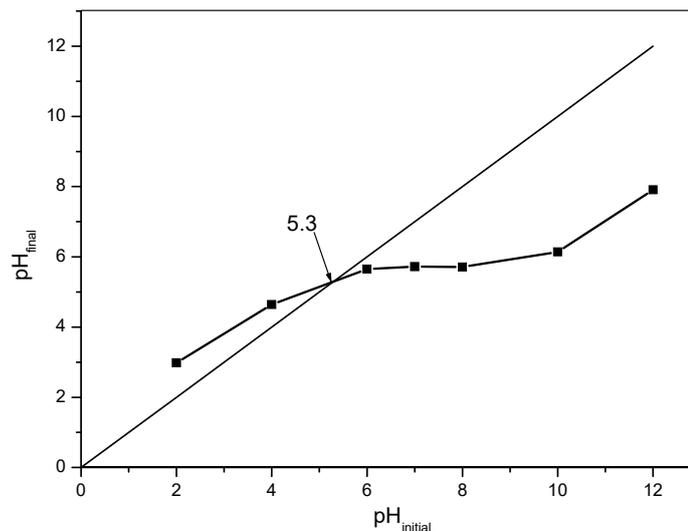


Figure 5.11 : Détermination du point de charge nulle du catalyseur mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$.

5. 2.11. Capacité d'échange cationique (CEC)

La concentration de la solution est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage de la figure C.1 (Annexe C). La CEC calculée par la formule (4.1) est représentée sur le tableau 5.7. D'après le tableau 5.8, cette valeur (96 meq/100g) semble acceptable et en accord avec la littérature [173].

Tableau 5.7 : CEC de la montmorillonite.

Solution	Absorbance à 474 (nm)	Concentration (N)	CEC (meq/100g)
Cobalthexamine	2.813	$C_i = 0.05$	/
Echantillon	1.941	$C_f = 0.034$	96

Tableau 5.8 : Valeurs des CEC des principales espèces minéralogiques (d'après [173]).

Echantillons	Kaolinite	Illite	Montmorillonite	Vermiculite	Chlorite
CEC (meq/100g)	1 - 3	10 - 40	80 - 150	100 - 150	10 - 40

5.3. Applications des catalyseurs

5.3.1. Activité photocatalytique des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène

La figure 5.12 (a, b) représente la cinétique de photodégradation de BM par les différents photocatalyseurs et les constantes de vitesse apparentes de premier ordre (k_{app}) sont résumées dans le tableau 5.9.

D'après la figure 5.12a, les échantillons mont- $Cu_xCd_{1-x}S$ ont montré des activités relativement élevées que celles obtenues avec mont-CuS et mont-CdS. Nous avons également remarqué que les photocatalyseurs mont- $Cu_xCd_{1-x}S$ présentent des différences d'activité photocatalytiques, cette différence étant fonction des concentrations de Cu et Cd dans les échantillons.

La photodégradation augmente progressivement lorsque la concentration de Cu dans les photocatalyseurs augmente de 0.3 à 0.6, tandis que l'augmentation subséquente jusqu'à 0.7 conduit à la diminution de la photodégradation. Les variations observées dans l'activité photocatalytique sont supposés être une conséquence des changements du niveau de la bande de conduction et de la mobilité des e^-/h^+ photogénérés, etc.

Ces résultats sont en accord avec ceux de MACIAS et al [18] qui ont utilisé les photocatalyseurs $Cd_{1-x}Zn_xS/SBA-16$ pour la production d'hydrogène.

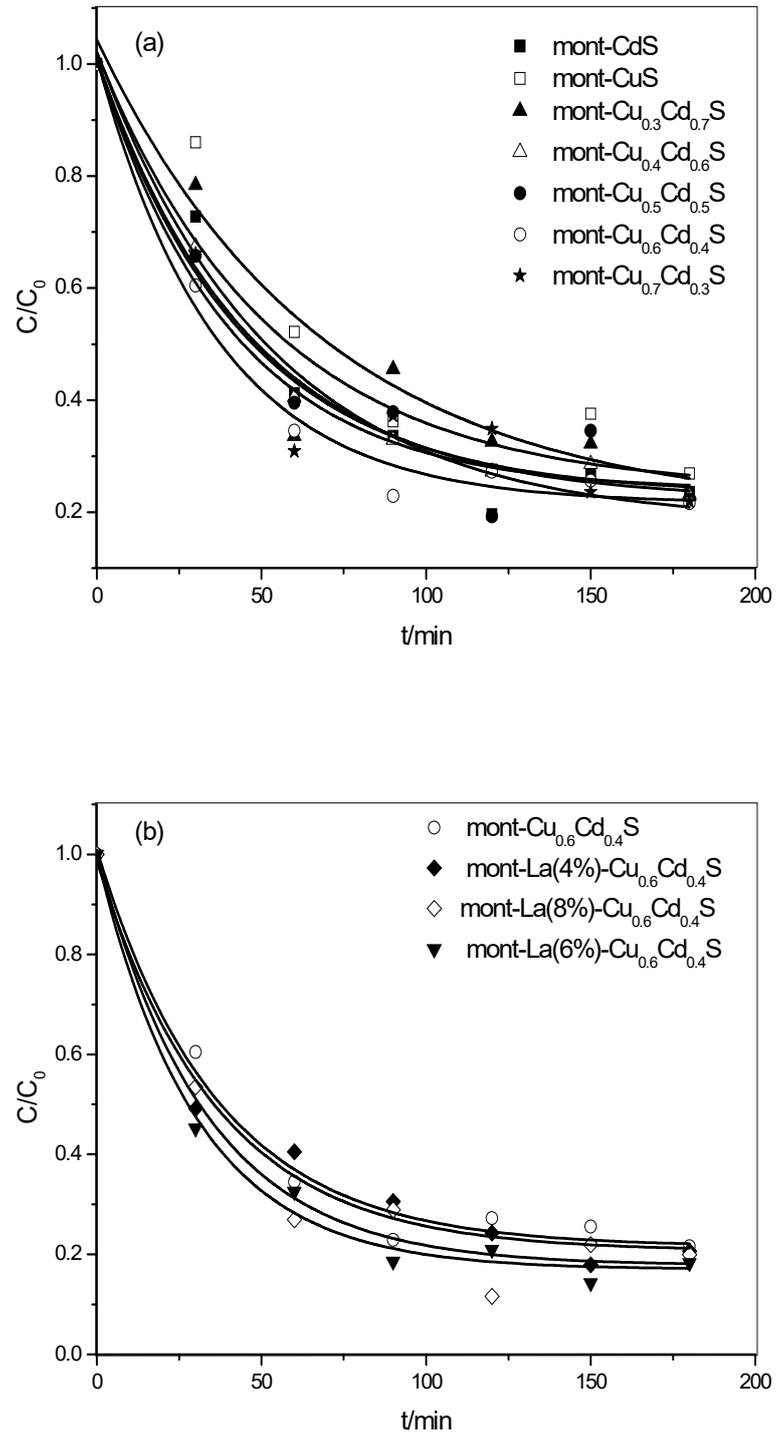


Figure 5.12 : Activité photocatalytique des catalyseurs pour la dégradation du bleu de méthylène. $[BM]_0 = 20\text{mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0\text{g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 6.0$.

La figure 5.12b montre que l'activité de catalyseur mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S a augmenté par l'addition de lanthane (La). Cette amélioration d'activité photocatalytique peut être attribuée au processus de transfert des charges photogénérés plutôt que l'absorption de la lumière. Les électrons et les trous photogénérés au niveau des particules de CdS se transfèrent vers les particules de La et CuS, respectivement [174, 175]. Cette séparation de charge résultante conduit à la réduction de la recombinaison électron-trou et donc à l'amélioration de l'activité photocatalytique de catalyseur mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S pour la dégradation des molécules du BM.

Une séparation de charge efficace obtenue par transfert d'électron et de trous a également été définie pour le photocatalyseur Pt-PdS/CdS [176]. MURCIA et al [177] expliquent l'augmentation de l'activité du catalyseur Pt/TiO₂ par le fait que les nanoparticules de Pt agissent comme un puits pour les électrons photogénérés, retardant ainsi la recombinaison des paires (e⁻, h⁺).

D'après les résultats obtenus, le catalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S a été choisi comme le meilleur catalyseur du fait qu'il possède l'activité photocatalytique la plus importante avec un rendement de dégradation de 82% et K_{app} = 0.033 min⁻¹ (t_{1/2} = 21.00 min).

Tableau 5.9 : Taux de dégradation, constantes de vitesse apparente et temps de demi-vie de la dégradation du bleu de méthylène. [BM]₀ = 20mg.L⁻¹, [catalyseur] = 1.0 g.L⁻¹, pH = 6.0.

Catalyseur	% de dégradation	K _{app} /min ⁻¹	t _{1/2} /min
mont-CdS	76	0.019	36.48
mont-CuS	73	0.015	46.21
mont-Cu _{0.3} Cd _{0.7} S	77	0.018	38.51
mont-Cu _{0.4} Cd _{0.6} S	77	0.021	33.01
mont-Cu _{0.5} Cd _{0.5} S	78	0.022	31.51
mont-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	79	0.027	25.67
mont-Cu _{0.7} Cd _{0.3} S	78	0.024	28.88
mont-La (4%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	79	0.028	24.75
mont-La (6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	82	0.033	21.00
mont-La (8%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	80	0.030	23.10

5.3.2. Etude de la photodégradation du phénol et diclofénac

5.3.2.1. Adsorption, photolyse et photocatalyse

Dans la perspective de montrer l'effet de dégradation photochimique lors de la dégradation photocatalytique des polluants organiques, nous avons effectué une étude préliminaire pour vérifier si ces polluants peuvent subir la dégradation sous irradiation directe en absence du catalyseur. Et afin de démontrer aussi que si ces composés peuvent être retenus par la surface de catalyseur, nous avons fait des expériences à l'obscurité en présence de catalyseur. Les résultats obtenus sont représentés par les courbes des figures 5.13, et, 5.14.

Les figures montrent qu'après 4h d'agitation à l'obscurité et pour chacun des deux polluants, une diminution très faible de la concentration a été observée. Les résultats montrent que l'adsorption des deux substrats sur le catalyseur atteint son maximum aux environ de 9% avec une constante de vitesse d'adsorption $k_{Ads} \approx 0.056 \text{ min}^{-1}$ et 5% avec $k_{Ads} \approx 0.022 \text{ min}^{-1}$ pour le phénol et diclofénac, respectivement, après 30 min puis il reste constant jusqu'à 4h. La faible adsorption de DIC est en accord avec les résultats de l'étude d'adsorption de DIC sur TiO_2 P25 réalisée par MARTINEZ et al [132] à $T \approx 293.0\text{K}$ et $\text{pH} \approx 6$. RIZZO et al [178] ont constaté qu'environ 14% du diclofénac peut être adsorbé sur TiO_2 (pH et T ne sont pas indiqués).

Comme le montre la figure 5.13, la photolyse directe du phénol sous irradiation proche UV-Vis a conduit à une phototransformation très faible, seulement 9% de la réduction du phénol après une irradiation de 4h. Cela implique également que la photolyse directe n'est pas la méthode appropriée pour dégrader le phénol. Conformément à ces résultats, CHUN et al [179] a observé une dégradation du phénol de 4% en 60 min en utilisant une irradiation de longueur d'onde $\lambda_{irradiation} > 330 \text{ nm}$, ou ceux de SHET et al [180] qui ont trouvé une dégradation de 14% après 360 min sous irradiation solaire. LING et al [181] ont révélé que seulement 3% de phénol a été transformé après 24 h d'irradiation UV, des conversions faibles similaires ont été observées par POULOPOULOS et al [182], DANG et al [183] et NAEM et al [184]. Dans ce cas, la vitesse initiale observée (r_0) de photolyse était $r_{0, \text{NUV} / \text{Vis}} = 5.2 \cdot 10^{-3} \text{ mg.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.

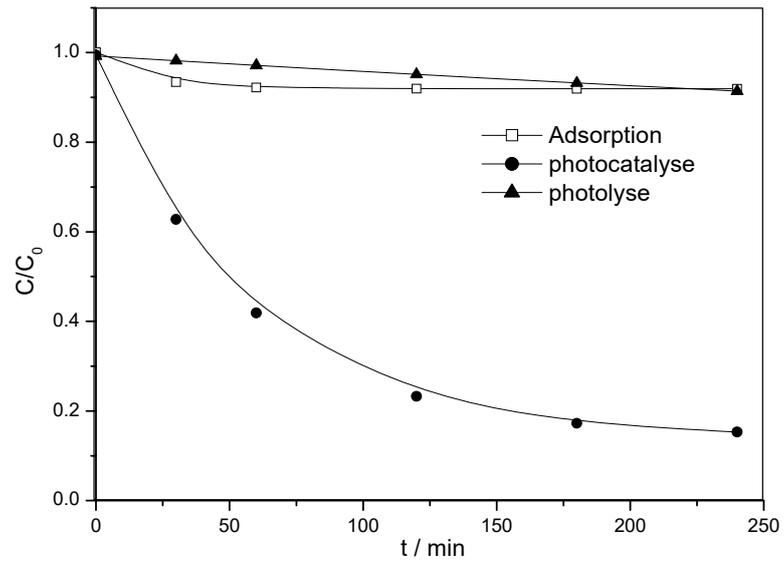


Figure 5.13 : Evolution de la concentration du phénol par adsorption, photolyse et photocatalyse. $[\text{phénol}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.4$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 298.0 \text{ K}$.

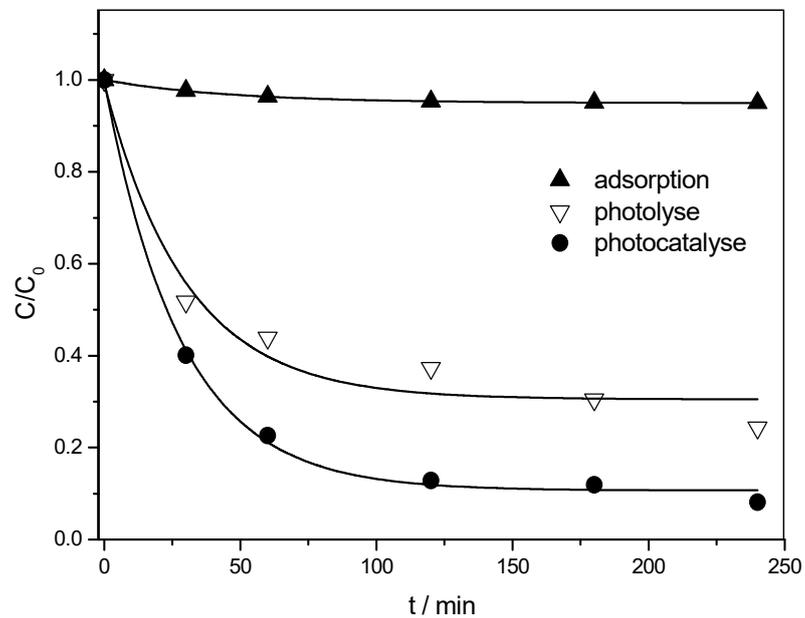


Figure 5.14 : Evolution de la concentration de DIC par adsorption, photolyse et photocatalyse. $[\text{DIC}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.9$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 298.0 \text{ K}$.

En revanche, on constate sur la figure 5.14 que DIC peut être dégradé sans catalyseur (par photolyse) indiquant que la première étape de sa dégradation est un processus photochimique. L'élimination par photolyse de DIC atteint 76% dans 4h d'irradiation proche UV Vis avec une constante de vitesse apparente de premier ordre ($k_{app} = 0.033 \text{ min}^{-1}$) et un temps de demi-vie ($t_{1/2} = 20.86 \text{ min}$).

La figure 5.15 représente les spectres d'absorption du DIC en absence du catalyseur enregistrés à différents temps de réaction sous irradiation proche UV-Visible. La figure montre initialement ($t = 0 \text{ min}$) une seule bande centrée à 276 nm. Ce pic disparaît après 8 min d'irradiation proche UV-Vis et simultanément de nouvelles bandes à environ 240, 252, 260, 280, 292 et 332 nm sont apparues. Ces pics peuvent être affectés aux photoproduits formés. CREDICO et al [185] ont signalé la formation de quatre pics à 210, 240, 289 et 324 nm attribués au carbazole monohalogéné, résultant de la perte d'un atome de chlore suivi d'une cyclisation intramoléculaire de DIC. CAVALHEIRO et al [186] ont signalé la formation d'une bande d'absorption à 250 nm associée à l'acide 8-chlorocarbazole-1-acétique. Après 50 min d'irradiation, les pics d'absorption diminuent progressivement en intensité, tandis que le pic à 240 nm se déplace légèrement vers les longueurs d'onde inférieures. Cela peut suggérer que la photodégradation progresse probablement par la formation d'autres intermédiaires.

Lorsque l'irradiation proche UV-Vis est utilisée en combinaison avec le catalyseur mont-La (6%)- $\text{Cu}_{0.6}\text{Cd}_{0.4}\text{S}$, la dégradation augmente à 86% avec $K_{app} \approx 0.019 \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} \approx 36.8 \text{ min}$) et 92% avec $K_{app} \approx 0.036 \text{ min}^{-1}$ ($t_{1/2} \approx 19.44 \text{ min}$) après 4h pour le phénol et diclofénac, respectivement, (Fig. 5.13, et, 5.14). Ceci est attribué à la capacité du photocatalyseur à absorber la lumière dans la gamme de visible et que le remplacement des molécules adsorbées après la réaction photocatalytique est favorisé.

MARTINEZ et al [132] ont montré une élimination presque complète du DIC en utilisant le TiO_2 P25 comme catalyseur sous irradiations UV et proche UV-Vis.

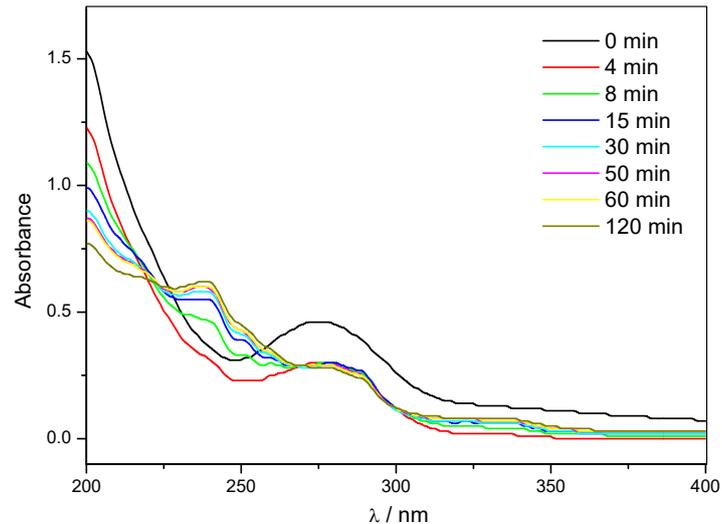


Figure 5.15 : Spectres d'absorption de DIC en absence de catalyseur à différents temps de réaction sous irradiation proche UV-Vis. $[DIC]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 293.0 \text{ K}$.

5.3.2.2. Optimisation des paramètres opératoires

5.3.2.2.1. Concentration de l'oxygène dissous

Le processus de photocatalyse hétérogène peut être amélioré en utilisant un accepteur d'électrons tel que l' O_2 qui contribue à réduire la recombinaison des e^- photogénérés. Des expériences ont été menées pour étudier l'effet de la variation de la concentration d'oxygène, en injectant l'argon ou l'oxygène comme gaz dans la suspension, sur la photodégradation des deux polluants.

Les résultats obtenus sont présentés dans les figures 5.16, et, 5.17. Comme on peut le voir à partir de ces figures, l' O_2 dissous joue un rôle important sur le processus photocatalytique. La photodégradation (environ 30% pour phénol et 34% pour DIC) est faible en absence d'oxygène, lorsque l'argon pur est injecté dans la suspension. La dégradation observée dans ces conditions est due à la quantité résiduelle d' O_2 qui reste adsorbée sur le catalyseur ; et elle peut être aussi expliquée par le fait que : premièrement; la puissance d'oxydation d'un trou de la bande de valence est significativement supérieure à la puissance réductrice d'un électron de la bande de conduction et deuxièmement; la plupart des substrats réduits ne peuvent pas rivaliser avec l' O_2 dans le piégeage des électrons photogénérés de la bande de conduction.

Les pourcentages de dégradation ont augmenté jusqu'à 86% (21% O₂) et 87% (100% O₂) pour le phénol, et, 92% (21% O₂) et 91% (100% O₂) pour DIC. Aucune augmentation de la photodégradation n'est observée lorsque l'oxygène pur est injecté dans la suspension. Avec l'augmentation de la concentration d'O₂, la surface du catalyseur devient hautement oxygénée conduisant à l'inhibition de l'adsorption des molécules des polluants aux sites actifs du catalyseur.

L'augmentation élevée de la photodégradation observée avec l'augmentation de la concentration en oxygène dissous de 0% à 21% d'O₂ peut être due au caractère fortement électrophile de l'O₂ qui réduit la recombinaison des électrons-trous et la production élevée de différentes espèces oxydatifs telles que: HO[•], O₂^{•-} et HO₂[•] (équations ((5.3)-(5.9)). Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature pour diclofénac [132], phénol [179, 187], ainsi qu'avec d'autres composés organiques [131].

Les constantes de vitesse apparente et les temps de demi-vie de la réaction correspondants sont donnés dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10: Constantes de vitesse apparente et temps de demi-vie de la dégradation du phénol et DIC sous irradiation proche UV-Vis à différents pourcentages d'O₂ à pH de solution. [phénol]₀ = 20 mg.L⁻¹, [DIC]₀ = 10 mg.L⁻¹, T = 298.0 K.

% d'O ₂	Diclofénac		phénol	
	K _{app} / min ⁻¹	t _{1/2} /min	K _{app} / min ⁻¹	t _{1/2} /min
0	0.027	25.24	0.006	115.52
21	0.036	19.44	0.019	36.48
100	0.032	21.43	0.019	36.48

Sur le photocatalyseur, l'oxygène comme accepteur d'électrons capte les électrons photogénérés. Ainsi, les ions hydroxyles (HO[•]) et les molécules d'eau adsorbées à la surface du catalyseur sont des pièges pour les trous conduisant à la formation des radicaux hydroxyles (HO[•]) via les équations ((5.3)-(5.5)) qui constituent les principaux voies de photogénération des radicaux HO[•] dans le processus de photocatalyse. Alors que les espèces d'oxygène adsorbées sont des pièges pour les électrons, ce qui entraîne la formation des espèces superoxyde

instables, telles que $O_2^{\bullet-}$ et HO_2^{\bullet} (Eqs. (5.6) et (5.7)). Le peroxyde d'hydrogène est produit selon les Eqs. ((5.3)-(5.8)) et en faisant ensuite l'objet d'une réaction pour former les radicaux HO^{\bullet} (Eq. (5.9)) [181].

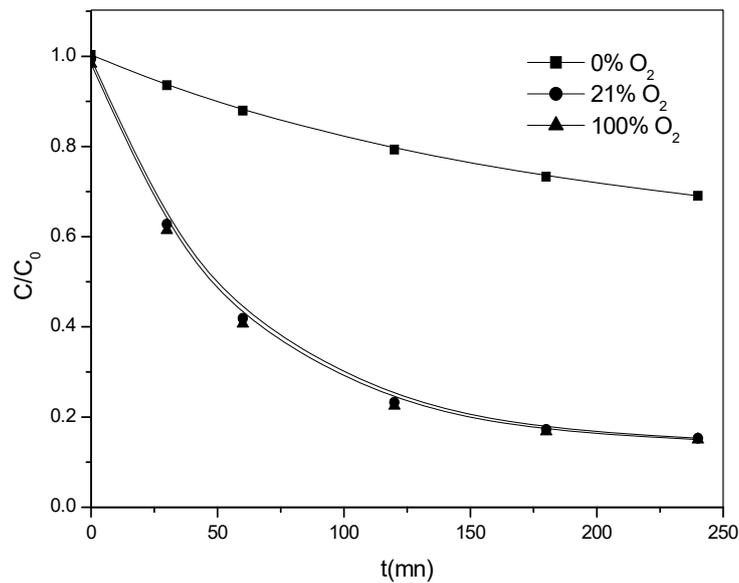
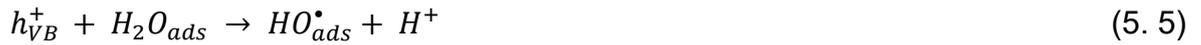
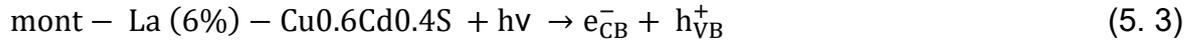


Figure 5.16 : Evolution de la concentration du phénol à différents pourcentages d'oxygène. $[\text{phénol}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 298.0 \text{ K}$.

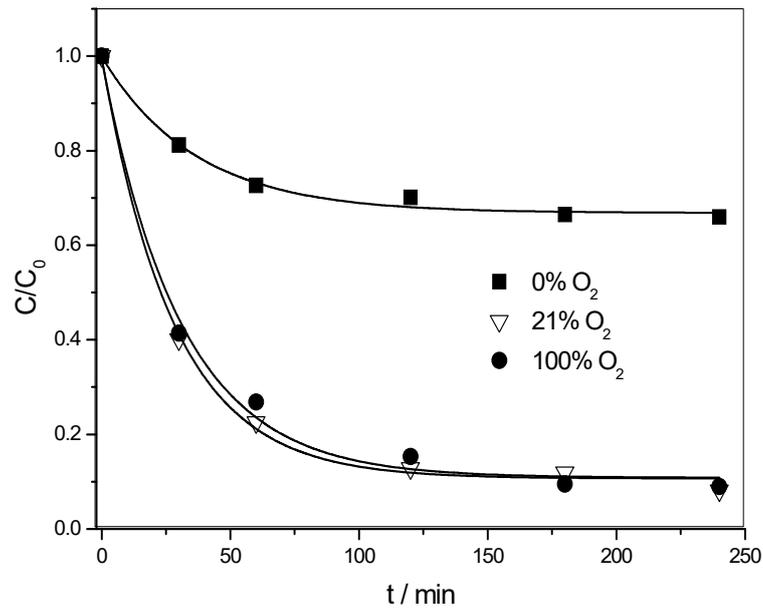


Figure 5.17: Evolution de la concentration de DIC à différents pourcentages d'oxygène. $[DIC]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.9$, $T = 298.0 \text{ K}$.

5.3.2.2.2. Concentration de H_2O_2

Le H_2O_2 est un oxydant plus puissant que l'oxygène et accepteur d'électrons. Il est capable de réagir avec les électrons de la bande de conduction du catalyseur, et par conséquent, cela empêchera la recombinaison des paires électron-trou [188].

Afin de minimiser la recombinaison des paires électron-trou photogénérées, le processus de la photocatalyse par mont-La (6%)- $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$ en présence d' H_2O_2 a été tenté afin d'améliorer l'efficacité de la photodégradation du phénol et diclofénac. Pour évaluer cet effet, des expériences ont été effectuées à différentes concentrations de H_2O_2 , les résultats obtenus sont représentés par les figures 5.18 et 5.19 et les constantes de vitesse apparente (k_{app}) avec les temps de demi-vies correspondants sont résumées dans le tableau 5.11.

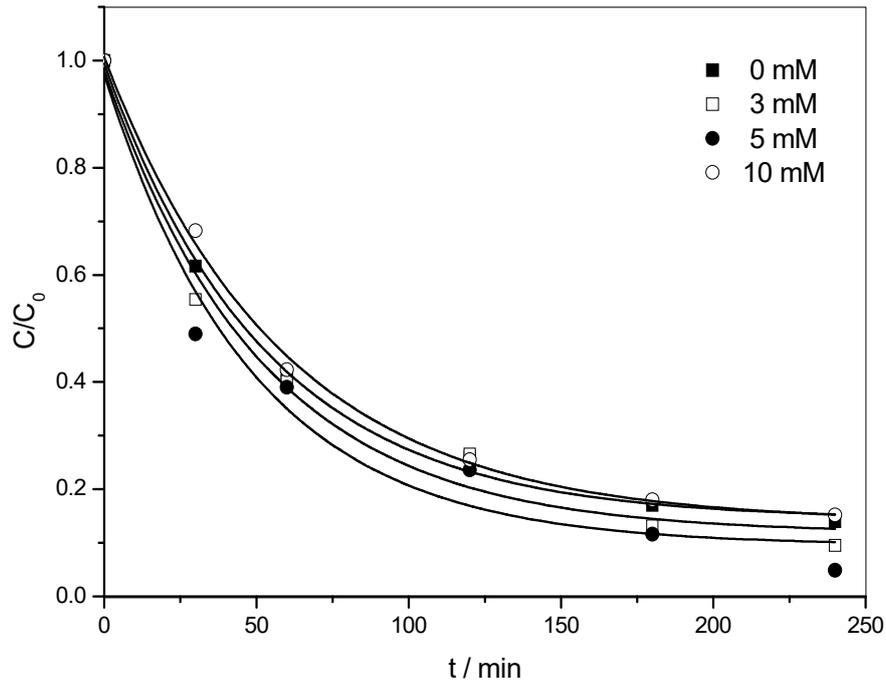


Figure 5.18 : Evolution de la concentration de phénol à différentes concentrations de H_2O_2 . $[phénol]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(O_2) = 21\%$, $[catalyseur] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 298.0 \text{ K}$.

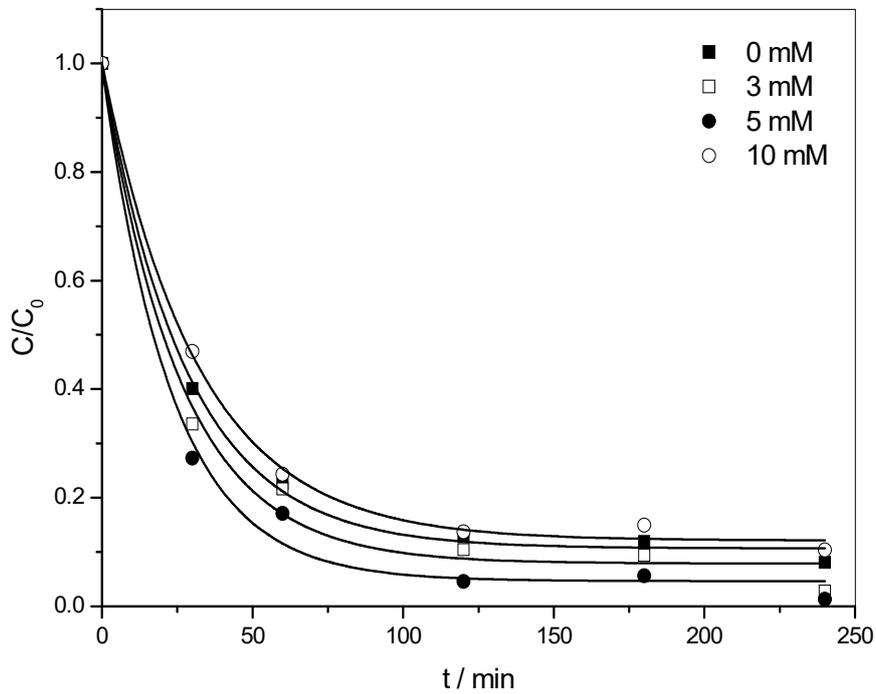
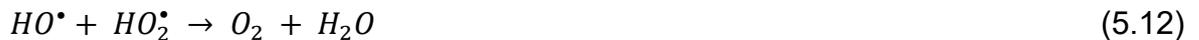


Figure 5.19 : Evolution de la concentration de DIC à différentes concentrations de H_2O_2 . $[DIC]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(O_2) = 21\%$, $[catalyseur] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 298.0 \text{ K}$.

Les résultats montrent l'augmentation du taux de dégradation de 86% à 95% et de 92% à 98%, avec l'augmentation de la concentration de H₂O₂ de 0 à 5 mM, pour le phénol et diclofénac, respectivement, après 4 h de réaction. L'amélioration de la dégradation des polluants est due au grand nombre de radicaux hydroxyles (HO[•]) générés par photolyse de H₂O₂ (Eq. (5.9)) [189] ou son piégeage des électrons de la bande de conduction selon l'équation (5.10) [190-192]:



Une augmentation supplémentaire de la concentration en H₂O₂ (10 mM) a réduit le taux de dégradation à 84% pour le phénol et 89% pour diclofénac. Ceci est dû au fait que l'H₂O₂ en excès réagit avec les radicaux hydroxyles formés préalablement et agit par conséquent comme un agent inhibiteur de dégradation en consommant les radicaux hydroxyles responsables de la dégradation des polluants [193] comme dans les équations. (5.11 et 5.12) [131, 194].



Par conséquent, le H₂O₂ doit être ajouté à une concentration optimale pour obtenir la meilleure dégradation. D'après les résultats obtenus, la concentration de 5 mM de H₂O₂ est l'optimale.

Des résultats similaires sont obtenus par YUSOFF et al [195] et DIXIT et al [196] pour la dégradation de phénol. MARTINEZ et al [132] ont montré que le dosage optimal de H₂O₂ était de 5 mM pour la dégradation de diclofénac. Cela est attribué à l'augmentation du nombre d'e⁻ piégé dans les paires (e⁻ - h⁺) par le H₂O₂.

Tableau 5.11: Constantes de vitesse apparente et temps de demi-vie de la dégradation du phénol et DIC à différentes concentrations de H₂O₂ à pH naturel de solution. [phénol]₀ = 20 mg.L⁻¹, [DIC]₀ = 10 mg.L⁻¹, P(O₂) = 21%, T= 298.0 K.

[H ₂ O ₂] / mM	Diclofénac		phénol	
	K _{app} /min ⁻¹	t _{1/2} /min	K _{app} /min ⁻¹	t _{1/2} /min
0	0.037	19.44	0.019	36.85
3	0.038	17.99	0.019	35.99
5	0.044	15.86	0.021	33.61
10	0.032	21.93	0.017	40.44

5.3.2.2.3. Concentration initiale de catalyseur

La quantité optimale du catalyseur est un paramètre important à étudier pour éviter l'excès inefficace de catalyseur et pour assurer l'absorption totale de photons. Dans ce travail, des expériences ont été menées à différentes concentrations de catalyseur: 0.5, 0.8, 1.0, 1.2 et 1.5 g.L⁻¹ pour étudier l'effet de la concentration du catalyseur sur la dégradation des deux polluants, et les résultats sont représentés par les figures 5.20 et 5.21.

Les figures 5.20a, et, 5.21a montrent que la dégradation des deux polluants augmente évidemment lorsque la concentration du catalyseur augmente. Tandis que l'augmentation de la concentration de catalyseur n'a pas d'effet significatif sur la vitesse de dégradation (Fig 5.20b, et, 5.21b).

L'augmentation de la quantité de catalyseur conduit à l'augmentation du nombre de sites actifs afin de générer plus de radicaux hydroxyles pour un rendement élevé du processus. Cependant, une quantité supplémentaire de catalyseur augmente l'opacité de la solution entraînant ainsi la dispersion de la lumière, et par conséquent l'inhibition de la pénétration du flux de photons [197]. De plus, l'agglomération des particules de catalyseur rend une fraction significative du catalyseur inaccessible à l'adsorption des molécules et à l'absorption de la lumière, conduisant ainsi à diminuer le nombre de radicaux hydroxyles photogénérés disponibles pour la réaction photocatalytique. Ce résultat est conforme au travail de ZHANG et al [198].

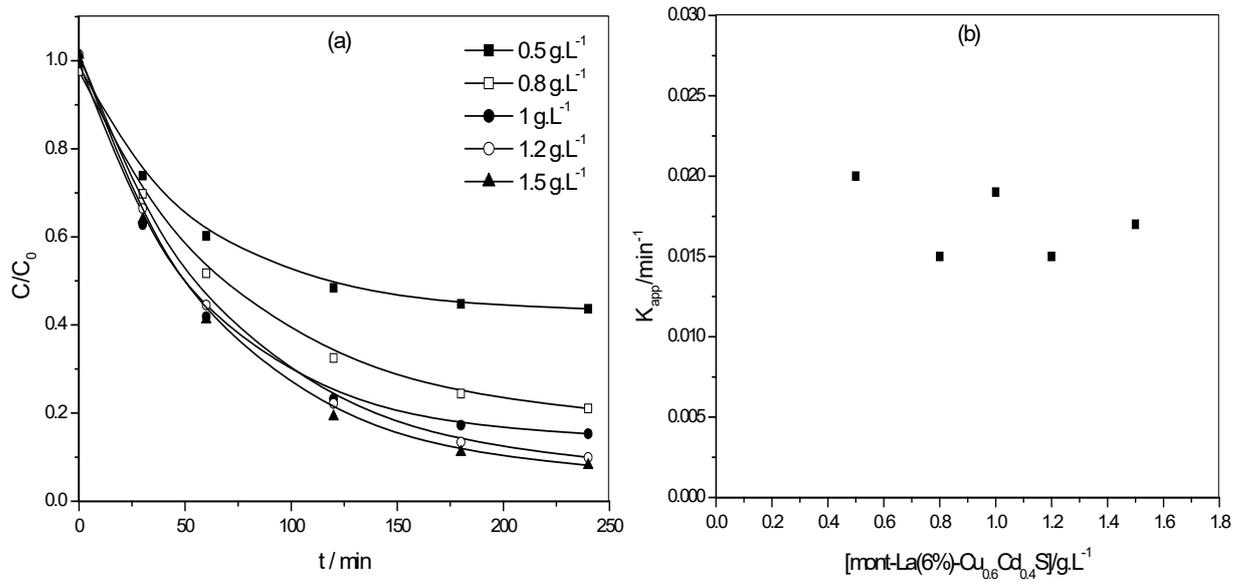


Figure 5.20 : (a) Evolution de la concentration du phénol à différentes concentrations de catalyseur, et, (b) Effet de la concentration de catalyseur sur la constante de vitesse apparente. $[\text{phénol}]_0 = 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 298.0 \text{ K}$.

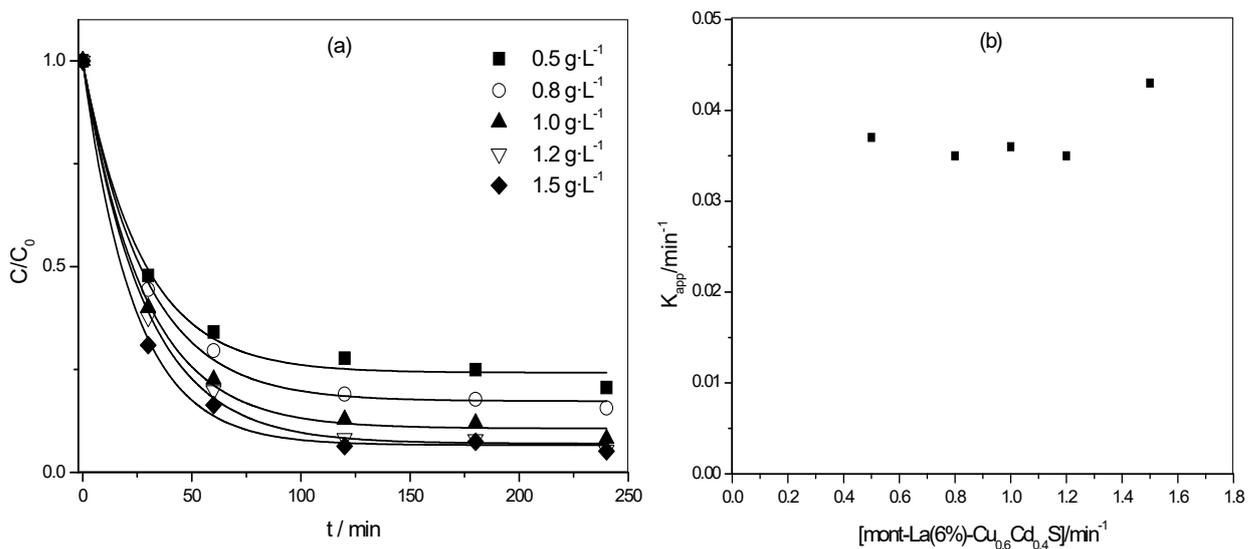


Figure 5.21 : (a) Evolution de la concentration de DIC à différentes concentrations de catalyseur, et (b) Effet de la concentration de catalyseur sur la constante de vitesse apparente. $[\text{DIC}]_0 = 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $\text{pH} = 5.9$, $T = 298.0 \text{ K}$.

5.3.2.2.4. Concentration initiale de polluant

L'étude de l'effet de la concentration initiale des deux polluants sur la réaction photocatalytique a été réalisée en faisant varier les concentrations initiales de 10 à 50 mg.L⁻¹, et, de 5 à 20 mg.L⁻¹ pour le phénol et diclofénac, respectivement. Les résultats obtenus sont représentés par les figures 5.22 et 5.23.

Les figures montrent que le taux de dégradation de chaque polluant diminue avec l'augmentation de sa concentration initiale. Le taux de dégradation en 4h a diminué de 90% (10 mg.L⁻¹) à 63% (50 mg.L⁻¹) pour le phénol (Fig 5.22a), et de 98% (5 mg.L⁻¹) à 73% (20 mg.L⁻¹) pour DIC (Fig 5.23a). Les figures (5.22b) et (5.23b) montrent aussi la diminution de K_{app} avec l'augmentation de la concentration initiale de polluant. Ce résultat s'explique par le fait que les photons disponibles pour l'activation du catalyseur ne suffisent pas pour maintenir un processus efficace en raison de l'absorption de la lumière par les molécules des polluants, et par conséquent la diminution de la concentration de $\cdot OH$ générée.

Nos résultats sont conformes aux observations antérieures avec le phénol [180, 182, 184, 190, 197, 199-203], diclofénac [204, 205] et d'autres composés organiques [206, 207], indiquant que la dégradation photocatalytique est plutôt prometteuse à des concentrations faibles de polluants. PARIDA et al [208] dans la dégradation du phénol, à pH 5.0, en utilisant l'oxyde de zinc irradié par micro-ondes comme catalyseur ont trouvé une diminution de la vitesse de réaction avec la concentration initiale de phénol indépendamment de la source de rayonnement (lumière du soleil, lumière artificielle visible et UV). Un comportement similaire a également été observé par WEI et al [187] en utilisant le TiO₂, qui ont constaté que la vitesse de la réaction de pseudo premier ordre est inversement proportionnelle à la concentration initiale de phénol uniquement lorsque la concentration est supérieure à une valeur critique (30 mg.L⁻¹). ALMEIDA et al [162] ont rapporté qu'une concentration initiale de phénol de 50 mg.L⁻¹ a été dégradée en 360 min avec $k_{app} = 0.0114 \text{ min}^{-1}$ (CLHP) et 0.0040 min^{-1} (COT), correspondant à des temps de demi-vies ($t_{1/2}$) de 60.8 min (CLHP) et 248.4 min (COT) en utilisant 1 g.L⁻¹ de TiO₂/MgZnAl-5 à l'aide d'une lampe à vapeur de mercure (125 W).

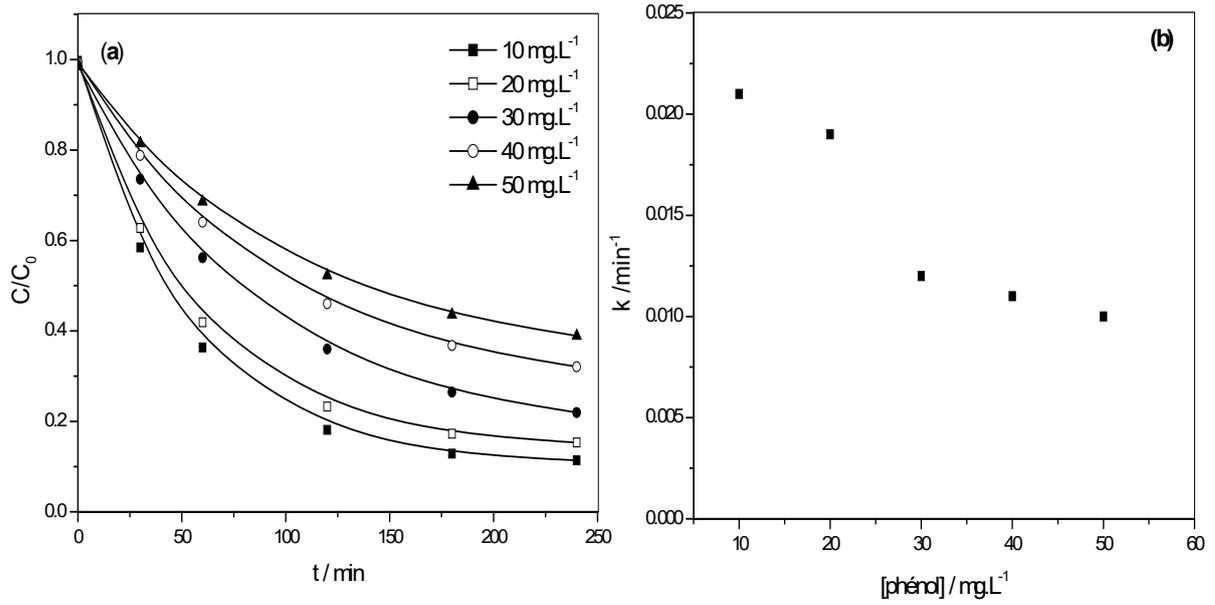


Figure 5.22 : Effet de la concentration de phénol sur la photodégradation (a) et la constante de vitesse apparente (b). [catalyseur] = $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $\text{pH} = 5.4$, $T = 298.0 \text{ K}$.

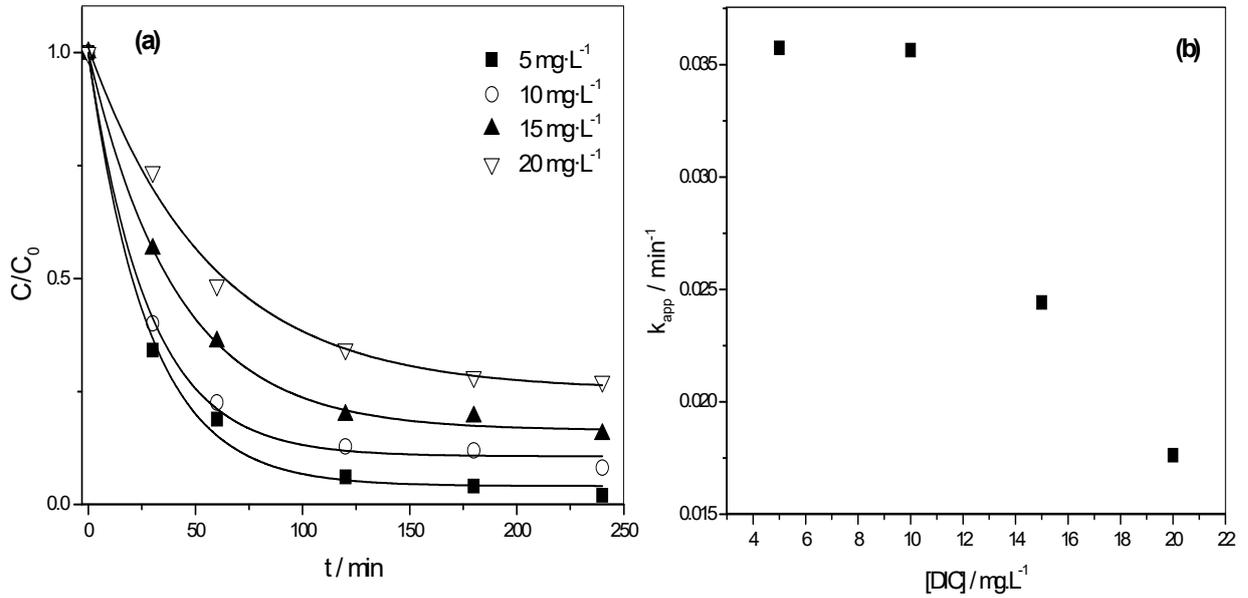


Figure 5.23 : Effet de la concentration de DIC sur la photodégradation (a) et la constante de vitesse apparente (b). [catalyseur] = $1.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $\text{pH} = 5.9$, $T = 298.0 \text{ K}$.

5.3.2.2.5. pH de solution

La valeur du pH de la solution a un effet important sur la réaction photocatalytique car l'état de la surface du catalyseur, son potentiel de charge nulle et la dissociation du polluant sont tous fortement dépendants du pH.

Le phénol a un $pK_a = 9.98$ [209]. Le diclofénac est un acide faible et sa valeur de pK_a est de 4.15 [210, 211]. Lorsque la valeur du pH est inférieure à la valeur de pK_a , les composés existent principalement sous la forme de molécules neutres. Alors que lorsque la valeur du pH est supérieure au pK_a , les composés sont principalement chargés négativement.

Le point de charge nulle (pH_{pzc}) du catalyseur est un facteur important déterminant la répartition des charges de la surface. Le catalyseur est chargé négativement à $pH > pH_{pzc}$ et est chargé positivement à $pH < pH_{pzc}$. Le pH_{pzc} de catalyseur mont-La (6%) - $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$ est de 5.3.

Dans ce travail, le pH a été varié dans la gamme (3.0-12.0) avec une concentration initiale de 20 mg.L^{-1} et 10 mg.L^{-1} de phénol et diclofénac, respectivement, et une concentration de mont-La (6%)- $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$ de 1.0 g.L^{-1} , afin d'étudier son effet. Comme le montre les figures 5.24, et, 5.25, l'efficacité de la dégradation photocatalytique des deux composés dépend de l'acidité du milieu. L'élimination est meilleure au milieu acide ($pH=3$) avec un pourcentage d'élimination d'environ 91% et 94% pour le phénol et DIC, respectivement, après 4 h d'irradiation. Quand le pH augmente, le taux d'élimination diminue, avec une réduction allant jusqu'à 59% et 65% pour le phénol et DIC, respectivement, à $pH=12$.

La raison de la diminution du taux de dégradation avec l'augmentation du pH initial est que, à $pH \leq 9$, le phénol est principalement sous sa forme moléculaire, un grand nombre des molécules de phénol sont adsorbées par formation des liaisons d'hydrogène entre elles même ainsi qu'avec les charges positives sur la surface de catalyseur, et par conséquent l'augmentation de la photodégradation. A $pH=12$, le phénol est complètement ionisé, le catalyseur et le phénol sont à la fois chargés négativement, développant des forces répulsives entre eux, ce qui diminue la dégradation.

A $pH = 3$, la surface du catalyseur est protonnée et DIC est principalement sous sa forme moléculaire. Dans cette condition, l'adsorption de DIC sur la surface pourrait avoir lieu en augmentant le taux de dégradation. Au fur et à mesure que le

pH augmente, le DIC est complètement ionisé et la surface du catalyseur est également déprotonée. A $\text{pH} \geq 5.9$, l'adsorption de DIC devient progressivement défavorable en raison des interactions répulsives entre les anions de DIC et la surface du catalyseur chargée négativement.

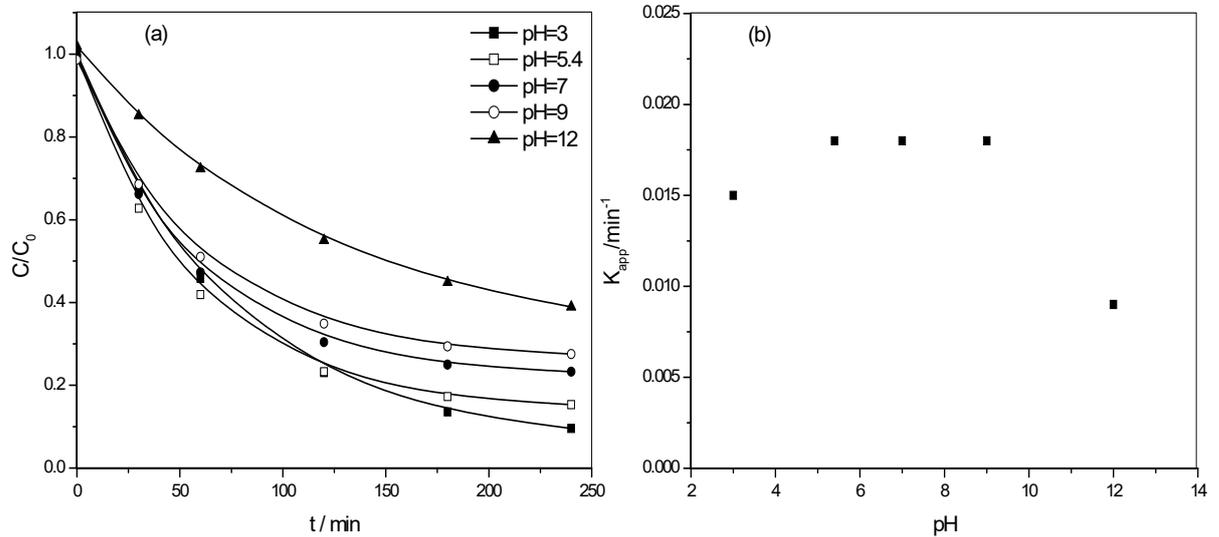


Figure 5.24 : (a) Evolution de la concentration de phénol à différents pH, et, (b) effet du pH sur la constante de vitesse apparente. $[\text{phénol}]_0 = 20 \text{ mg.L}^{-1}$, $[\text{catalyseur}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $T = 298.0 \text{ K}$.

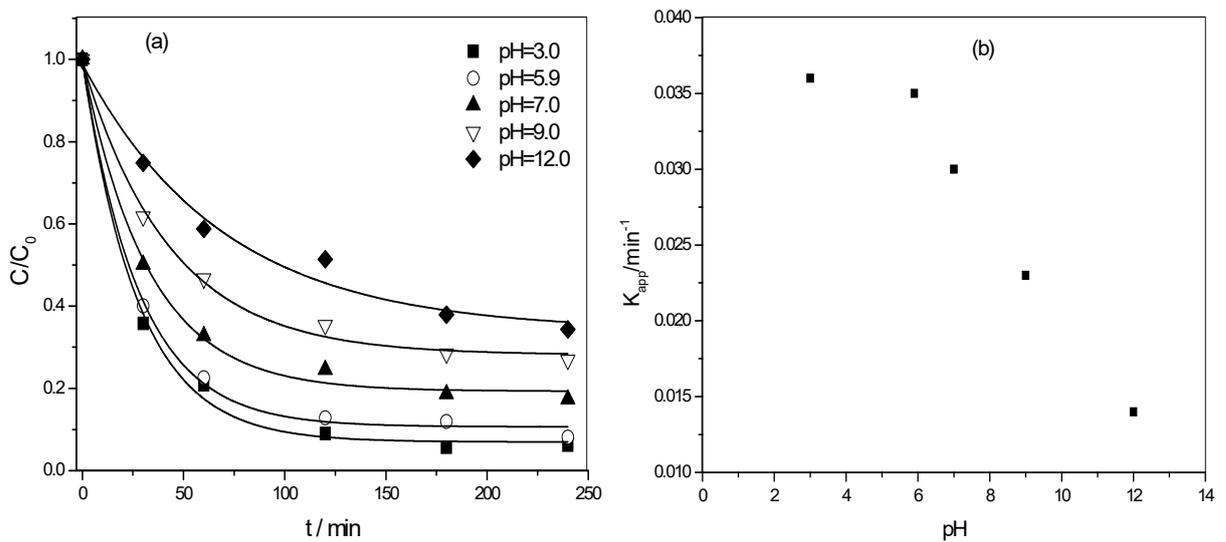


Figure 5.25 : (a) Evolution de la concentration de DIC à différents pH, et, (b) effet du pH sur la constante de vitesse apparente. $[\text{DIC}]_0 = 10 \text{ mg.L}^{-1}$, $P(\text{O}_2) = 21\%$, $[\text{catalyseur}] = 1.0 \text{ g.L}^{-1}$, $T = 298.0 \text{ K}$.

Le même comportement a été trouvé par SHET et al [180] dans la dégradation photocatalytique du phénol à l'aide du catalyseur Ag @ TiO₂ sous irradiation solaire. ZHANG et al [198] ont rapporté la bonne photodégradation des médicaments anti-inflammatoire non stéroïdien: Acide salicylique, naproxène, diclofénac et ibuprofène à pH<6.5. En fait, des études antérieures sur la dégradation photocatalytique de phénol et des produits phénoliques ont montré l'augmentation du taux d'élimination quand le pH change de conditions acides aux neutres et ensuite la diminution quand le milieu devient alcalin [180, 187, 190, 199-201, 212, 213].

Les figures 5.24b et 5.25b montrent l'effet de pH sur la constante de vitesse apparente du premier ordre. Le k_{app} atteint son maximum à pH=3 à 9 et diminue à pH=12 pour le phénol et elle diminue avec l'augmentation du pH de 3 à 12 pour DIC. Les résultats indiquent que la photocatalyse des deux polluants a été favorisée aux conditions acides.

5.5. Minéralisation

Afin d'évaluer le degré de minéralisation atteint lors de la photocatalyse, des analyses de COT et NOT ont été effectuées. Deux échantillons dans chaque test ont été recueillis au début de l'expérience et après 4 h d'irradiation. La minéralisation des deux polluants dépend des paramètres opératoires des expériences, y compris le pH initial de la solution, la concentration de photocatalyseur, la concentration de l'oxygène dissous, etc.

Les figures 5.26 et 5.27 présentent les résultats d'élimination du COT et NOT sur la dégradation photocatalytique du phénol et diclofénac, respectivement. On a observé que la valeur de COT en présence du catalyseur mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S sous irradiation proche UV-Vis a considérablement diminué de 17.7 à 3.93 mg.L⁻¹ après 4h d'irradiation, ce qui signifie 77.8% d'élimination du COT (Fig 5.26a). La figure 5.26b montre qu'une teneur de COT de 84% a été éliminée dans les solutions oxygénées, alors que seulement 28% de COT a été éliminé dans les solutions purgées avec de l'argon.

L'effet de pH de la solution initiale sur l'élimination de COT est illustré sur les figures 5.26c et 5.27b. Ces figures indiquent la variation de COT avec la variation du pH initial. 80.8% (pH = 3), 77.8% (pH = 5.4) et 59.7% (pH = 9) pour le phénol, et, 70% (pH = 3), 67% (pH=5.9) et 56% (pH = 9) pour diclofénac après 4 h

d'irradiation ont été obtenues. SOLIS et al [213] ont montré l'influence de la variation du pH initial sur l'élimination du COT.

La figure 5.26d montre la dépendance de l'élimination de COT de la concentration de catalyseur: 0.5 g.L⁻¹ (35%), 1.0 g.L⁻¹ (77.8%) et 1.2 g.L⁻¹ (80%). Une élimination de COT de 59% a été atteinte à une concentration initiale de DIC de 10 mg.L⁻¹ et une concentration de catalyseur de 0.5 g.L⁻¹ (figure 5.27a). Le COT augmente légèrement à 67% et 69% pour 1.0 et 1.2 g.L⁻¹, respectivement, après une irradiation de 4 h pour la même concentration initiale de DIC. RIZZO et al [178] ont trouvé une élimination de 63% de DCO pour une concentration initiale en DIC de 15 mg.L⁻¹ et 0.2 g.L⁻¹ de TiO₂. Alors que CALZA et al [214] ont rapporté une élimination de COT presque complète pour la même concentration initiale de DIC et photocatalyseur après 120 min d'irradiation.

Selon la figure 5.27 (a, b), aucun azote organique, dans la molécule de diclofénac, n'a été minéralisé. Cela s'explique peut-être par le fait que la libération d'azote est l'une des dernières étapes avant que la structure moléculaire ne soit complètement minéralisée et la formation de photoproduits organiques contenant de l'azote dans leurs structures.

Les pourcentages de dégradation des deux polluants par photocatalyse étaient plus élevés par rapport aux pourcentages de COT, ainsi que leur minéralisation complète n'a pas été réalisée, ce qui suggère la formation d'intermédiaires résistants à la photodégradation.

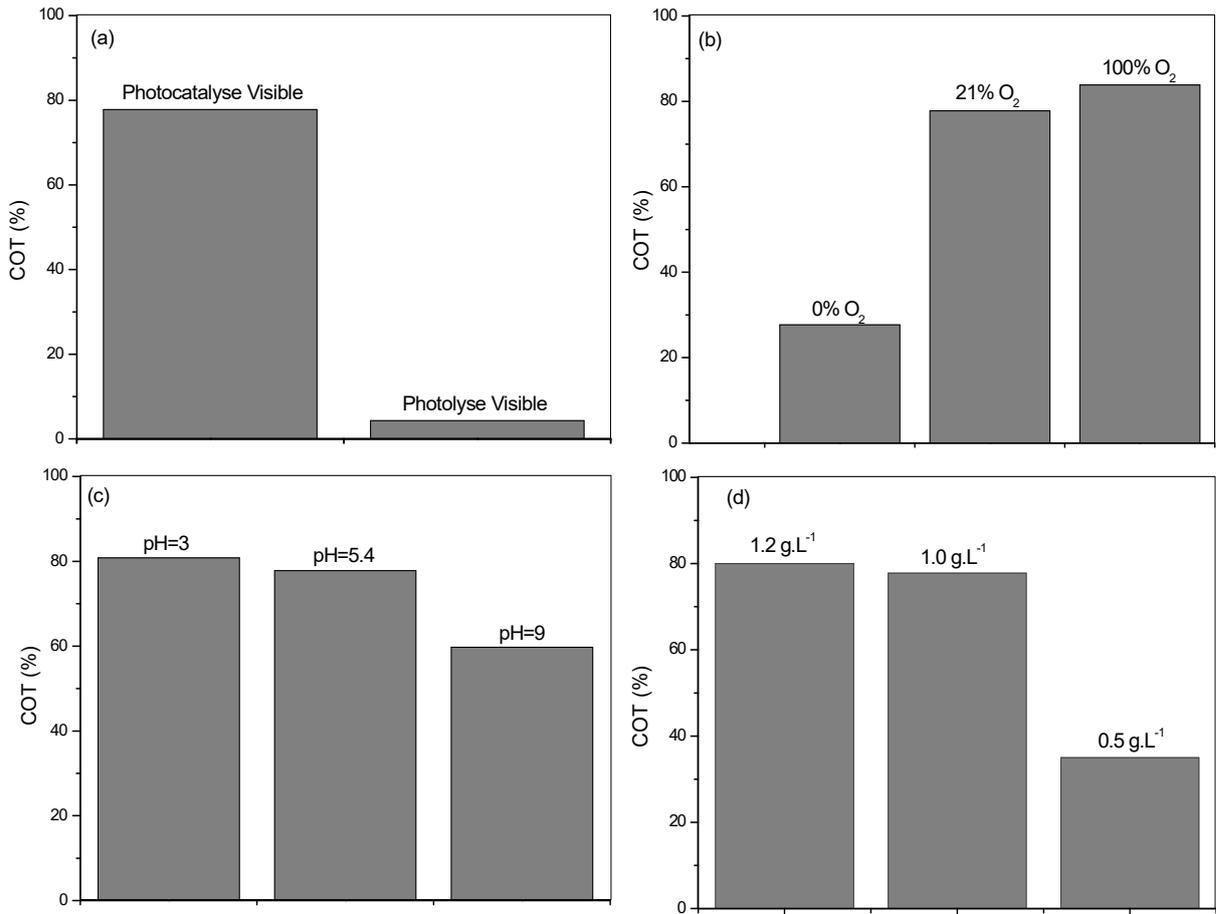


Figure 5.26: Effet de l'irradiation (a), de l'oxygène dissous (b), du pH de la solution (c) et de la concentration du catalyseur (d) sur l'élimination du COT pour le phénol. [phénol]₀ = 20 mg.L⁻¹, T = 298.0 K.

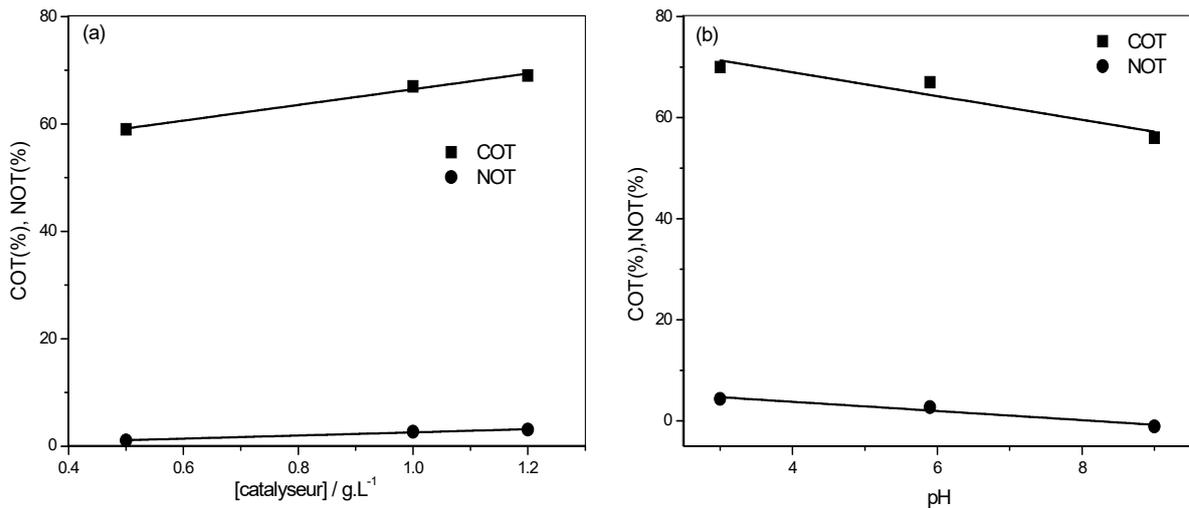


Figure 5.27: Effet de la concentration de catalyseur (a) et le pH de la solution (b) sur l'élimination du COT et NOT pour DIC. [DIC]₀ = 10 mg.L⁻¹, P (O₂) = 21%, T = 298.0 K.

5.6. Identification des produits de dégradation

5.6.1. Phénol

La dégradation du phénol implique des processus multi-étapes compliqué [215, 216]. Le processus de dégradation par un catalyseur est énergétiquement favorable pour la décomposition du phénol en impliquant deux types d'espèces oxydantes: les radicaux hydroxyles (HO^\bullet) et les trous positives (h^+). Cependant, les durées de vie des intermédiaires formés à différentes étapes de la réaction sont courtes, car ils peuvent subir une oxydation catalytique très rapide [215]. Pour la détermination des intermédiaires phénoliques, on a utilisé la CLHP couplée à la SM. La figure 5.28 montre un chromatogramme CLHP des produits de dégradation identifiés (les spectres de masse correspondants sont données dans la figure C.11 (Appendice C)) et les données sont résumées dans le tableau 5.12. La plupart de ces produits ont déjà été signalés dans la littérature [216-218]. Les principaux intermédiaires identifiés de cette manière étaient: **(1)** le pyrocatechol, le résorcinol et / ou l'hydroquinone, **(2)** l'acide (2Z,4Z)-hexa-2,4-dienedioïque, **(3)** l'acide (Z)-penta-2,4-diénoïque, **(4)** l'acide carbonique, **(5)** (Z)-penta-2,4-dienal, **(6)** acide (Z)-pent-2-énoïque, **(7)** (Z)-pent-2-éanal, **(8)** l'acide 3-hydroxypropyle, **(9)** l'acide hex-2-énedioïque, **(10)** biphenyle, **(11)** (2-hydroxyphényl) (phényl) méthanone et **(12)** 9H-xanthen-9-one. Des parcours de dégradation en molécules plus petites sont trouvés, mais aussi des voies conduisant à des produits de transformation de poids moléculaire plus élevés.

La transformation du phénol est décrite par le mécanisme de réaction représenté par la Fig. 5.29. Le radical OH^\bullet attaque le cycle phényle, donnant l'intermédiaire **(1)**. Dans une voie de dégradation, l'hydroxylation avec addition d'hydrogène et l'ouverture du cycle phényle donnent **(2)**, ce qui conduit à l'intermédiaire **(3)** et **(4)** par rupture de la liaison C-C, hydroxylation et addition d'hydrogène. **(3)** donne **(5)** par déshydroxylation et hydrogénation, conduisant à **(7)** par addition d'hydrogène. **(3)** peut également produire **(6)** par addition d'hydrogène, conduisant à **(7)** par déshydroxylation et hydrogénation, ou à **(8)** par rupture de la liaison C-C et réaction avec de l'eau. Alternativement, **(2)** peut subir une décarboxylation, déshydroxylation et addition d'hydrogène pour donner **(5)**. **(2)** peut également produire **(9)** conduisant à **(6)** par décarboxylation. Alternativement, une voie non dégradante peut conduire à **(10)** ou **(11)** qui donne **(12)** après déshydrogénation.

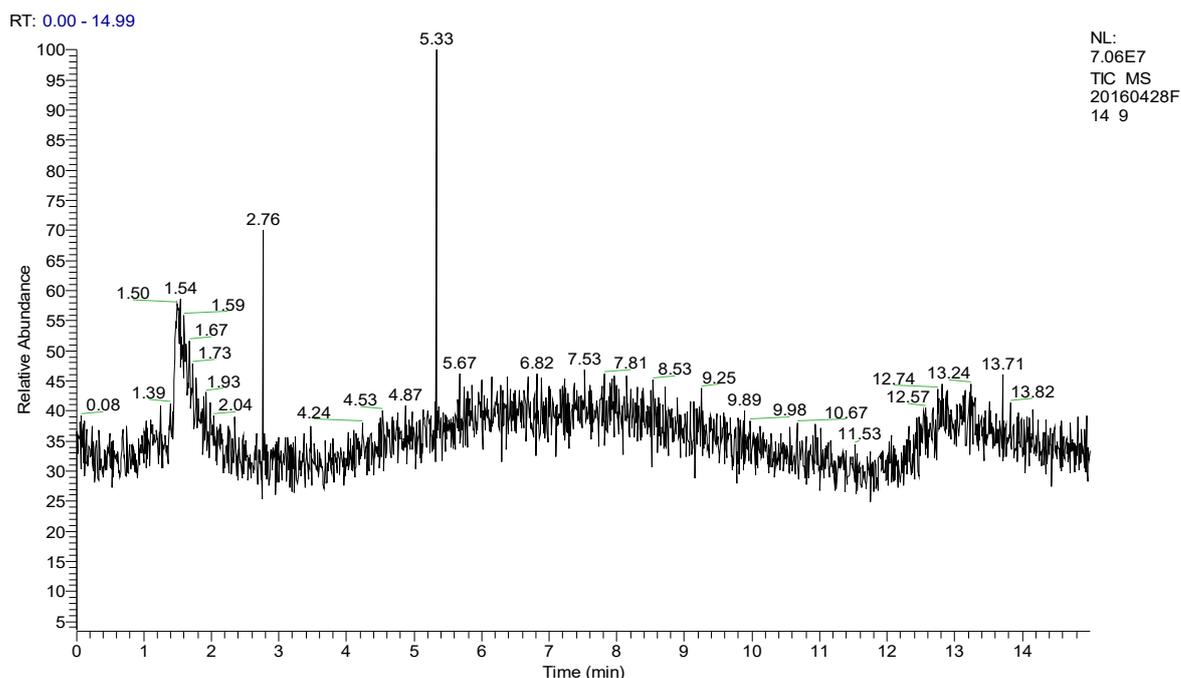


Figure 5.28 : Chromatogramme CLHP des produits de dégradation du phénol.

Tableau 5.12 : Produits de dégradation du phénol identifiés par CLHP/SM.

Nomenclature	Formule moléculaire	[M-H] ⁻ (m/z)	Référence
(1) pyrocatechol, resorcinol et/ou hydroquinone	C ₆ H ₆ O ₂	109.9678	[216, 217, 218]
(2) Acide (2Z, 4Z)-hexa-2,4-dienedioïque	C ₆ H ₆ O ₄	140.9863	[216, 217]
(3) Acide (Z)-penta-2,4-diénoïque	C ₅ H ₆ O ₂	96.9600	proposé
(4) Acide carbonique	CH ₂ O ₃	61.9883	proposé
(5) (Z)-penta-2,4-dienal	C ₅ H ₆ O	80.9748	proposé
(6) acide (Z)-pent-2-énoïque	C ₅ H ₈ O ₂	98.9557	proposé
(7) (Z)-pent-2-énal	C ₅ H ₈ O	82.9719	proposé
(8) Acide 3-hydroxypropyle	C ₃ H ₆ O ₃	89.0245	[216]
(9) Acide hex-2-énedioïque	C ₆ H ₈ O ₄	142.9656	proposé
(10) Biphényle	C ₁₂ H ₁₀	152.9253	proposé
(11) (2-hydroxyphényl)(phényl)éthanone	C ₁₃ H ₁₀ O ₂	196.9233	[216]
(12) 9H-xanthen-9-one	C ₁₃ H ₈ O ₂	194.9275	proposé

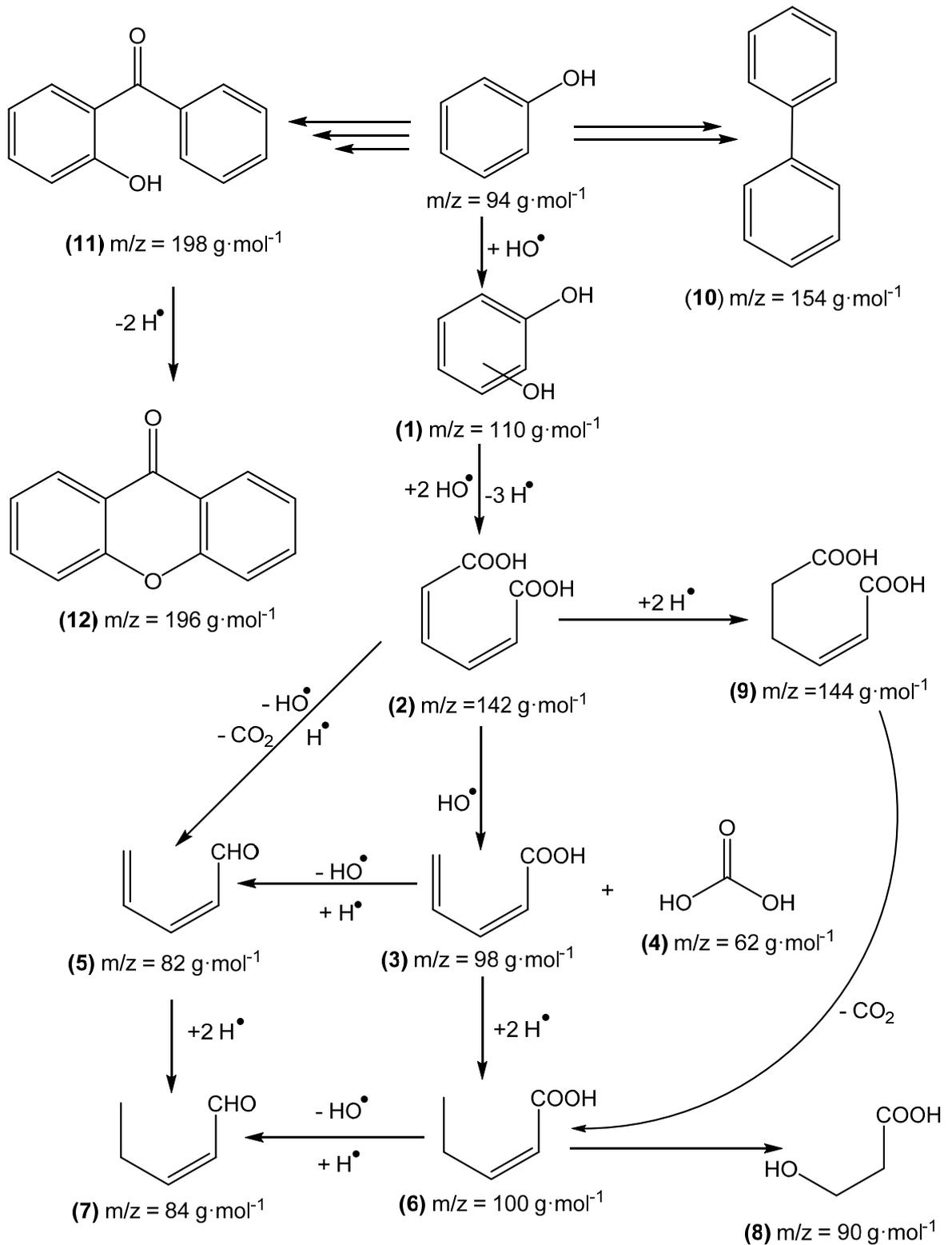


Figure 5.29 : Mécanisme de réaction proposé pour la dégradation photocatalytique du phénol.

5.6.2. Diclofénac

Pour éclaircir le mécanisme de photocatalyse de DIC, la CLHP/SM a été appliquée pour identifier les produits de dégradation. Les pics identifiés à partir de la photodégradation du diclofénac sous le mode d'ionisation électrospray positif ESI (+) et négatif ESI (-) ont été présentés dans le tableau 5.13. Des chromatogrammes CLHP des produits de dégradation de DIC en mode d'ionisation positif ESI (+) et négatif ESI (-) sont donnés dans la figure 5.30 (les spectres de masse correspondants sont données dans la figure C.11 (Appendice C)).

La figure 5.31 montre le mécanisme proposé. La voie la plus importante observée pour la dégradation du DIC est la perte des atomes de Cl entraînant la formation d'intermédiaire **(1)**, qui conduit à **(7)** par déshydroxylation et clivage de la liaison N-C. Alternativement, **(1)** peut subir une décarboxylation et une addition de HO[•] pour donner l'intermédiaire **(2)**, qui peut subir une hydroxylation et un clivage de N-C avec formation de **(3)**. L'intermédiaire **(3)** conduit à **(4)** par déshydroxylation et / ou **(5)** par addition de HO[•] et perte de NH₃, ce qui conduit à **(6)** par ouverture de cycle avec, vraisemblablement, un clivage de la molécule de CH₃COOH. La plupart de ces photoproduits ont déjà été signalés dans des travaux antérieurs [219-221, 132]

Une voie alternative conduirait, par la décarboxylation de DIC, l'hydroxylation et la perte de HCl, suivie de la formation de la liaison carbone-carbone (C-C) inter-cycle, à intermédiaire **(8)**, qui pourrait subir une perte du second atome de Cl pour donner **(9)** et / ou la décarboxylation pour donner **(10)**.

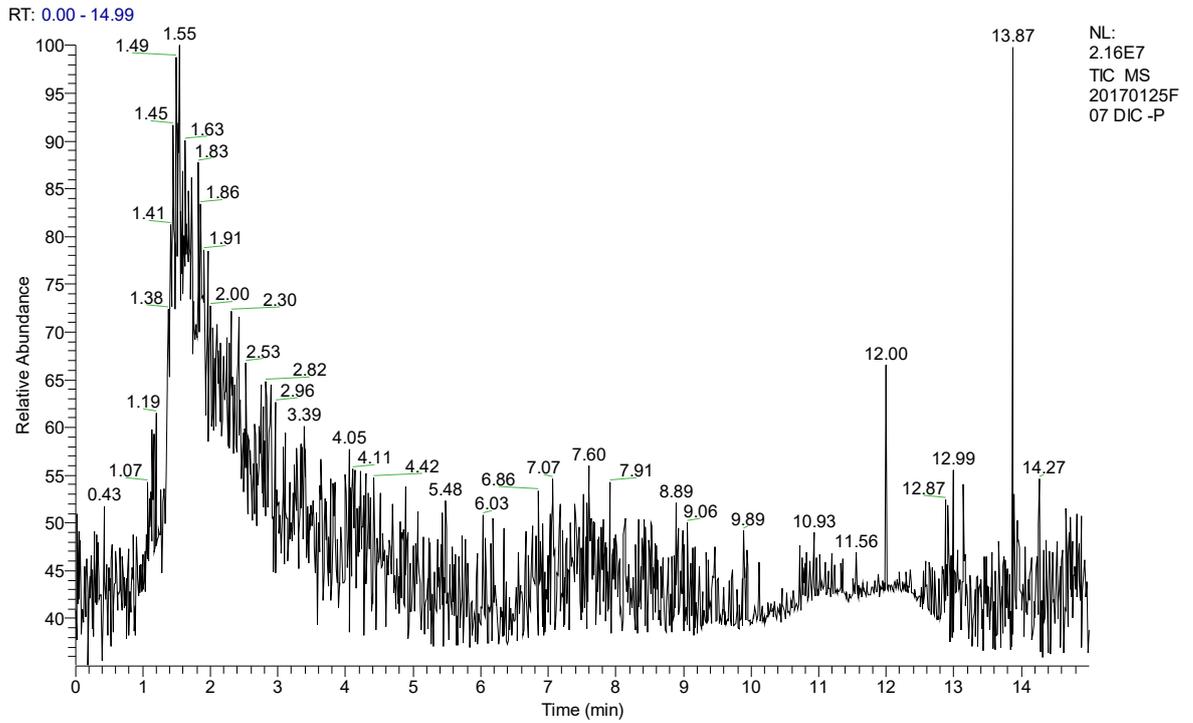
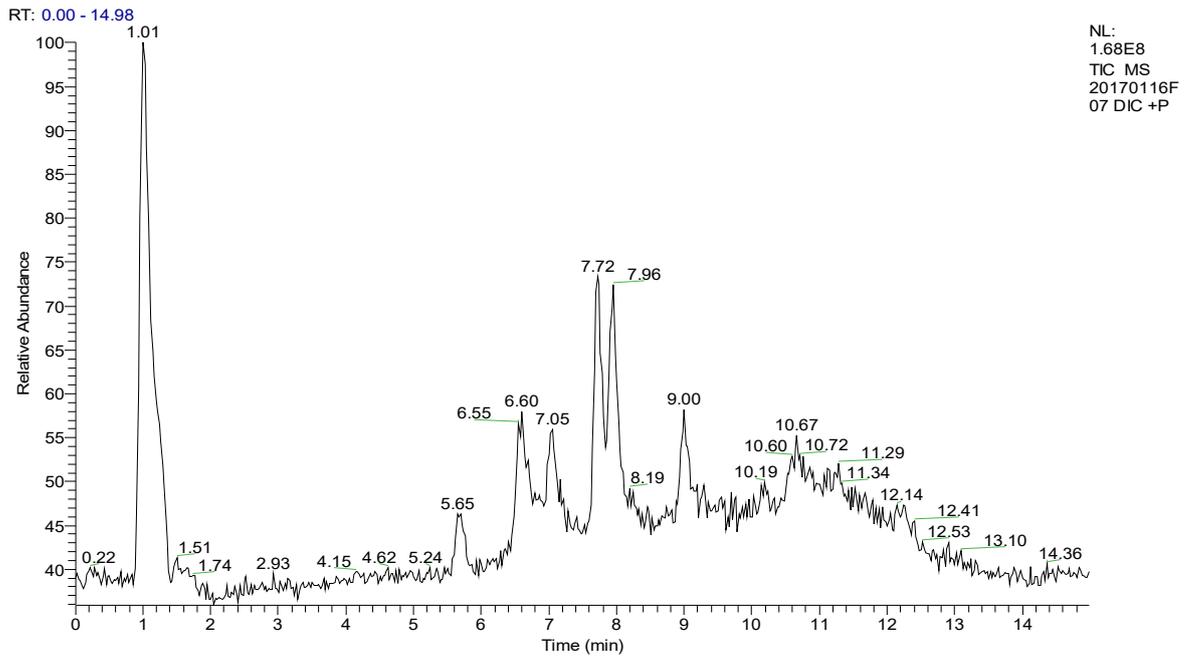


Figure 5.30: Chromatogrammes CLHP des produits de dégradation de DIC.

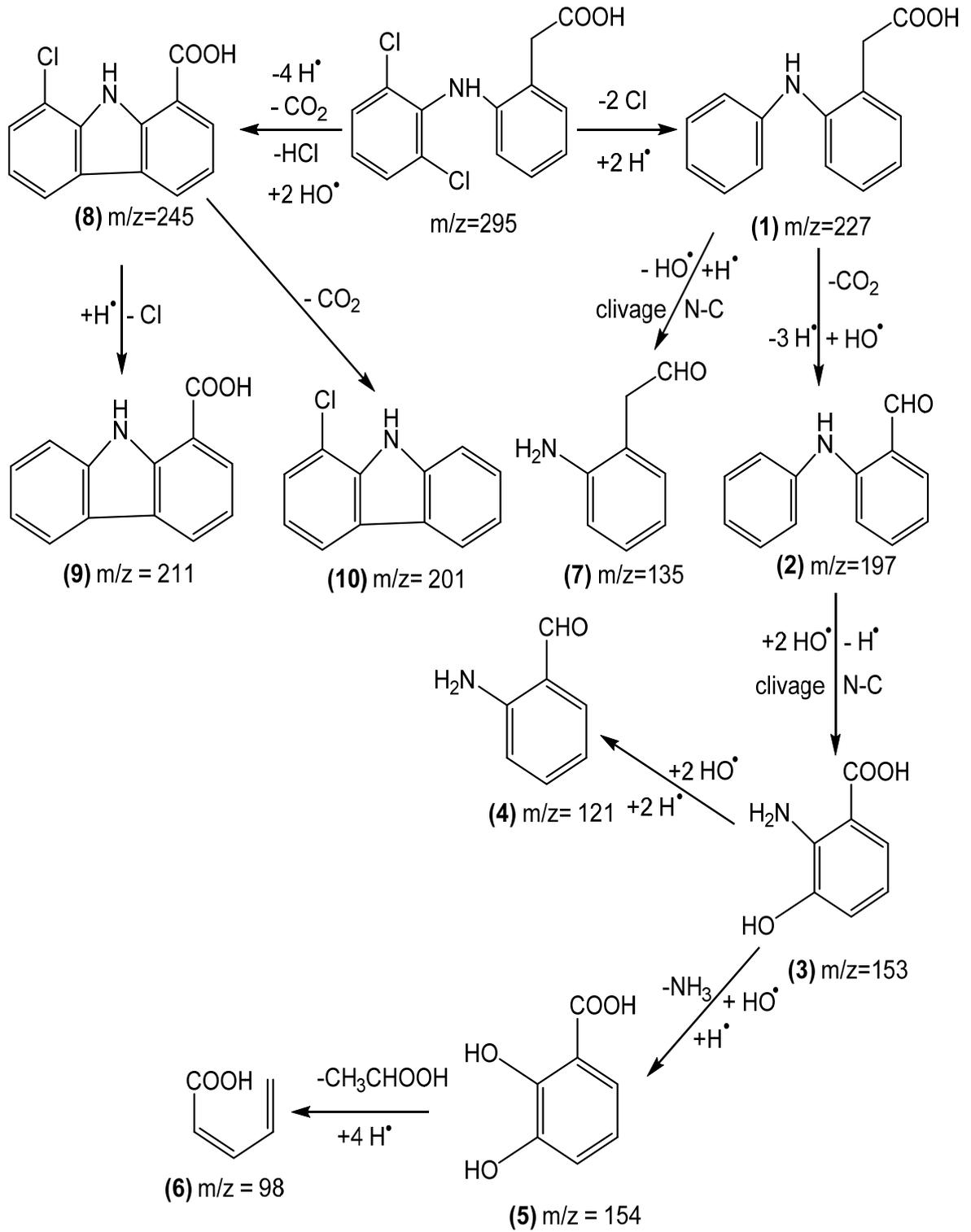


Figure 5.31 : Mécanisme de réaction proposé pour la dégradation photocatalytique du diclofénac.

Tableau 5.13 : Produits de dégradation de DIC identifiés par CLHP/SM.

Nomenclature	Formule moléculaire	m/z	Référence
(1) Acide 2-(2 (phényl amino) phényl) acétique	C ₁₄ H ₁₃ NO ₂	228.2320 [M+H] ⁺	[219, 220]
(2) 2 (phénylamino) benzaldéhyde	C ₁₃ H ₁₁ NO	197.9265 [M+H] ⁺ 195.8110 [M-H] ⁻	[132]
(3) Acide 2-amino-3-hydroxybenzoïque	C ₇ H ₇ NO ₃	153.9366 [M+H] ⁺	proposé
(4) 2-aminobenzaldéhyde	C ₇ H ₇ NO	121.9662 [M+H] ⁺	proposé
(5) Acide 2,3-dihydroxybenzoïque	C ₇ H ₆ O ₄	152.9256 [M-H] ⁻	proposé
(6) (Z) -penta-2,4-diénoïque	C ₅ H ₆ O ₂	96.9601 [M-H] ⁻	proposé
(7) 2- (2 aminophényl) acétaldéhyde	C ₈ H ₉ NO	135.9819 [M+H] ⁺	proposé
(8) Acide 8-chloro-9H-carbazole-1 carboxylique	C ₁₃ H ₈ ClNO ₂	246.2428 [M+H] ⁺	[132]
(9) Acide 9H-carbazole-1-carboxylique	C ₁₃ H ₉ NO ₂	211.9422 [M+H] ⁺	proposé
(10) 1-chloro-9H-carbazole	C ₁₂ H ₈ ClN	201.9285 [M+H] ⁺	[221]

5.7. Stabilité du catalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S

Compte tenu de l'importance de la stabilité du photocatalyseur dans les applications pratiques, la recyclabilité du catalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S a été évaluée pour la dégradation du phénol et les résultats sont présentés dans la Fig 5.32.

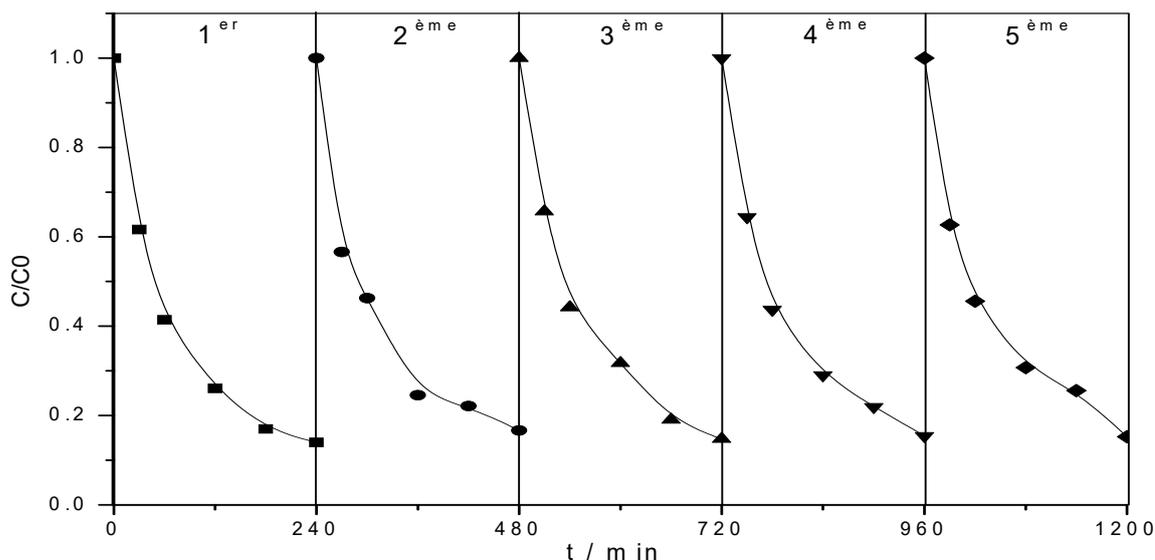


Figure 5.32 : Performance de recyclage du catalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S envers la dégradation du phénol sous irradiation proche UV-Vis.

Dans ce travail, les expériences de dégradation du phénol ont été répétées sous irradiation proche UV-Visible pour une séquence de 5 expériences en utilisant le même catalyseur qui a été lavé avec l'eau distillée et séché à 50 °C. Des travaux antérieurs ont révélé que la corrosion photoanodique dans les réactions photocatalytiques conduirait à des semiconducteurs de sulfure instables et entraînerait une perte de stabilité du photocatalyseur lors des expériences répétées [143]. Par conséquent, il n'y a pas eu de changements significatifs dans la photoactivité du catalyseur recyclé après 5 cycles, confirmant que le catalyseur mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S était un bon matériau photocatalytique. 84% d'élimination du phénol a été obtenue après cinq cycles. Cette bonne performance est attribuée à la réduction des recombinaisons des e⁻/h⁺ photogénérés et à la suppression efficace de l'oxydation de S²⁻, ce qui a retardé la photocorrosion de CdS et CuS. Notre résultat est conforme à celui obtenu par XIAO et al [136] dans leur étude de la dégradation photocatalytique de Rhodamine B en utilisant des nanocomposites CdS / Rectorite.

CONCLUSION GENERALE

La dégradation des polluants organiques en solution aqueuse par photocatalyse hétérogène a reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants.

L'objectif principal de ce travail de recherche est la préparation de matériaux à base de montmorillonite, de sulfure de cadmium (CdS), de sulfure de cuivre (CuS) et de lanthane (La) et leur application à la photodégradation de trois composés modèles : bleu de méthylène, phénol et diclofénac.

La synthèse des catalyseurs mont-La (y%)-Cu_xCd_{1-x}S a été réalisée par le procédé d'imprégnation. Dix échantillons avec différentes concentrations en Cu, Cd et La ont été préparés.

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques et structurales de ces photocatalyseurs, une série de caractérisation en utilisant plusieurs techniques a été faite.

L'analyse des spectres IRTF montre globalement la présence des bandes caractéristiques de la montmorillonite et l'apparition d'un pic supplémentaire à environ 1391 cm⁻¹ dans les spectres des catalyseurs indiquant la formation de CdS et CuS.

Les diffractogrammes de DRX confirment la présence de la structure hexagonale de CdS et de CuS, ainsi l'expansion de la distance basale (d₀₀₁) des catalyseurs par rapport au mont-Na indiquant l'insertion de CdS et CuS dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite.

D'autre part, les isothermes BET enregistrées sur les catalyseurs possèdent la forme typique de matériaux mésoporeux. Ainsi, les calculs BET montrent que la surface spécifique a été développée après insertion de CdS, CuS et Lanthane (La).

L'analyse MEB montre que les échantillons présentent des agrégats formés par l'accumulation de particules de l'argile ou de catalyseurs. Et l'analyse MET indique l'agglomération et la dispersion aléatoire des particules de CdS, CuS et La sur la surface de la montmorillonite.

Les résultats de la composition élémentaire déterminée par l'analyse EDXS ont démontré les éléments de la composition de la montmorillonite (Al, Si, Fe, Mg et Na) et ceux de CdS et CuS (Cu, Cd et S). De plus, la fluorescence des rayons X a montré des éléments supplémentaires pour la montmorillonite (K, Ca, Ti et Mn), ainsi que lanthane (La) pour le catalyseur mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

L'analyse XPS confirme l'élaboration de Cd⁺², Cu⁺² et S²⁻ dans les échantillons. Ainsi que la composition atomique de surface des échantillons obtenue par XPS est identique à celle obtenue par EDXS et FRX.

L'analyse UV-Vis DRS montre le déplacement de l'absorption de la montmorillonite vers le visible après sa modification par CdS, CuS et La, ceci est traduit par la réduction des énergies des bandes de gap des catalyseurs par rapport à celle de mont-Na.

Enfin, la stabilité thermique est confirmée, elle aussi, grâce à l'analyse thermique ATD/ATG.

Les tests photocatalytiques entrepris dans cette thèse se décomposent principalement en deux parties :

Une première partie a été consacrée à la comparaison des performances de divers photocatalyseurs pour la dégradation du BM. Cette partie vise à sélectionner le matériau photocatalyseur convenable pour la dégradation. Parmi ces photocatalyseurs, l'échantillon mont-La(6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S avait le taux de dégradation et le K_{app} les plus élevés.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié la photodégradation du phénol et diclofénac en utilisant le catalyseur mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S. Les résultats des tests préliminaires ont indiqué que :

1. L'adsorption des deux polluants est négligeable. Elle atteint son maximum aux environs de 9% (phénol) et 5% (DIC) après 30 min.
2. La dégradation de phénol par photolyse directe sous irradiation proche UV Vis est négligeable, alors que celle de DIC est considérable. Environ 9% (phénol) et 76% (diclofénac) ont été éliminées après 4 h de réaction.
3. En revanche, la photocatalyse hétérogène des deux polluants a permis d'augmenter le taux de dégradation. Un taux d'abattement de 86% (phénol) et 92% (diclofénac) a été constaté pendant 4 h d'irradiation proche UV-Vis.

L'étude de l'influence de différents paramètres affectant la photocatalyse hétérogène de phénol et diclofénac, a montré que:

1. Le processus de dégradation suit une cinétique apparente d'ordre 1, et il est bien décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.
2. La photodégradation augmente avec l'augmentation de pourcentage d'oxygène dissous de 0 à 21%, une augmentation supplémentaire à 100% ne modifié pas significativement le taux de dégradation.
3. L'ajout de H_2O_2 augmente le taux de dégradation photocatalytique des deux polluants. L'optimum de l'amélioration du processus a été obtenu pour une concentration de 5 mM en peroxyde d'hydrogène.
4. Le rendement de la photodégradation augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse de mont-La(6%)- $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$ où la dégradation est maximale à partir d'une masse de 1.0 g.L^{-1} .
5. La photodégradation dépend de la concentration initiale en polluant. Le rendement de dégradation et la constante de vitesse apparente diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant.
6. Le pH de la solution joue un rôle déterminant pour assurer le processus de la photodégradation, la dégradation est maximale pour un pH acide et diminue avec l'augmentation de celui ci.
7. La minéralisation est significative en terme de COT pour les deux polluants, tandis qu'aucun NOT n'a été minéralisé pour diclofénac.
8. Douze intermédiaires ont été identifiés pour le phénol, et, dix pour le diclofénac par CLHP/SM, et des mécanismes de dégradation ont été proposés.
9. Le photocatalyseur, mont-La(6%)- $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$, présente une bonne stabilité photocatalytique après cinq cycles.

Les résultats encourageants de la photocatalyse de ces polluants organiques par les catalyseurs synthétisés nous permettent de penser que ces matériaux peuvent être avantageusement utilisés pour la dépollution des rejets industriels.

Perspectives

Le travail réalisé nous a ouvert plusieurs voies complémentaires:

1. Il sera conjointement souhaitable de déterminer la toxicité de photoproduits isolés ou dans le cas échéant de suivre la toxicité du mélange réactionnel en fonction du temps.
2. D'appliquer le catalyseur à la photodégradation des polluants organiques en mélange.
3. D'utiliser l'énergie solaire qui est une source inépuisable pour activer le photocatalyseur à la place des irradiations artificielles rend cette technologie une alternative propre et s'inscrit dans une perspective de développement durable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Robert, D., Malato, S., "Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification". *The science of the Total Environment*, V. 291, (2002), 85–97.
- [2] Herrmann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants", *Catalysis Today*, V. 53, (1999), 115–129.
- [3] Fujishima, A., Rao, T.N., Tryk, D.A., "Titanium dioxide photocatalysis", *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, V. 1, (2000), 1–21.
- [4] Fujishima, A., Zhang, X., "Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches", *C. R. Chimie*, V. 9, (2006), 750–760.
- [5] Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A., "Photoinduced reactivity of titanium dioxide", *Progress in Solid State Chemistry*, V. 32, (2004), 33–177.
- [6] Nieto-Suárez, M., Palmisano, G., Ferrer, M. L., Concepción Gutiérrez, M., Yurdakal, S., Augugliaro, V., pagliaro, M., Monte, F. d., "Self-assembled titania-silica- sepiolite based nanocomposites for water decontamination", *Journal of Materials Chemistry*, V. 19, (2009), 2070–2075.
- [7] Saranya, M., Ramachandran, R., Jebaseelan Samuel, E.J., Jeong, S.K., Grace, A.N., "Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst", *Powder Technology*, V. 279, (2015), 209–220.
- [8] Ru, J. Huayue, Z., Xiaodong, L., Ling, X., "Visible light photocatalytic decolourization of C. I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, V. 152, (2009), 537–542.
- [9] Boukhatem, H., Djouadi, L., Abdelaziz, N., Khalaf, H., "Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS–montmorillonite nanocomposites", *Applied Clay Science*, V. 72, (2013), 44–48.
- [10] Shen, S., Guo, L., Chen, X., Ren, F., Mao, S. S., "Effect of Ag₂S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS", *international journal of hydrogen energy*, V. 35, (2010), 7110–7115.

- [11] Hao, L. X., Chen, G., Yu, Y.G., Zhou, Y.S., Han, Z.H., Liu, Y., "Sonochemistry synthesis of $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{CdS}$ heterostructure with enhanced performance for photocatalytic hydrogen evolution", international journal of hydrogen energy, V. 39, (2014), 14479–14486.
- [12] Zhang, S., Chen, Q., Jing, D., Wang, Y., Guo, L., "Visible photoactivity and antiphotocorrosion performance of PdS/CdS photocatalysts modified by polyaniline", international journal of hydrogen energy, V. 37, (2012), 791–796.
- [13] Meng, J., Yu, Z., Li, Y., Li, Y., "PdS-modified CdS/NiS composite as an efficient photocatalyst for H_2 evolution in visible light", Catalysis Today, V. 225, (2014), 136–141.
- [14] Jana, T.K., Pal, A., Chatterjee, K., "Self assembled flower like $\text{CdS}-\text{ZnO}$ nanocomposite and its photocatalytic activity", Journal of Alloys and Compounds, V. 583, (2014), 510–515.
- [15] Habibi, M.H., Rahmati, M.H., "The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of Congo red organic dye using $\text{ZnO}-\text{CdS}$ core-shell nano-structure coated on glass by Doctor Blade method", Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, V. 137, (2015), 160–164.
- [16] Wang, J., Li, B., Chen, J., Li, L., Zhao, J., Zhu, Z., "Hierarchical assemblies of $\text{Cd}_x\text{Zn}_{1-x}\text{S}$ complex architectures and their enhanced visible-light photocatalytic activities for H_2 -production", Journal of Alloys and Compounds, V. 578, (2013), 571–576.
- [17] Macias-Sanchez, S.A., Nava, R., Hernandez-Morales, V., Acosta-Silva, Y.J., Gomez-Herrera, L., Pawelec, B., Al-Zahrani, S.M., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G., " $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ solid solutions supported on ordered mesoporous silica (SBA-15): Structural features and photocatalytic activity under visible light ", international journal of hydrogen energy, V. 37, (2012), 9948–9958.
- [18] Macias-Sanchez, S.A., Nava, R., Hernandez-Morales, V., Acosta-Silva, Y.J., Pawelec, B., Al-Zahrani, S.M., Navarro, R.M., Fierro, J.L.G., " $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{S}$ supported on SBA-16 as photocatalysts for water splitting under visible light: Influence of Zn concentration", international journal of hydrogen energy, V. 38, (2013), 11799–1810.
- [19] Wang, X., Peng, W.C., Li, X.Y., "Photocatalytic hydrogen generation with simultaneous organic degradation by composite CdS/ZnS nanoparticles under

visible light", international journal of hydrogen energy, V. 39, (2014), 13454–13461.

[20] Praus, P., Svoboda, L., Tokarsky, J., Hospodková, A., Klemm, V., "Core/shell CdS/ZnS nanoparticles: Molecular modelling and characterization by photocatalytic decomposition of Methylene Blue", Applied Surface Science, V. 292, (2014), 813–822.

[21] del Valle, F., Ishikawa, A., Domen, K., Villoria de la Mano, J.A., Sanchez-Sanchez, M.C., Gonzalez, I.D., Herreras, S., Mota, N., Rivas, M.E., Alvarez Galvan, M.C., Fierro, J.L.G., Navarro, R.M., "Influence of Zn concentration in the activity of Cd_{1-x}Zn_xS solid solutions for water splitting under visible light", Catalysis Today, V. 143, (2009), 51–56.

[22] Wang, L., Wang, W., Shang, M., Yin, W., Sun, S., Zhang, L., "Enhanced photocatalytic hydrogen evolution under visible light over Cd_{1-x}Zn_xS solid solution with cubic zinc blend phase", international journal of hydrogen energy, V. 35, (2010), 19–25

[23] Chan, C.C., Chang, C.C., Hsu, C.H., Weng, Y.C., Chen, K.Y., Lin, H.H., Huang, W.C., Cheng, S.F., "Efficient and stable photocatalytic hydrogen production from water splitting over Zn_xCd_{1-x}S solid solutions under visible light irradiation", international journal of hydrogen energy, V. 39, (2014), 1630–1639.

[24] Soltani, N., Saion, E., Mat Yunus, W.M., Erfani, M., Navasery, M., Bahmanrokh, G., Rezaee, K., "Enhancement of visible light photocatalytic activity of ZnS and CdS nanoparticles based on organic and inorganic coating", Applied Surface Science, V. 290, (2014), 440–447.

[25] Song, L., Zhang, S., Chen, B., Ge, J., Jia, X., "Fabrication of ternary zinc cadmium sulfide photocatalysts with highly visible-light photocatalytic activity", Catalysis Communications, V. 11, (2010), 387–390.

[26] Markovskaya, D.V., Cherepanova, S.V., Saraev, A.A., Gerasimov, E.Y., Kozlova, E.A., "Photocatalytic hydrogen evolution from aqueous solutions of Na₂S/Na₂SO₃ under visible light irradiation on CuS/Cd_{0.3}Zn_{0.7}S and Ni_zCd_{0.3}Zn_{0.7}S_{1+z}", Chemical Engineering Journal, V. 262, (2015), 146–155.

[27] Zhang, L.J., Xie, T.F., Wang, D.J., Li, S., Wang, L.L., Chen, L.P., Lu, Y.C., "Noble-metal-free CuS/CdS composites for photocatalytic H₂ evolution and its photogenerated charge transfer properties", international journal of hydrogen energy, V. 38, (2013), 11811–11817.

- [28] Hong, E., Kim, D., Kim, J.H., "Heterostructured metal sulfide (ZnS–CuS–CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 20, (2014), 3869–3874.
- [29] Malathi, A., Madhavan, J., "Synthesis and Characterization of CuS/CdS Photocatalyst with Enhanced Visible Light-Photocatalytic Activity", *Journal of Nano Research*, V. 48, (2017), 49–61.
- [30] Wang, Q., Shi, Y., Pu, L., Ta, Y., He, J., Zhang, S., Zhong, J., Li, J., Su, B., "Fabrication of the carnation-like CCN-CuS p–n heterojunctions with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, V. 367, (2016), 109–117.
- [31] Nie, G., Li, Z., Lu, X., Lei, J., Zhang, C., Wang, C., "Fabrication of polyacrylonitrile/CuS composite nanofibers and their recycled application in catalysis for dye degradation", *Applied Surface Science*, V. 284, (2013), 595–600.
- [32] Liu, C., Wang, Y., Meng, D., Yu, X., Wang, Y., Liu, J., Lu, C., Xu, K., "Enhanced visible light photocatalytic performance of ZnO/ZnS/CuS ternary nanocomposites", *Materials Letters*, V. 122, (2014), 197–200.
- [33] Hai, Z., Huang, J., Remita, H., Chen, J., "Radiolytic synthesis of CuS nanotubes with photocatalytic activity under visible light", *Materials Letters*, V. 108, (2013), 304–307.
- [34] He, W.W., Jia, H.M., Li, X.X., Lei, Y., Li, J., Zhao, H.X., Mi, L.W., Zhang, L.Z., Zheng, Z., "Understanding the formation of CuS concave superstructures with peroxidase-like activity", *Nanoscale*, V. 4, (2012), 3501–3506.
- [35] Cheng, Z.G., Wang, S.Z., Wang, Q., Geng, B.Y., "A facile solution chemical route to self-assembly of CuS ball-flowers and their application as an efficient photocatalyst", *CrystEngComm*, V. 12, (2010), 144–149.
- [36] Zhu, T., Xia, B.Y., Zhou, L., Lou, X.W., "Arrays of ultrafine CuS nanoneedles supported on a CNT backbone for application in supercapacitors", *Journal of Materials Chemistry*, V. 22, (2012), 7851–7855.
- [37] Wu, C.Y., Yu, S.H., Chen, S.F., Liu, G.N., Liu, B.H., "Large scale synthesis of uniform CuS nanotubes in ethylene glycol by a sacrificial templating method under mild conditions", *Journal of Materials Chemistry*, V. 16, (2006), 3326–3331.
- [38] Yang, J., Yan, H., Wang, X., Wen, F., Wang, Z., Fan, D., Shi, J., Li, C., "Roles of cocatalysts in Pt–PdS/CdS with exceptionally high quantum efficiency for

photocatalytic hydrogen production", *Journal of Catalysis*, V. 290, (2012), 151–157.

[39] Yan, H., Yang, J., Ma, G., Wu, G., Zong, X., Lei, Z., Shi, J., Li, C., "Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst", *Journal of Catalysis*, V. 266, (2009), 165–168.

[40] Wang, J., Li, B., Chen, J., Li, N., Zheng, J., Zhao, J., Zhu, Z., "Enhanced photocatalytic H₂-production activity of Cd_xZn_{1-x}S nanocrystals by surface loading MS (M = Ni, Co, Cu) species", *Applied Surface Science*, V. 259, (2012), 118–123.

[41] Zhang, X., Jing, D., Guo, L., "Effects of anions on the photocatalytic H₂ production performance of hydrothermally synthesized Ni-doped Cd_{0.1}Zn_{0.9}S photocatalysts", *international journal of hydrogen energy*, V. 35, (2010), 7051–7057.

[42] Peng, S., An, R., Li, Y., Lu, G., Li, S., "Remarkable enhancement of photocatalytic hydrogen evolution over Cd_{0.5}Zn_{0.5}S by bismuth-doping", *international journal of hydrogen energy*, V. 37, (2012), 1366–1374.

[43] Zhang, K., Jing, D., Chen, Q., Guo, L., "Influence of Sr-doping on the photocatalytic activities of CdS–ZnS solid solution photocatalysts", *international journal of hydrogen energy*, V. 35, (2010), 2048–2057.

[44] Zhang, K., Zhou, Z., Guo, L., "Alkaline earth metal as a novel dopant for chalcogenide solid solution: Improvement of photocatalytic efficiency of Cd_{1-x}Zn_xS by barium surface doping", *international journal of hydrogen energy*, V. 36, (2011), 9469–9478.

[45] Kam, R., Selomulya, C., Amal, R., Scott, J., "The influence of La-doping on the activity and stability of Cu/ZnO catalyst for the low-temperature water–gas shift reaction", *Journal of Catalysis*, V. 273, (2010), 73–81.

[46] Xiao, J., Peng, T., Dai, K., Zan, L., Peng, Z., "Hydrothermal synthesis, characterization and its photoactivity of CdS/Rectorite nanocomposites", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 180, (2007), 3188–3195.

[47] Han, Z., Zhu, H., Ratinac, K.R., Ringer, S.P., Shi, J., Liu, J., "Nanocomposites of layered clays and cadmium sulfide: Similarities and differences in formation, structure and properties", *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 108, (2008), 168–182.

- [48] Belaid, K.D., Kacha, S., "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois", *Revue des Sciences de l'Eau*, V. 24, (2012), 131–144.
- [49] Cenens, J., schoonheydt, R.A., "Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite, laponit B, and barasym in aqueous suspension", *clays and clay minerals*, V. 36, (1988), 214–224.
- [50] Rager, T., Geoffroy, A., Hilfiker, R., John Storey, M.D., "The crystalline state of methylene blue: a zoo of hydrates", *phys. Chem. Chem. Phys*, V. 14, (2012), 8074–8082.
- [51] Konrad, J.M., Valencia Gabezas, F. A., "Caractérisation des particules fines d'un matériau granulaire de fondation par l'essai au bleu de méthylène", *Rapport GCT-2008-01*, Mars 2008, Ministère des Transports du Québec.
- [52] Huang, F., Chen, L., Wang, H., Yan, Z., "Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma", *Chemical Engineering Journal*, V. 162, (2010), 250–256.
- [53] Gobi, K., Mashitah, M.D., Vadivelu, V.M., "Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: equilibrium, thermodynamics and kinetic studies", *Chemical Engineering Journal*, V. 171, (2011), 1246–1252.
- [54] Rafatullah, M., Sulaiman, O., Hashim, R., Ahmad, A., "Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: a review", *Journal of Hazardous Materials*, V. 177, (2010), 70–80.
- [55] Low, L.W., Teng, T.T., Rafatullah, M., Morad, N., Azahari, B., "Adsorption studies of methylene blue and malachite green from aqueous solutions by pretreated lignocellulosic materials", *Separation Science and Technology*, V. 48, (2013), 1688–1698.
- [56] Uddin, M.T., Islam, M.A., Mahmud, S., Rukanuzzaman, M., "Adsorptive removal of methylene blue by tea waste", *Journal of Hazardous Materials*, V. 164, (2009), 53–60.
- [57] [Ghosh, D., Bhattacharyya, K.G., "Adsorption of methylene blue on kaolinite", *Applied clay Science*, V. 20, (2002), 295–300.
- [58] Yousef, L., Achour, S., "Etude de l'élimination des fluorures des eaux de boisson par adsorption sur bentonite", *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, N° 03, (2004), 129–142, Université de Biskra.

- [59] [Ayari, F., Srasraet, E., Trabelsi-Ayadi, M., "Application des modèles de Langmuir et Freundlich aux isothermes d'adsorption des métaux lourds par l'argile purifiée", J. Phys. IV France, V. 122, (2004), 229–234.
- [60] Silva, A. R. M., Portugal F. C. M., Nogueira, J. M. F., "Advances in stir bar sorptive extraction for the determination of acidic pharmaceuticals in environmental water matrices: Comparison between polyurethane and polydimethylsiloxane polymeric phases", J. Chromatogr. A, V. 1209, (2008), 10–16.
- [61] Khalaf, H., Salste, L., Karlsson, P., Ivarsson, P., Jass, J., Olsson, P. E., "In vitro analysis of inflammatory responses following environmental exposure to pharmaceuticals and inland waters". Sci. Total Environ, V. 407, (2009), 1452–1460.
- [62] Sanjuan-Reyes, N., Gómez-Oliván, L. M., Galar-Martínez, M., Vieyra-Reyes, P., García-Medina, S., Islas-Flores, H., Neri-Cruz, N., "Effluent from an NSAID-manufacturing plant in Mexico induces oxidative stress on *Cyprinus Carpio*". Water, air, and soil pollution, V. 224, (2013), 1–14.
- [63] Pasero, G., Marcolongo, R., Serni, U., Parnham, M. J., Ferrer, F., "A multi-center, double-blind comparative study of the efficacy and safety of aceclofenac and diclofenac in the treatment of rheumatoid arthritis", Curr. Med. Res. Opin, V. 13, (1995), 305–315.
- [64] [Schwaiger, J., Ferling, H., Mallowa, U., Wintermayr, H., Negele, R. D., "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac Part I: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout", Aquat. Toxicol, V. 68, (2004), 141–150.
- [65] Tribskorn, R., Casper, H., Heyd, A., Eikemper, R., Koehler H-R., Schweiger, J., "Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac. Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*)", Aquat. Toxicol, V. 68, (2004), 151–166.
- [66] Tribskorn, R., Casper, H., Scheil, V., Schwaiger, J., "Ultrastructural effects of pharmaceuticals (carbamazepine, clofibrac acid, metoprolol, diclofenac) in rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) and common carp (*Cyprinus carpio*)", Anal. Bioanal. Chem, V. 387, (2007), 1405–1416.

- [67] Hong, H. N., Kim, H. N., Park, K. S., Lee, S. K., Gu, M. B., "Analysis of the effects diclofenac has on Japanese medaka (*Oryzias latipes*) using real-time PCR", *Chemosphere*, V. 67, (2007), 2115–2121.
- [68] Schmitt-Jansen, M., Bartels, P., Adler, N., Altenburger, R., "Phytotoxicity assessment of diclofenac and its phototransformation products", *Anal. Bioanal. Chem*, V. 387, (2007), 1389–1396.
- [69] Moore, D. E., Roberts-Thomson, S., Zhen, D., Duke C. C., "Photochemical studies on the anti-inflammatory drug diclofenac", *Photochem. Photobiol*, V. 52, (1990), 685–690.
- [70] Onoue, S., Seto, Y., Oishi, A., Yamada, S., "Novel methodology for predicting photogenotoxic risk of pharmaceutical substances based on reactive oxygen species (ROS) and DNA-binding assay", *Pharm. Sci*, V. 98, (2009), 3647–3658.
- [71] Encinas, S., Bosca, F., Miranda, M. A., "Phototoxicity associated with diclofenac: A photophysical, photochemical, and photobiological study on the drug and its photoproducts", *Chem. Res. Toxicol*, V. 11, (1998b), 946–952.
- [72] Cleuvers, M., "Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects", *Toxicol. Lett*, V.142, (2003), 185–194.
- [73] Oaks, J. L., Gilbert, M., Virani M. Z., Watson, R. T., Meteyer, C. U., Rideout, B. A., Shivaprasad, H. L., Ahmed, S., Chaudhry, M. J. I., Arshad, M., Mahmood, S., Ali, A., Khan, A. A., "Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan, *Nature*", V. 427, (2004), 630–633.
- [74] Green, R. E., Newton, I., Shultz, S., Cunningham, A. A., Gilbert, M., Pain, D. J., Prakash, V., "Diclofenac poisoning as a cause of vulture population declines across the Indian subcontinent ", *Appl. Ecol*, V. 41, (2004), 793–800.
- [75] Green, R. E., Taggart, M. A., Das, D., Pain, D. J., Kumar, C. S., Cunningham, A. A., Cuthbert, R., "Collapse of Asian vulture populations: Risk of mortality from residues of the veterinary drug diclofenac in carcasses of treated cattle", *Appl. Ecol*, V. 43, (2006), 949–956.
- [76] Cuthbert, R., Green, D. R., Ranada, S., Saravanan, S., Pain, D., Prakash, V., Cunningham, A. A., "Rapid population declines of Egyptian Vulture (*Neophron Percnopterus*) and Red-Headed Vulture (*Sarcogyps Calvus*) in India, *Anim. Conserv* ", V. 9, (2006), 349–354.
- [77] Taggart, M. A., Cuthbert, R., Das, D., Sashikumar, C., Pain, D. J., Green, R. E., Feltrer, Y., Shultz, S., Cunningham, A. A., Meharg, A. A., "Diclofenac

disposition in Indian cow and goat with reference to Gyps vulture population declines", *Environ. Poll.*, V. 147, (2007a), 60–65.

[78] Taggart, M. A., Senacha, K. R., Green, R. E., Jhala, Y. V., Raghavan, B., Rahmani, A. R., Cuthbert, R., Pain, D. J., Meharg, A. A., "Diclofenac residues in carcasses of domestic ungulates available to vultures in India", *Environ. Int.*, V. 33, (2007b), 759–765.

[79] Naidoo, V., Swan, G. E., "Diclofenac toxicity in Gyps vulture is associated with decreased uric acid excretion and not renal portal vasoconstriction", *Comp. Biochem. Physiol., Part C*, V. 149, (2009), 269–274.

[80] Meteyer, C.U., Rideout, B.A., Gilbert, M., Shivaprasad, H.L., Oaks, J.L., "Pathology and proposed pathophysiology of diclofenac poisoning in free-living and experimentally exposed Oriental White-Backed Vultures (*Gyps Bengalensis*)", *Wildl. Dis.*, V. 41, (2005), 707–716.

[81] Saratale, R.G., Saratale, G.D., Chang, J.S., Govindwar, S.P., "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review", *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.*, V. 42, (2011), 138–157.

[82] Gupta, V.K., Suhas., "Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review", *Journal of Environmental Management*, V. 90, (2009), 2313–2342.

[83] Nan, C.M., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., "Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review", *Water Res.*, V. 44, (2010), 2997–3027.

[84] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., "Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis", *Chem. Rev.*, V. 95, (1995), 69–96.

[85] Schwarz, H.A., Dodson, R.W., "Equilibrium between hydroxyl radicals and thallium(II) and the oxidation potential of hydroxyl (aq)", *The Journal of Physical Chemistry*, V. 88, (1984), 3643–3647.

[86]] Wood, P.M., "The Potential Diagram for Oxygen at pH 7", *Biochemical Journal*, V. 253, (1988), 287–289.

[87] Pulgarin, C., Adler, N., Peringer, P., Comninellis, C., "Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment", *Water Res.*, V. 28, (1994), 887–893.

[88] Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A.M., "Photochemical processes for water treatment", *Chem. Rev.*, V. 93, (1993), 671–698.

- [89] Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution", *J. phys. Chem. Ref. Data*, V. 17, (1988), 513–759.
- [90] Land, E.J., Ebert, M., "Pulse radiolysis studies of aqueous phenol: Water elimination from dihydroxycyclohexadienyl radicals to form phenoxyl ", *Trans. Faraday Soc*, V. 63, (1967), 1181–1190.
- [91] Buxton, G.U., Greenstock, C.L., Helman, W.P., Ross, A.B., "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution", *J. phys. Chem. Ref. Data*, V. 17, (1988), 513–759.
- [92] Valente, J.P.S., Padilha, P. M., Florentino, A. O., "Studies on the adsorption and kinetics of photodegradation of a model compound for heterogeneous photocatalysis onto TiO_2 ", *Chemosphere*, V. 64, (2006), 1128–1133.
- [93] Ollis, D.F., "Contaminant degradation in water - Heterogeneous photocatalysis degrades halogenated hydrocarbon contaminants", *Environmental Science and Technology*, V. 19, (1985), 480–484.
- [94] Fernández, A., Lassaletta, G., Jiménez, V.M., Justo, A., González-Elipse, A.R., Herrmann, J.M., Tahiri, H., Ait-Ichou, Y., "Preparation and characterization of TiO_2 photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification", *Applied Catalysis B : environmental*, V. 7, (1995), 49–63.
- [95] Herrmann, J.M., Guillard, C., Pichat, P., "Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment ", *Catalysis Today*, V. 17, (1993), 7–20.
- [96] Formenti, M., Juillet, F., Meriaudeau, P., Teichner, S., Vergnon, P., "Preparation in a hydrogen-oxygen flame of ultrafine metal oxide particles. Oxidative properties toward hydrocarbons in the presence of ultraviolet radiation", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 39, (1972), 79–89.
- [97] Elsellami, L., Vocanson, F., Dappozze, F., Puzenat, E., Païsse, O., Houas, A., Guillard, C., "Kinetic of adsorption and of photocatalytic degradation of phenylalanine effect of pH and light intensity", *Applied Catalysis A: General*, V. 380, (2010) 142–148.

- [98] Rincon, A.G., Pulgarin, C., "Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO₂ photo-assisted treatment of mixed E. coli and Bacillus sp. and bacterial community present in wastewater ", Catal. Today, V. 101, (2005), 331–344.
- [99] Bhatkhnade, D.S., Kamble, S.P., Sawant, S.B., Pangarkar, V.G., "Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light ", Chem. Eng. J, V.102, (2004), 283–290.
- [100] Chin, S.S., Chiang, K., Fane, A.G., "The stability of polymeric membranes in TiO₂ photocatalysis process". J. Memb. Sci, V. 275, (2006), 202–211.
- [101] Ochuma, I.J., Fishwick, R.P., Wood, J., Winterbottom, J.M., "Optimization of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent down flow contactor photocatalytic reactor ", Appl. Catal. B, V. 73, (2007), 259–268.
- [102] Ahmed, S., Rasul, M.G., Brown, R., Hashib, M.A., "Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review", Journal of Environmental Management, V. 92, (2011), 311–330.
- [103] Herrmann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications ", Top. Catal, V. 34, (2005), 49–65.
- [104] Konstantinou, I.K., Albanis, T. A., "TiO₂–assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : kinetic and mechanistic investigations: A review", Appl. Catal. B : Environ, V. 49, (2004), 1–14.
- [105] Carp, O., Huisman, C.L., Reller, A., "photoinduced reactivity of titanium dioxide", Progress in Solid State Chemistry, V. 32, (2004), 33–177.
- [106] Piscopo, A., Robert, D., Weber J.V., "influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds. Part I. Effect on the benzamide and para-hydroxybenzoic acid in TiO₂ aqueous solution", Applied Cata. B: Env, V. 35, (2001), 117–124.
- [107] Chen, D., Ray, A.K., "Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂", Applied Catalysis B : Environmental, V. 23, (1999), 143–157.
- [108] Baudin, I., Laine, J. M., Dionysiou, D.D., Suidan, M.T., "Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water ", Applied Catalysis B : Environmental, V. 26, (2000), 153–171.

- [109] Frank, W.W., "Lead salt quantum dots: the limit of strong quantum confinement", *Accounts of Chemical Research*, V. 33, (2000), 773–780.
- [110] Chernyak, V., Mukamel, S., "third order optical response of intermediate excitons with fractional nonlinear statistics", *J. Opt. Soc. Am. B*, V. 13, (1996), 1302–1307.
- [111] Moore, D., Zhong L.W., "Growth of anisotropic one-dimensional ZnS nanostructures", *Journal of Materials Chemistry*, V. 16, (2006), 3898–3905.
- [112] Zelaya-Angel, O., Lozada-Morales, R., "Sphalerite-wurtzite phase transformation in CdS", *Phys. Rev. B*, V. 62, (2000), 13064–13069.
- [113] Ishimura, M., Goto, F., Arai, E., "Structural and optical characterization of CdS films grown by photochemical deposition", *Journal of Applied Physics*, V. 85, (1999), 7411.
- [114] Dona, J.M., Herrero, J., "Chemical bath deposition of CdS thin films: an approach to the chemical mechanism through study of the film microstructure", *J. Electrochem. Soc.*, V. 144, (1997), 4081–4091.
- [115] Lincot, D., Ortega Borges, R., Froment, M., "High resolution transmission electron microscopy study of chemically deposited cadmium sulphide thin films from aqueous ammonia solutions", *Phil. Mag. B*, V. 68, (1993), 185–194.
- [116] Sohrabnezhad, S., Zanjanchi, M.A., Hossein gholizadeh, S., Rahnema, R., "Facile and low temperature route to synthesis of CuS nanostructure in mesoporous material by solvothermal method", *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, V. 123, (2014), 142–150.
- [117] Huang, Q.L., Chen, H., Zhang, Y.C., Le Wu, C., "CuS nanostructures prepared by a hydrothermal method", *Journal of Alloys and Compounds*, V. 509, (2011), 6382–6387.
- [118] Ghanbari, D., Salavati-Niasari, M., Esmaeili-Zare, M., Jamshidi, P., Akhtarianfar, F., "Hydrothermal synthesis of CuS nanostructures and their application on preparation of ABS-based nanocomposite", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 20, (2014), 3709–3713.
- [119] Ni, Y., Liu, R., Cao, X., Wei, X., Hong, J., "Preparation and transformation to hollow nanospheres of wrapped CuS nanowires by a simple hydrothermal route", *Materials Letters*, V. 61, (2007), 1986–1989.

- [120] Li, F., Wu, J., Qin, Q., Li, Z., Huang, X., "Controllable synthesis, optical and photocatalytic properties of CuS nanomaterials with hierarchical structures", *Powder Technology*, V. 198, (2010), 267–274.
- [121] Liu, J., Xue, D., "Solvothelmal synthesis of CuS semiconductor hollow spheres based on a bubble template route", *Journal of Crystal Growth*, V. 311, (2009), 500–503.
- [122] Saranya, M., Ramachandran, R., Jebaseelan Samuel, E.J., Kwan Jeong, S., Nirmala Grace, A., "Enhanced visible light photocatalytic reduction of organic pollutant and electrochemical properties of CuS catalyst", *Powder Technology*, V. 279, (2015), 209–220.
- [123] Thongtem, T., Phuruangrat, A., Thongtem, S., "Formation of CuS with flower-like, hollow spherical, and tubular structures using the solvothelmal-microwave process", *Current Applied Physics*, V. 9, (2009), 195–200.
- [124] Gautier, M., *Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes*, thèse de doctorat, université d'Orléans, (2008), P.29.
- [125] El-Batouti, M., Sadek, O., Assaad, F.F., "Kinetics and thermodynamics studies of copper exchange on Na- montmorillonite clay mineral", *J. Coll. Int. Sci*, V. 259, (2003), 223–227.
- [126] Sandra, G.G., Mats, J.S.W., "Temperature effect on the stability of bentonite colloids in water ", *J. Coll. Int. Sci*, V. 298, (2006), 694–705.
- [127] Faisandier, K., Pons, C.H., Tchoubar, D., Thomas, F., "Structural organization of Na- and K-montmorillonite suspensions response to osmotic and thermal stresses", *Clay and Clay Minerals*, V. 46, (1998), 636–648.
- [128] Touret, O., Pons, C.H., Tessier, D., Tardy, Y., "Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées Mg^{2+} aux fortes teneurs en eau", *Clay Minerals*, V. 25, (1990), 217–233.
- [129] Ferro-Garcia, M.A., Rivera-Utrilla, J., Bautista-Toledo, I., Moreno-Castilla, A.C., "Adsorption of humic substances on activated carbon from aqueous solutions and their effect on the removal of Cr(III) ions", *Langmuir*, V. 14, (1998), 1880–1886.
- [130] Orsini, L., Remy, J.C., "Utilisation du chlorure de cobaltihexamine pour la détermination simultanée de la capacité d'échange et des bases échangeables des sols", *Science du sol*, V. 4, (1976), 269–275.

- [131] Martínez, C., Canle L, M., Fernández, M.I., Santaballa, J.A., 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.
- [132] Martínez, C., Canle L, M., Fernández, M.I., Santaballa, J.A., Faria, J., "Aqueous degradation of diclofenac by heterogeneous photocatalysis using nanostructured materials", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 107, (2011), 110–118.
- [133] Martínez, C., Vilarino, S., Fernández, M.I., Faria, J., Canle L, M., Santaballa, J.A., " Mechanism of degradation of ketoprofen by heterogeneous photocatalysis in aqueous solution", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 142– 143, (2013), 633– 646.
- [134] Khaorapapong, N., Kuroda, K., Hashizume, H., Ogawa, M., "Solid-state intercalation of 4,4'-bipyridine and 1,2-di(4-pyridine)ethylene into the interlayer spaces of Co(II)-, Ni(II)- and Cu(II)-montmorillonites", *Applied Clay Science*, V. 19, (2001), 69–76.
- [135] Chen, D., Du, Y., Zhu, H., Deng, Y., "Synthesis and characterization of a microfibrillar TiO₂–CdS/paligorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Applied Clay Science*, V. 87, (2014), 285–291.
- [136] Xiao, J., Peng, T., Dai, K., Zan, L., Peng, Z., "Hydrothermal synthesis, characterization and its photoactivity of CdS/Rectorite nanocomposites", *Journal of Solid State Chemistry*, V. 180, (2007), 3188–3195.
- [137] Yang, G., Yang, B., Xiao, T., Yan, Z., "One-step solvothermal synthesis of hierarchically porous nanostructured CdS/TiO₂ heterojunction with higher visible light photocatalytic activity", *Applied Surface Science*, V. 283, (2013), 402–410.
- [138] Bessekhoud, Y., Mohammedi, M., Trari, M., "Hydrogen photoproduction from hydrogen sulfide on Bi₂S₃ catalyst ", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 73, (2002), 339–350.
- [139] Raut, B.T., Chougule, M.A., Sen, S., Pawar, R.C., Lee, C.S., Patil, V.B., "Novel method of fabrication of polyaniline–CdS nanocomposites: Structural, morphological and optoelectronic properties", *Ceramics International*, V. 38, (2012), 3999–4007.

- [140] Nezamzadeh-Ejhieh, A., Zabihi-Mobarakeh, H., "Heterogeneous photodecolorization of mixture of methylene blue and bromophenol blue using CuO-nano-clinoptilolite", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 20, (2014), 1421–1431.
- [141] Jiang, T., Liu, W., Mao, Y., Zhang, L., Cheng, J., Gong, M., Zhao, H., Dai, L., Zhang, S., Zhao, Q., "Adsorption behavior of copper ions from aqueous solution onto graphene oxide–CdS composite", *Chemical Engineering Journal*, V. 259, (2015), 603–610.
- [142] Cui, W., Ma, S., Liu, L., Hu, J., Liang, Y., McEvoy, J.G., "Photocatalytic activity of $Cd_{1-x}Zn_xS/K_2Ti_4O_9$ for Rhodamine B degradation under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, V. 271, (2013), 171–181;
- [143] Wang, Q., Shi, Y., Pu, L., Ta, Y., He, J., Zhang, S., Zhong, J., Li, J., Su, B., "Fabrication of the carnation-like CCN-CuS p–n heterojunctions with enhanced photocatalytic performance under visible light irradiation", *Applied Surface Science*, V. 367, (2016), 109–117.
- [144] Im, Y., Kwak, B.S., Kang, M., "Synthesis of egg-shaped core@shell structured CuS@TiO₂ particle and its thermal stability", *Powder Technology*, V. 267, (2014), 103–110.
- [145] Qian, J., Wang, K., Guan, Q., Li, H., Xu, H., Liu, Q., Liu, W., Qiu, B., "Enhanced wet hydrogen peroxide catalytic oxidation performances based on CuS nanocrystals/reduced graphene oxide composites", *Applied Surface Science*, V. 288, (2014), 633–640.
- [146] Navarro, R.M., Guil-Lopez, R., Ismail, A.A., Al-Sayari, S.A., Fierro, J.L.G., "Ni- and PtNi-catalysts supported on Al₂O₃ for acetone steam reforming: Effect of the modification of support with Ce, La and Mg", *Catalysis Today*, V. 242, (2015), 60–70.
- [147] Navarro, R.M., Arenales, J., Vaquero, F., González, I.D., Fierro, J.L.G., "The effect of Pt characteristics on the photoactivity of Pt/TiO₂ for hydrogen production from ethanol", *Catalysis Today*, V. 210, (2013), 33–38.
- [148] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W., Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Siemieniewska, T., "reporting physisorption data for gaz/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure and Appl. Chem*, V. 57, (1985), 603–619.

- [149] Yu, J.C., Zhang, L., Yu, J., "Direct sonochemical preparation and characterization of highly active mesoporous TiO₂ with a bicrystallite framework", *Chemistry of materials*, V. 14, (2002), 4647–4653.
- [150] Chen, D., Du, Y., Zhu, H., Deng, Y., "Synthesis and characterization of a microfibrillar TiO₂-CdS/palygorskite nanostructured material with enhanced visible-light photocatalytic activity", *Appl. Clay Sci.*, V.87, (2014), 285–291.
- [151] Auta, M., Hameed, B.H., "Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue", *Chem. Eng. J.*, V.198, (2012), 219–227.
- [152] Chinoune, K., Bentaleb, K., Bouberka, Z., Nadim, A., Maschke, U., "Adsorption of reactive dyes from aqueous solution by dirty bentonite", *Appl. Clay Sci.*, V. 123, (2016), 64–75.
- [153] Randelović, M. S., Purenović, M. M., Matović, B. Z., Zarubica, A. R., Momčilović, M. Z., Purenović, J. M., "Structural, textural and adsorption characteristics of bentonite-based composite", *Microporous Mesoporous Mater.*, V. 195, (2014), 67–74.
- [154] Belver, C., Bedia, J., Álvarez-Montero, M. A., Rodríguez, J.J., "Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clay heterostructures", *Catal. Today*, V. 266, (2016), 36–45.
- [155] Yao, W., Song, X., Huang, C., Xu, Q., Wu, Q., "Enhancing solar hydrogen production via modified photochemical treatment of Pt/CdS photocatalyst", *Catal. Today*, V. 199, (2013), 42–47.
- [156] Navarro, R.M., Del Valle, F., Fierro, J. L. G., "Photocatalytic hydrogen evolution from CdS-ZnO-CdO systems under visible light irradiation: effect of thermal treatment and presence of Pt and Ru cocatalysts", *Int. J. Hydrog. Energy*, V. 33, (2008), 4265–4273.
- [157] Hong, E., Kim, D., Hyeon Kim, J., "Heterostructured metal sulfide (ZnS-CuS-CdS) photocatalyst for high electron utilization in hydrogen production from solar water splitting", *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, V. 20, (2014), 3869–3874.
- [158] Ren, H., Xu, W., Zhu, S., Cui, Z., Yang, X., Inoue, A., "Synthesis and properties of nanoporous Ag₂S/CuS catalyst for hydrogen evolution reaction", *Electrochimica Acta*, V. 190, (2016), 221–228.

- [159] Yu, J.G., Zhang, J., Liu, W.S., "Ion-exchange synthesis and enhanced visible-light photoactivity of CuS/ZnS nanocomposite hollow sphere", *J.Phys.Chem.C*, V. 114, (2010), 13642–13649.
- [160] Xiao, L., Chen, H., Huang, J., "Visible light-driven photocatalytic H₂ generation activity of CuS/ZnS composite particles", *Mater. Res. Bull*, V. 64, (2015), 370–374.
- [161] Labiadh, H., "Preparation of Cu-doped ZnS QDs/TiO₂ nanocomposites with high photocatalytic activity", *Appl. Catal. B Environ*, V. 144, (2014), 29–35.
- [162] Fabiano de Almeida, M., Roberto Bellato, C., Honor Munteer, A., Olavo Ferreira, S., Lopes Milagres, J., Lima Miranda, L.D., "Enhanced photocatalytic activity of TiO₂-impregnated with MgZnAl mixed oxides obtained from layered double hydroxides for phenol degradation", *Applied Surface Science*, V. 357, (2015), 1765–1775.
- [163] Nghoh, Y.S., Nawi, M.A., "Fabrication and properties of an immobilized P25TiO₂-montmorillonite bilayer system for the synergistic photocatalytic-adsorption removal of methylene blue", *Materials Research Bulletin*, V. 76, (2016), 8–21.
- [164] Zhang, L.J., Xie, T.F., Wang, D.J., Li, S., Wang, L.L., Chen, L.P., Lu, Y.C., "Noble-metal-free CuS/CdS composites for photocatalytic H₂ evolution and its photogenerated charge transfer properties", *international journal of hydrogen energy*, V. 38, (2013), 11811–11817.
- [165] Wang, L., Chen, H., Xiao, L., Huang, J., "CuS/ZnS hexagonal plates with enhanced hydrogen evolution activity under visible light irradiation", *Powder Technology*, V. 288, (2016), 103–108.
- [166] Khaorapong, N., Ontam, A., Ogawa, M., "Very slow formation of copper sulfide and cobalt sulfide nanoparticles in montmorillonite", *Applied Clay Science*, V. 51, (2011), 182–186.
- [167] Jarraya, I., Fourmentin, S., Benzina, M., "adsorption de COV par un matériau argileux tunisien organo-modifié, journal de la société chimique de Tunisie", V. 12, (2010), 139–149.
- [168] Zhu, H., Jiang, R., Xiao, L., Chang, Y., Guan, Y., Li, X., Zeng, G., "Photocatalytic decolorization and degradation of Congo Red on innovative crosslinked chitosan/nano-CdS composite catalyst under visible light irradiation", *Journal of Hazardous Materials*, V. 169, (2009), 933–940.

- [169] Ru, J., Huayue, Z., Xiaodong, L., Ling, X., "Visible light photocatalytic decolourization of C.I. Acid Red 66 by chitosan capped CdS composite nanoparticles", *Chemical Engineering Journal*, V. 152, (2009), 537–542.
- [170] Malferrari, D., Brigatti, M.F., Laurora, A., Pini, S., Medici, L., "Sorption kinetics and chemical forms of Cd(II) sorbed by thiol-functionalized 2:1 clay minerals", *Journal of Hazardous Materials*, V. 143, (2007), 73–81.
- [171] Luo, Y., Lu, Z., Jiang, Y., Wang, D., Yang, L., Huo, P., Da, Z., Bai, X., Xie, X., Yang, P., "Selective photodegradation of 1-methylimidazole-2-thiol by the magnetic and dual conductive imprinted photocatalysts based on $\text{TiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{MWCNTs}$ ", *Chemical Engineering Journal*, V. 240, (2014), 244–252.
- [172] Segota, S., Curkovic, L., Ljubas, D., Svetlicic, V., Houra, I.F., Tomasic, N., "Synthesis, characterization and photocatalytic properties of sol–gel TiO_2 films", *Ceramics International*, V. 37, (2011), 1153–1160.
- [173] Jozja, N., Etude de matériaux argileux albanais. Caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité, thèse de doctorat, université d'Orléans, (2003), P.69.
- [174] Shen, S., Guo, L., Chen, X., Ren, F., S. Mao, S., "Effect of Ag_2S on solar-driven photocatalytic hydrogen evolution of nanostructured CdS", *international journal of hydrogen energy*, V. 35, (2010), 7110–7115.
- [175] Reber, J.F., Rusek, M., "Photochemical hydrogen production with platinized suspensions of cadmium sulfide and cadmium zinc sulfide modified by silver sulfide". *J Phys Chem*, V. 90, (1986), 824–834.
- [176] Yan, H., Yang, J., Ma, J., Wu, G., Zong, X., Lei, Z., Shi, J., Li, C., "Visible-light-driven hydrogen production with extremely high quantum efficiency on Pt–PdS/CdS photocatalyst ", *Journal of Catalysis*, V. 266, (2009), 165–168.
- [177] Murcia, J.J., Hidalgo, M.C., Navío, J.A., Arana, J., Dona-Rodríguez, J.M., "Study of the phenol photocatalytic degradation over TiO_2 modified by sulfation, fluorination, and platinum nanoparticles photodeposition", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 179, (2015), 305–312.
- [178] Rizzo, L., Meric, S., Kassinos, D., Guida, M., Russo, F., Belgiorno, V., "Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays", *Water research*, V. 43, (2009), 979–988.

- [179] Chun, H., Yizhong, W., Hongxiao, T., "Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis", *Chemosphere*, V. 41, (2000), 1205–1209.
- [180] Shet, A., Shetty K, V., "Solar light mediated photocatalytic degradation of phenol using Ag core – TiO₂ shell (Ag@TiO₂) nanoparticles in batch and fluidized bed reactor", *Solar Energy*, V. 127, (2016), 67–78.
- [181] Ling, H., Kim, K., Liu, Z., Shi, J., Zhu, X., Huang, J., "Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO₂ nanoparticles", *Catalysis Today*, V. 258, (2015), 96–102.
- [182] Pouloupoulos, S.G., Arvanitakis, F., Philippopoulos, C.J., "Photochemical treatment of phenol aqueous solutions using ultraviolet radiation and hydrogen peroxide", *Journal of Hazardous Materials B*, V. 129, (2006), 64–68.
- [183] Dang, T.T.T., Le, S.T.T., Channei, D., Khanitchaidecha, W., Nakaruk, A., "Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process", *Res Chem Intermed*, V. 42, (2016), 5961–5974.
- [184] Naeem, K., Feng, O., "Parameters effect on heterogeneous photocatalysed degradation of phenol in aqueous dispersion of TiO₂", *Journal of Environmental Sciences*, V. 21, (2009), 527–533.
- [185] Di Credico, B., Bellobono, I. R., D'Arienzo, M., Fumagalli, D., Redaelli, M., Scotti, R., Morazzoni, F., "efficacy of the reactive oxygen species generated by immobilized tio₂ in the photocatalytic degradation of diclofenac", *International Journal of Photoenergy*, Article ID 919217, (2015), 1–13.
- [186] Cavalheiro, A.A., Bruno, J.C., Saeki, M.J., Valente, J.P.S., Florentino, A.O., "Photocatalytic decomposition of diclofenac potassium using silver-modified TiO₂ thin films", *Thin Solid Films*, V. 516, (2008), 6240–6244.
- [187] Wei, T.Y., Wan, C.C., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of phenol with titanium dioxide powders", *Ind. Eng. Chem. Res*, V. 30, (1991), 1293–1300.
- [188] Miguel, N., Ormad, M.P., Mosteo, R., Ovelleiro, J.L., "Photocatalytic degradation of pesticides in natural water: Effect of hydrogen peroxide", *Int. J. Photoenergy*, 2012, (2012), 1–11.
- [189] Ling, H., Kim, K., Liu, Z., Shi, J., Zhu, X., Huang, J., "Photocatalytic degradation of phenol in water on as-prepared and surface modified TiO₂ nanoparticles", *Catalysis Today*, V. 258, (2015), 96–102.

- [190] Chiou, C.H., Wu, C.Y., Juang, R.S., "Photocatalytic degradation of phenol and m-nitrophenol using irradiated TiO₂ in aqueous solutions", *Separation and Purification Technology*, V. 62, (2008), 559–564
- [191] Wang, K.H., Hsieh, Y.H., Chen, L.J., "The heterogeneous photocatalytic degradation, intermediates and mineralization for the aqueous solution of cresols and nitrophenols", *Journal of Hazardous Materials*, V. 59, (1998), 251–260.
- [192] Malato, S., Fernandez-Ibanez, P., Maldonado, M.I., Blanco, J., Gernjak, W., "Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends", *Catalysis Today*, V. 147, (2009), 1–59.
- [193] Ghaly, M.Y., Hartel, G., Mayer, R., Haseneder, R., "Photochemical oxidation of p-chlorophenol by UV/H₂O₂ and photo-Fenton process. A comparative study", *Waste Management*, V. 21, (2001), 41–47.
- [194] Schrank, S.G., Jose, H.J., Moreira, R.F.P.M., Schroder, H.Fr., "Applicability of Fenton and H₂O₂/UV reactions in the treatment of tannery wastewaters", *Chemosphere*, V. 60, (2005), 644–655.
- [195] NikAthirah, Y., Soon-An, O., Li-Ngee, H., Yee-Shian, W., WanFadhilah, K., "Degradation of phenol through solar-photocatalytic treatment by zinc oxide in aqueous solution", *Desalination and Water Treatment*, V. 25, (2014), 1–8.
- [196] Dixit, A., Mungray, A.K., Chakraborty, M., "photochemical oxidation of phenol and chlorophenol by UV/H₂O₂/TiO₂ process: a kinetic study", *international journal of chemical engineering and applications*, V. 1, (2010), ISSN: 2010–0221.
- [197] Ahmed, S., Rasul, M.G., Martens, W.N., Brown, R., Hashib, M.A., "Heterogeneous photocatalytic degradation of phenols in wastewater: A review on current status and developments", *Desalination*, V. 261, (2010), 3–18.
- [198] Zhang, H., Zhang, P., Ji, Y., Tian, J., Du, Z., "Photocatalytic degradation of four non-steroidal anti-inflammatory drugs in water under visible light by P25-TiO₂/tetraethyl orthosilicate film and determination via ultra performance liquid chromatography electrospray tandem mass spectrometry", *Chemical Engineering Journal*, V. 262, (2015), 1108–1115.
- [199] Dougna, A.A., Gombert, B., Kodom, T., Djaneye-Boundjou, G., Boukari, S.O.B., Karpel Vel Leitner, N., Bawa, L.M., "Photocatalytic removal of phenol using titanium dioxide deposited on different substrates: Effect of inorganic oxidants", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 305, (2015), 67–77.

- [200] Hayat, K., Gondal, M.A., Khaled, M. M., Ahmed, S., Shemsi, A.M., "Nano ZnO synthesis by modified sol gel method and its application in heterogeneous photocatalytic removal of phenol from water", *Applied Catalysis A: General*, V. 393, (2011), 122–129.
- [201] Khizar, H., Gondal, M.A., Mazen, M.K., Shakeel, A., "Effect of operational key parameters on photocatalytic degradation of phenol using nano nickel oxide synthesized by sol–gel method", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V. 336, (2011), 64–71.
- [202] Miao, J., Jia, Z., Lu, H.B., Habibi, D., Zhang, L.C., "Heterogeneous photocatalytic degradation of mordant black 11 with ZnO nanoparticles under UV–Vis light", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 45, (2014), 1636–1641.
- [203] Zhang, F., Li, M., Li, W., Feng, C., Jin, Y., Guo, X., Cui, J., "Degradation of phenol by a combined independent photocatalytic and electrochemical process", *Chemical Engineering Journal*, V. 175, (2011), 349–355.
- [204] Zhang, N., Liu, G., Liu, H., Wang, Y., He, Z., Wang, G., "Diclofenac photodegradation under simulated sunlight: Effect of different forms of nitrogen and Kinetics", *Journal of Hazardous Materials*, V. 192, (2011), 411–418.
- [205] Qin, M., Yang, H., Chen, S., Xie, H., Guan, J., "Photochemical characteristics of diclofenac and its photodegradation of inclusion complexes with β -cyclodextrins", *Quimica Nova*, V. 35, (2012), 559–562.
- [206] Banat, F., Al-Asheh, S., Al-Rawashdeh, M., Nusair, M., "Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H₂O₂ and UV/acetone oxidation processes", *Desalination*, V. 181, (2005), 225–232.
- [207] Boukhatem, H., Djouadi, L., Abdelaziz, N., Khalaf, H., "Purification of aqueous medium by heterogeneous photocatalysis using montmorillonite/CdS catalysts", *J.catal.mat.env*, V. XI, 2014, 23–28.
- [208] Parida, K.M., Parija, S., "Photocatalytic degradation of phenol under solar radiation using microwave irradiated zinc oxide", *Solar Energy*, V. 80, (2006), 1048–1054.
- [209] Albert, A., Serjeant, E.P., "Ionization Constants of Acids and Bases : A Laboratory Manual", London, Methuen, 1962, 180.
- [210] Pérez-Estrada, L.A., Maldonado, M.I., Gernjak, W., Agüera, A., Fernández-Alba, A.R., Ballesteros, M.M., Malato, S., "Decomposition of diclofenac by solar

driven photocatalysis at pilot plant scale", *Catalysis Today*, V. 101, (2005), 219–226.

[211] Nam, S.W., Jung, C., Li, H., Yu, M., Flora, J.R.V., Boateng, L.K., Her, N., Zoh, K.D., Yoon, Y., "Adsorption characteristics of diclofenac and sulfamethoxazole to graphene oxide in aqueous solution", *Chemosphere*, V. 136, (2015), 20–26.

[212] Meshram, S., Limaye, R., Ghodke, S., Nigam, S., Sonawane, S., Chikate, R., "Continuous flow photocatalytic reactor using ZnO–bentonite nanocomposite for degradation of phenol", *Chemical Engineering Journal*, V. 172, (2011), 1008–1015.

[213] Solís, R.R., Rivas, F.J., Pérez-Bote, J.L., Gimeno, O., "Photocatalytic ozonation of 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid and its reaction intermediate 4-chloro-2-methyl phenol", *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, V. 46, (2015), 125–131.

[214] Calza, P., Sakkas, V.A., Medana, C., Baiocchi, C., Dimou, A., Pelizzetti, E., Albanis, T., "Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions", *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 67, (2006), 197–205.

[215] Wu, Y., Luo, H., Wang, H., Zhang, L., Liu, P., Feng, L., "Fast adsorption of nickel ions by porous graphene oxide/sawdust composite and reuse for phenol degradation from aqueous solutions", *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 436, (2014), 90–98.

[216] Grabowska, E., Reszczyńska, J., Zaleska, A., "Mechanism of phenol photodegradation in the presence of pure and modified-TiO₂: A review", *Water Research*, V. 46, (2012), 5453–5471.

[217] Suzuki, H., Araki, S., Yamamoto, H., "Evaluation of advanced oxidation processes (AOP) using O₃, UV, and TiO₂ for the degradation of phenol in water", *Journal of Water Process Engineering*, V. 7, (2015), 54–60.

[218] Dang, T.T.T., Le, S.T.T., Channei, D., Khanitchaidecha, W., Nakaruk, A., "Photodegradation mechanisms of phenol in the photocatalytic process", *Res Chem Intermed*, V. 42, (2016), 5961–5974.

[219] Salgado, R., Pereira, V.J., Carvalho, G., Soeiro, R., Gaffney, V., Almeida, C., Cardoso, V.V., Ferreira, E., Benoliel, M.J., Ternes, T.A., Oehmen, A., Reis, M.A.M., Noronha, J.P., "Photodegradation kinetics and transformation products of ketoprofen, diclofenac and atenolol in pure water and treated wastewater", *Journal of Hazardous Materials*, V. 244–245, (2013), 516–527.

[220] Ghauch, A., Abou Assi, H., Bdeir, S., "Aqueous removal of diclofenac by plated elemental iron: Bimetallic systems ", *Journal of Hazardous Materials*, V. 182, (2010), 64–74.

[221] Petrovic, M., Barcelo, D., "LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment ", *Trends in Analytical Chemistry*, V. 26, (2007), 486–493.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Å	Angström
Abs	Absorbance
AINS	Anti-inflammatoires non stéroïdiens
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BC	Bande de conduction
BET	Brunauer-Emmett-Teller
BJH	Barrett, Joyner et Halenda
BM	Bleu de Méthylène
BV	Bande de valence
CEC	Capacité d'échange cationique
CLHP	Chromatographe Liquide à Haute Performance
CLHP/SM	Chromatographe Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de Masse.
COT	Carbone organique total
DIC	Diclofenac
DRX	Diffraction des rayons X
EDXS	Spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X
E _g	Energie gap
ESI	Ionisation électrospray
eV	Electron volt
FRX	Fluorescence des rayons X
h	heures
IRTF	Infrarouge à transformée de fourier.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K _{app}	Constante de vitesse apparente
L.H	Langmuir – Hinshelwood
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MET	Microscopie Electronique à Transmission.

min	minutes
mont-Na	montmorillonite sodique
nm	nanomètre
NOT	Azote organique total
pH	Potentiel d'hydrogène
pH _{PZC}	pH au point de zéro charge
POAs	Procédés d'oxydation avancés
P(O ₂)	Pourcentage d'oxygène
S _{BET}	Surface spécifique BET
T	Température
t	temps
UV-Vis	Ultraviolet-Visible
UV-Vis DRS	Spectroscopie UV Visible en réflectance diffuse (UV-Vis DRS)
XPS	Spectroscopie photoélectronique des rayons X
e ⁻	Electron
h ⁺	trou positif
·OH	radical hydroxyle
μm	Micromètre
λ	Longueur d'onde
θ	Angle de diffraction

APPENDICE B
Produits Chimiques

Tableau B.1 : Produits chimiques utilisés.

Nom	Formule chimique	Source
Bentonite brute de Roussel	/	Maghnia (Algérie)
Chlorure de sodium (99%)	NaCl	Panreac
Nitrate d'argent (99.8%)	AgNO ₃	Selectra
Thiourée (>97%)	SC(NH ₂) ₂	Flucka AG
Chlorure de lanthane	LaCl ₃ .XH ₂ O	Merck
Acetate de cuivre monohydrate (>99%)	C ₄ H ₆ CuO ₄ .H ₂ O	Flucka chemika
Acetate de cadmium dihydrate (>98%)	C ₄ H ₆ CdO ₄ . 2H ₂ O	Flucka chemie AG
Ethyleneglycol	C ₂ H ₆ O ₂	Prolabo
Bleu de méthylène	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S	Fluka Chemica
Phenol (98.5%)	C ₆ H ₆ O	Panreac
Diclofenac	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ NNaO ₂	Sigma-Aldrich
Acide chlorydrique (37%)	HCl	Panreac
Hydroxyde de sodium (98%)	NaOH	Panreac
peroxyde d'hydrogène (33%, w/v)	H ₂ O ₂	Panreac
Oxygène (>99.995%)	O ₂	Alphagaz TM
Argon (>99.9992%)	Ar	RTARGON PREMIER-X50S
Acétonitrile	CH ₃ CN	J.T.Baker, Ultra Gradient HPLC Grade
Méthanol	CH ₃ OH	J.T.Baker, Ultra Gradient HPLC Grade
Acide acétique	CH ₃ COOH	Panreac
chlorure de cobaltihexamine (99%)	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃	Aldrich

APPENDICE C

RESULTATS SUPPLEMENTAIRES

1. Capacité d'échange cationique

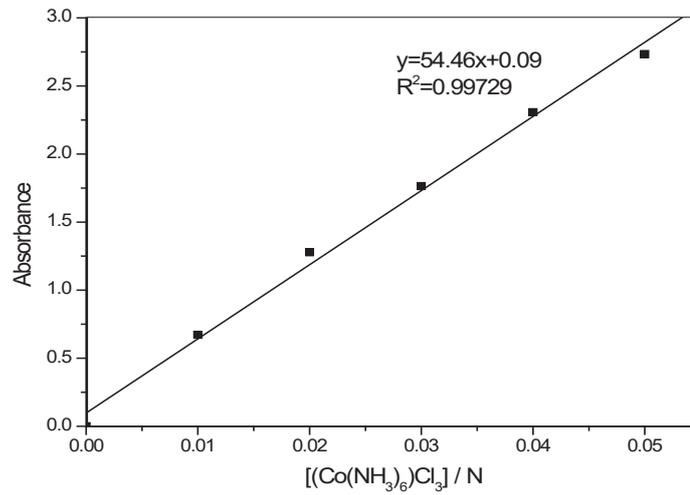


Figure C.1 : Courbe d'étalonnage de chlorure de cobalthexamine par spectrophotométrie UV Visible.

2. Distribution spectrale des lampes à vapeur de mercure

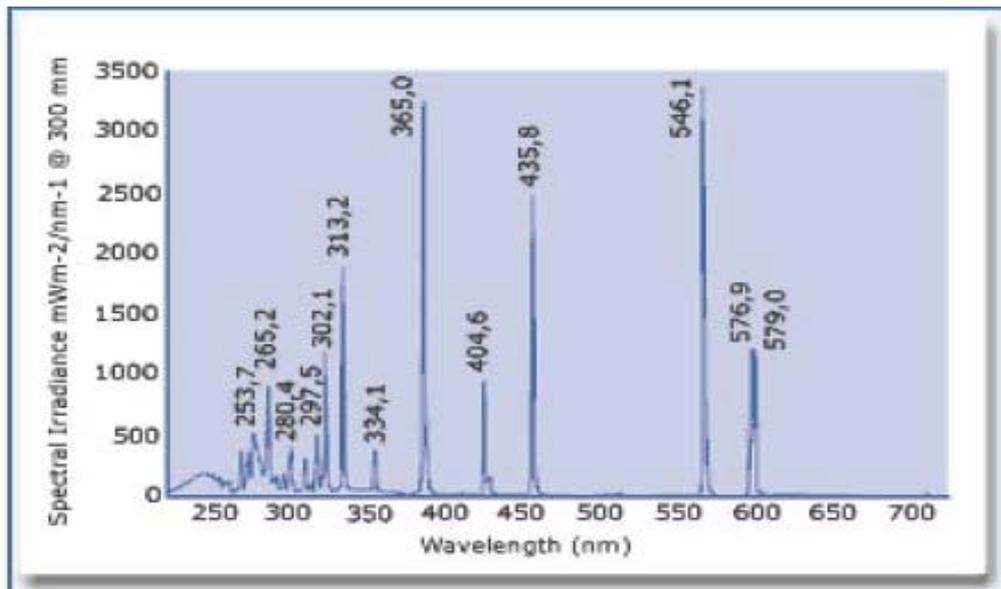


Figure C.2 : Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression Philips HPK 125. (*)

(*) : <https://www.findlight.net/front-media/products/datasheet/Heraeus-High-Pressure-Mercury-Lamp.pdf>.

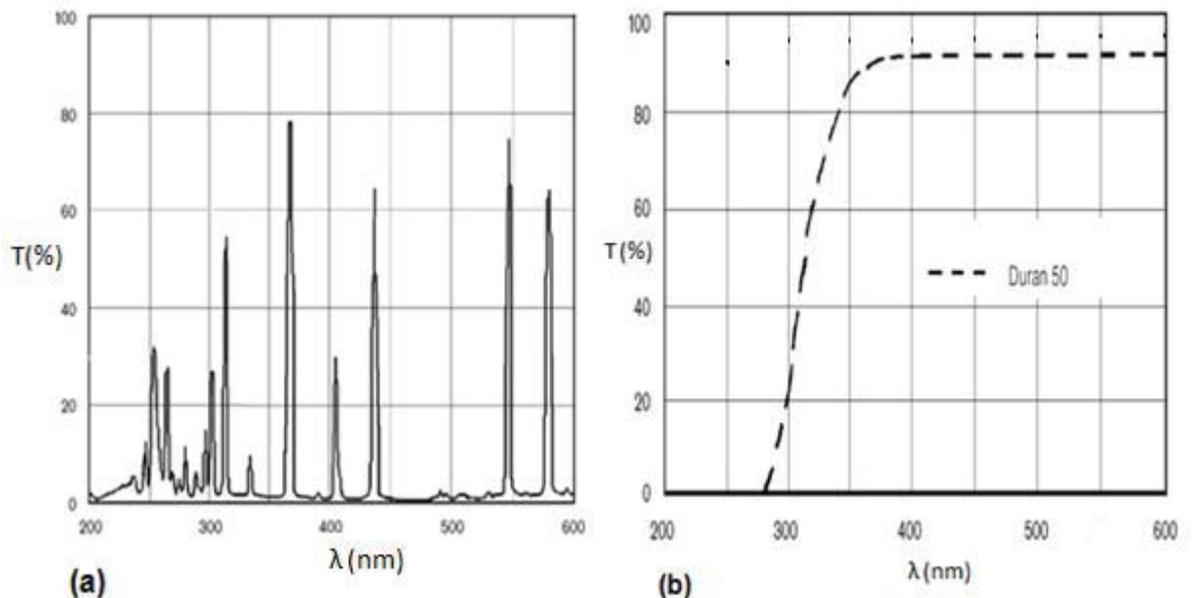


Figure C.3 : Distribution spectrale relative caractéristique de la lampe à vapeur de mercure à moyenne pression Heraeus TQ 150 (a) et spectre de transmission de verre DURAN 50® (b). (Images obtenues du fournisseur).

3. Spectres d'absorption des polluants modèles:

Les spectres UV-Visible des différents composés sont donnés par la Figure C.2. Il est obtenu par analyse spectrophotométrique des solutions de 20 mg.L^{-1} pour le phénol et bleu de méthylène; et 10 mg.L^{-1} pour diclofenac. La figure montre que les composés (phénol et diclofenac) n'absorbent pas au delà de 300 nm, sauf le bleu de méthylène qui absorbe dans le domaine de visible. Les spectres présentent deux pics aux longueurs d'onde de 210 et 270 nm (phénol), un seul pic à 276 nm (diclofenac) et quatre pics à 246; 291; 613 et 664 nm (bleu de méthylène). Les pics à 210 nm pour le phénol, et, 246; 291 et 613 nm pour le bleu de méthylène ne sont pas assez net de ce fait toutes nos analyses aussi bien au spectrophotomètre UV Visible qu'à la chromatographie liquide à haute performance ont été faites à 270, 276 et 664 nm pour le phénol, diclofenac et bleu de méthylène.

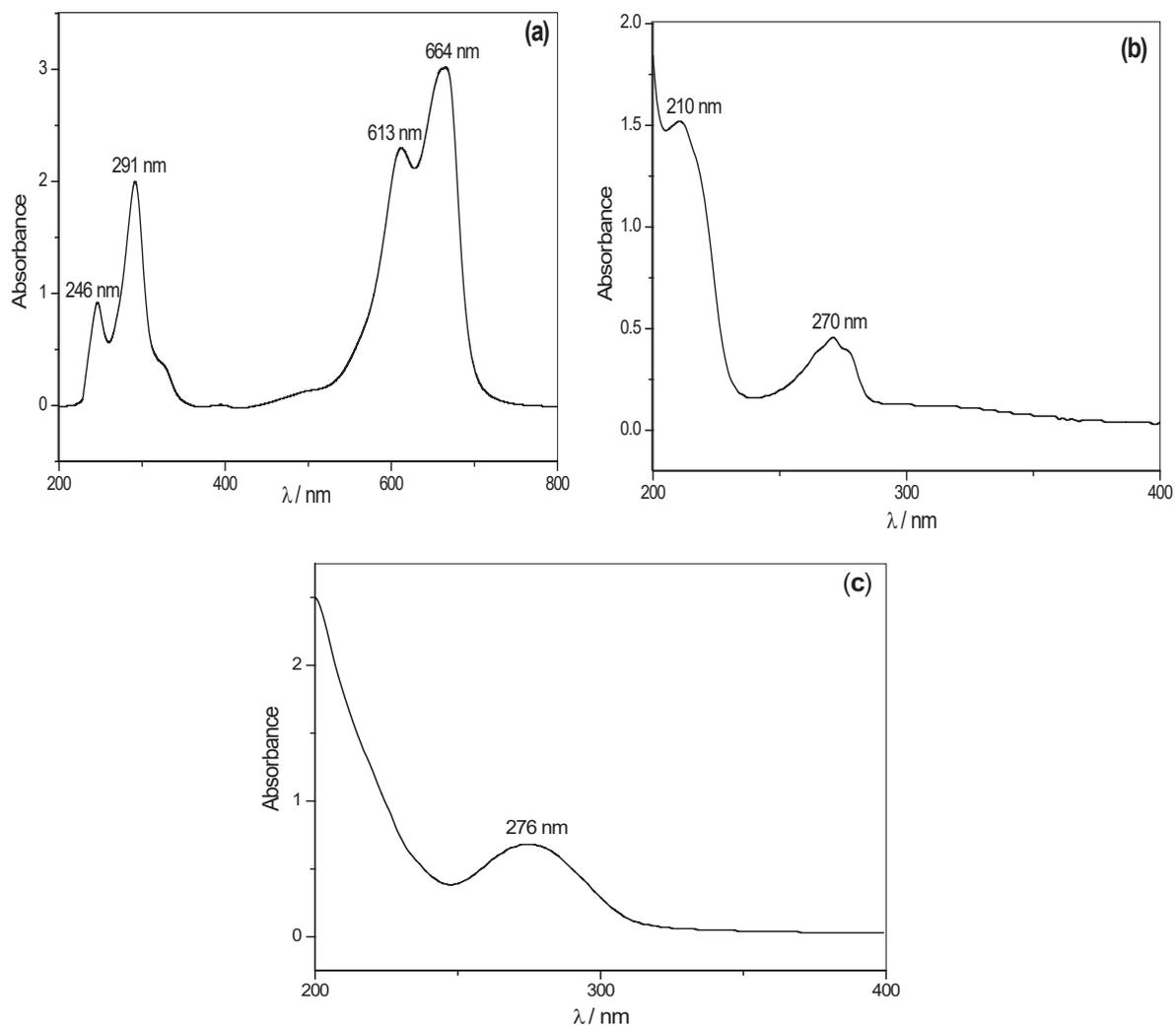


Figure C.4: Spectres d'absorption du bleu de méthylène (a), phénol (b) et diclofénac (c).

4. Courbes d'étalonnage

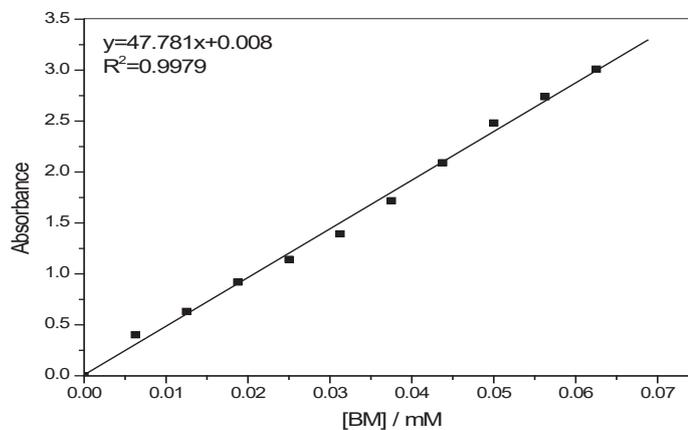


Figure C.5 : Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène par analyse UV Visible.

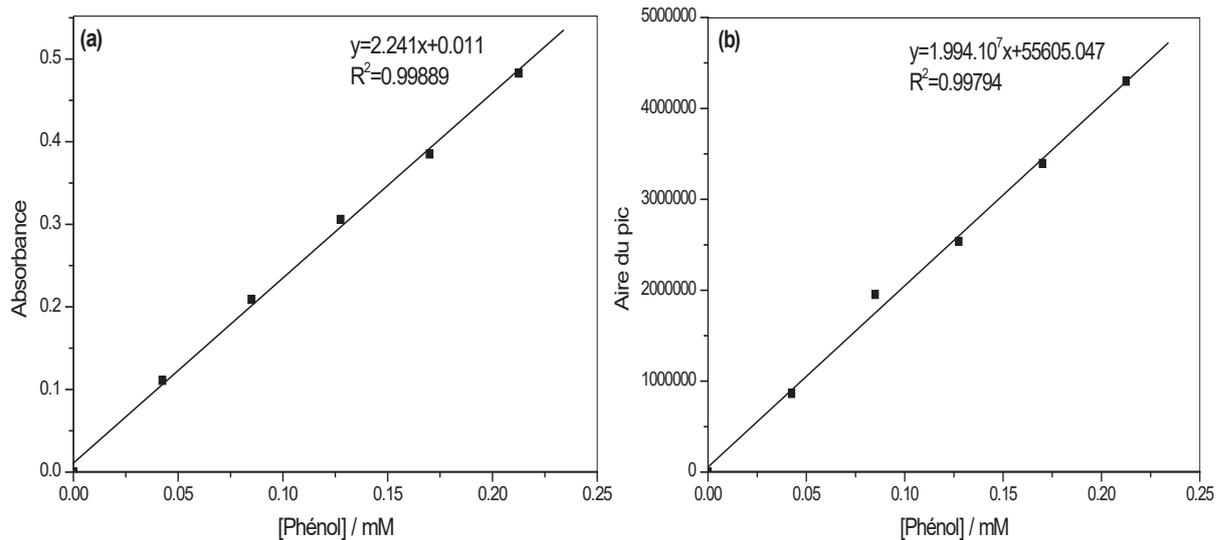


Figure C.6 : Courbes d'étalonnage de phénol par analyse UV Visible (a) et HPLC(b).

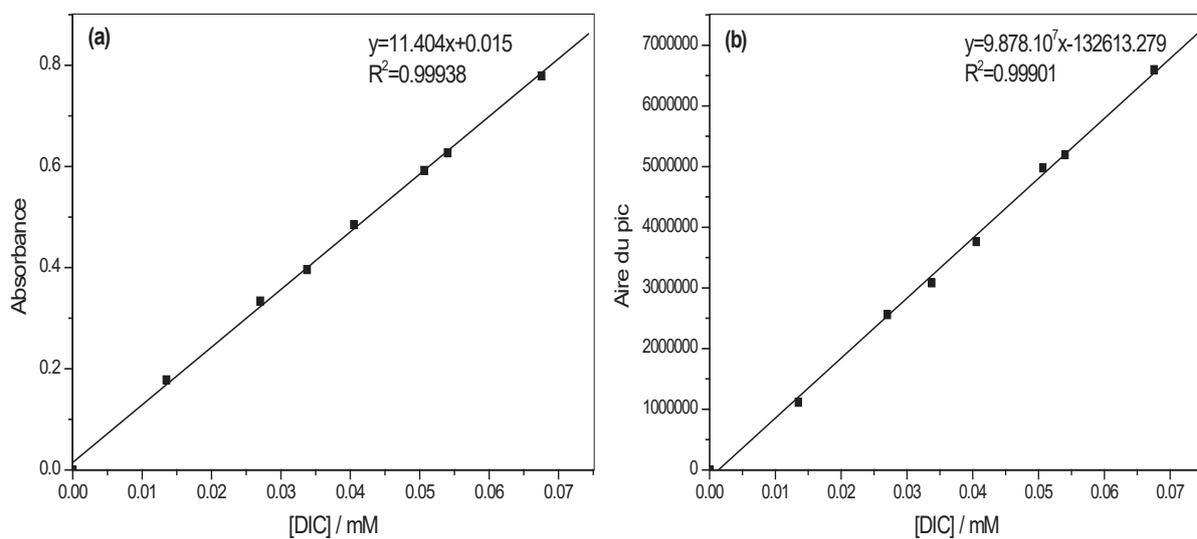


Figure C.7 : Courbes d'étalonnage de diclofénac par analyse UV Visible (a) et HPLC (b).

5. Chromatogrammes de phénol et diclofénac

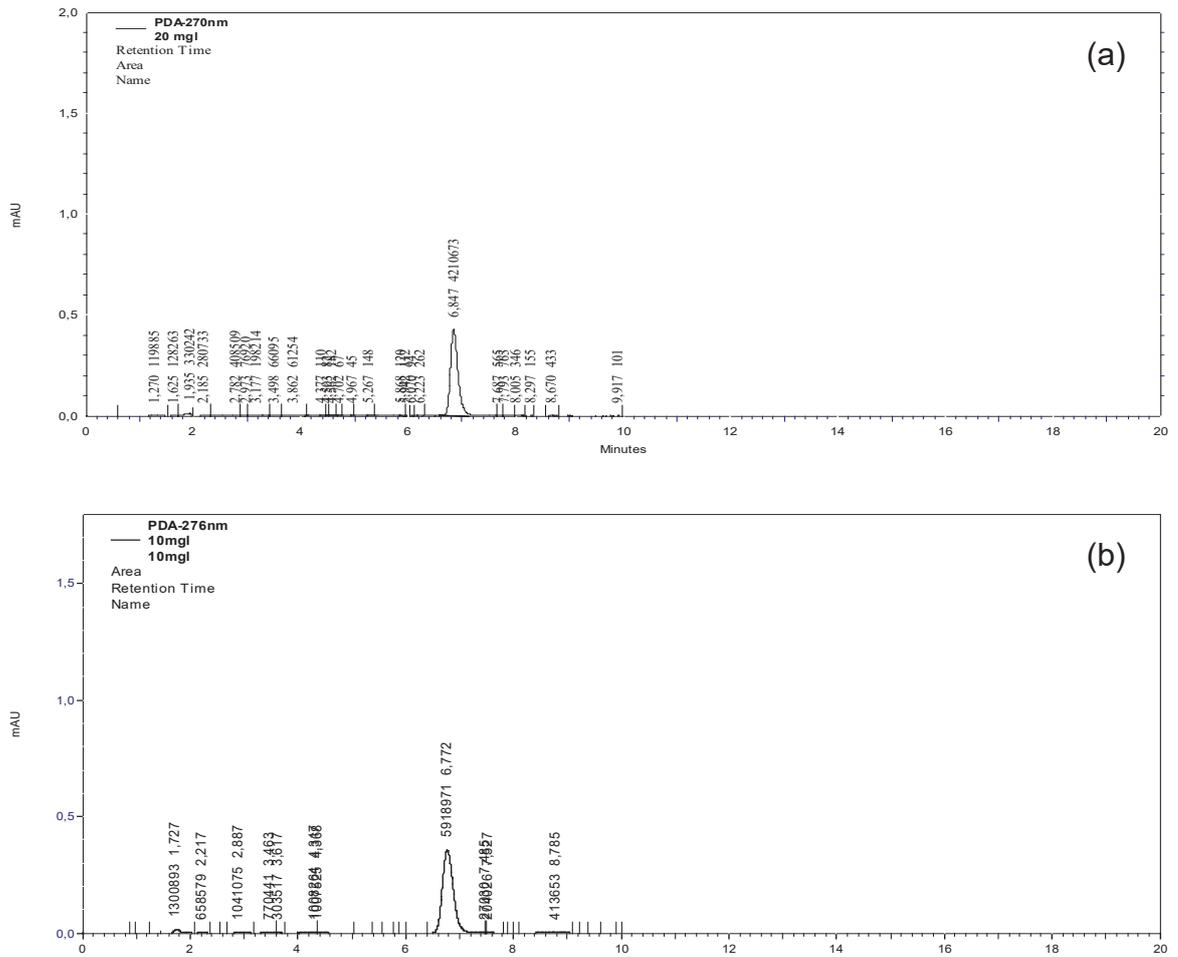


Figure C.8 : Chromatogrammes de phénol (a) et diclofénac (b).

6. DRX

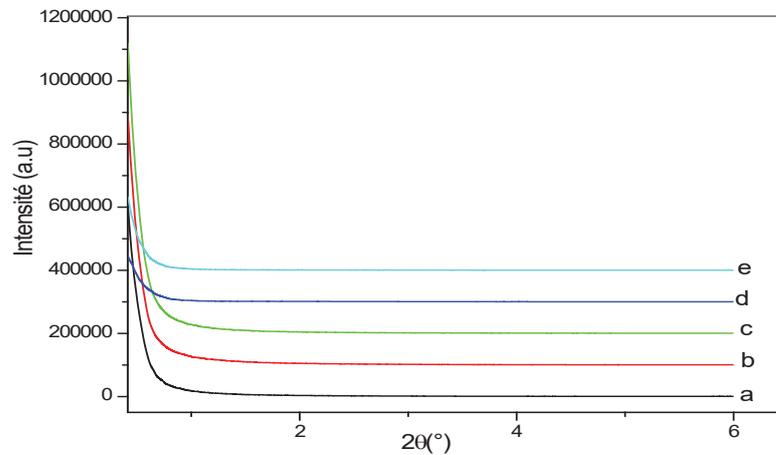


Figure C.9: Diffractogrammes DRX des échantillons: (a) mont-Na, (b) mont-CdS, (c) mont-CuS, (d) mont-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (e) mont-La (6%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

7. MEB-EDXS

Tableau C.1: Composition chimique des échantillons par EDXS.

	Na	Mg	Al	Si	Fe	Cu	Cd	S
mont-Na	1.9	3.4	21.4	66.4	6.9	/	/	/
mont-CdS	/	3.0	15.1	50.5	5.6	/	15.2	10.6
mont-CuS	/	3.5	18.4	54.3	7.9	7.1	/	8.9
mont- Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	/	3.9	15.8	49.5	4.6	6.4	9.7	10.0
mont-La(6%)-Cu _{0.6} Cd _{0.4} S	/	3.8	17.7	52.4	4.4	5.4	8.3	8.1

8. ATG / ATD

Tableau C.2: Températures (ATG) et pertes de masses correspondantes (ATD) de: (f) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (g) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (h) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (i) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (j) mont-La (4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La (8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

f		g		h		i		j		k	
T(°C)	Δm (%)										
78	0.98	77	0.98	82	1.33	86	1.87	80	6.65	83	1.24
384	0.88	191	0.35	206	0.95	187	0.79	194	2.16	210	0.56
473	0.64	398	0.84	397	1.32	320	1.57	247	1.11	398	1.23
604	0.57	484	0.61	481	1.18	456	1.36	387	5.27	483	1.11
688	1.12	628	0.91	635	1.83	629	1.36	460	3.04	612	1.05
		706	1.69	720	1.91	747	0.71	631	6.97	701	2.02

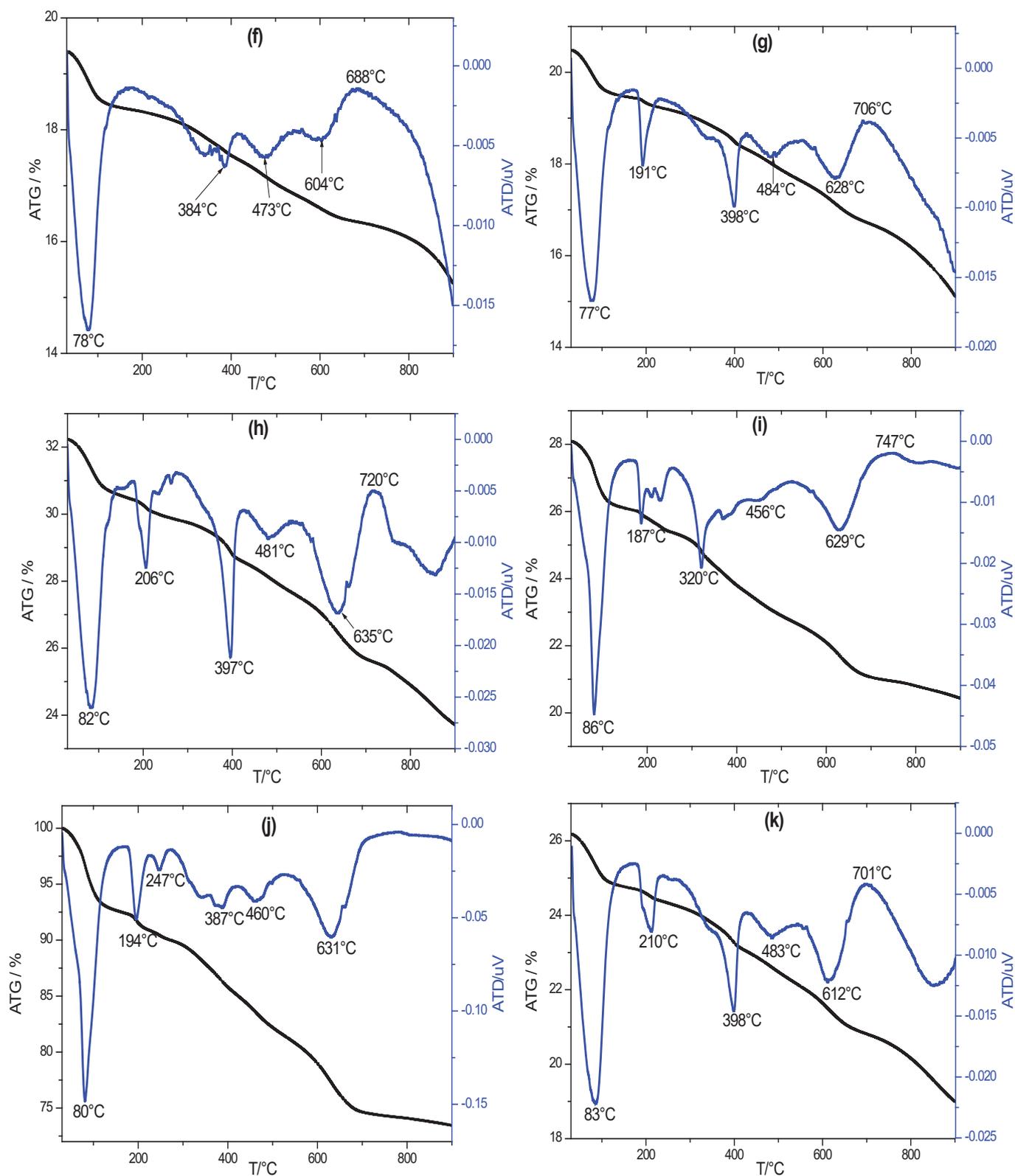
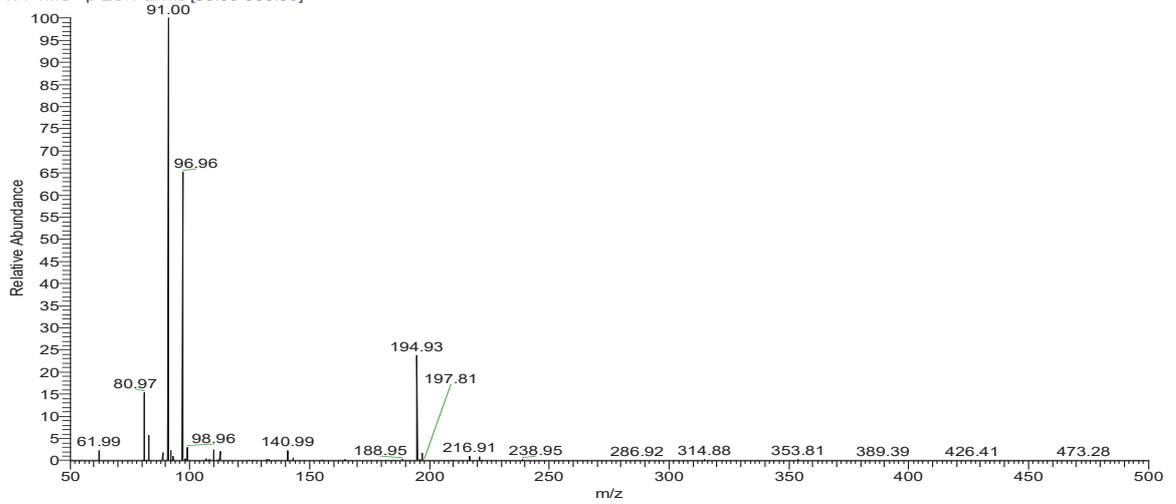


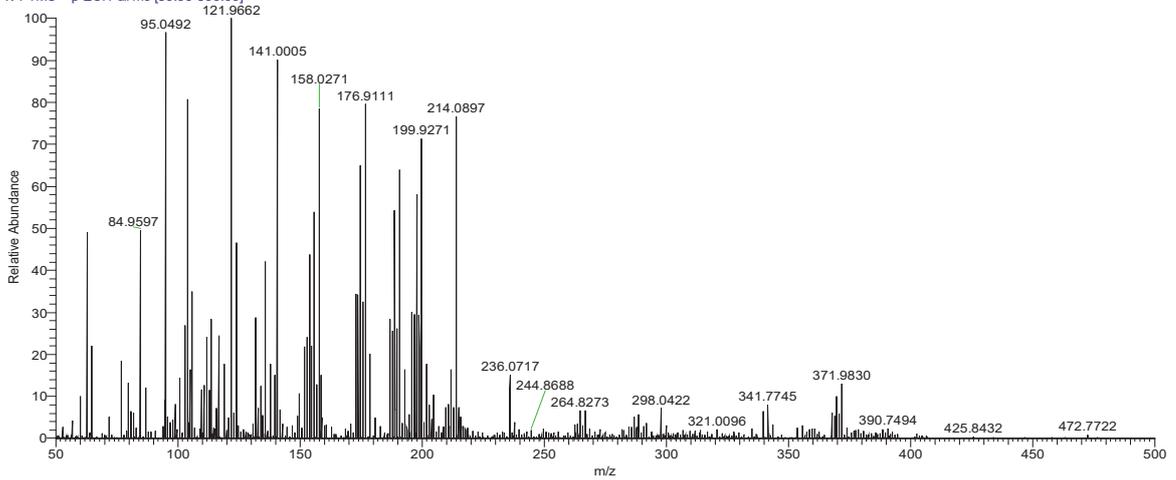
Figure C.10 : Courbes ATG et ATD de : (f) mont-Cu_{0.3}Cd_{0.7}S, (g) mont-Cu_{0.4}Cd_{0.6}S, (h) mont-Cu_{0.5}Cd_{0.5}S, (i) mont-Cu_{0.7}Cd_{0.3}S, (j) mont-La(4%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S, (k) mont-La(8%)-Cu_{0.6}Cd_{0.4}S.

9. Spectres de masse

20160428F14 9 #175 RT: 1.58 AV: 1 NL: 1.39E7
T: FTMS - p ESI Full ms [50.00-500.00]



20170116F07 DIC +P #45 RT: 1.05 AV: 1 NL: 4.71E6
T: FTMS + p ESI Full ms [50.00-500.00]



20170125F07 DIC -P #113 RT: 1.24 AV: 1 NL: 5.81E6
T: FTMS - p ESI Full ms [50.00-500.00]

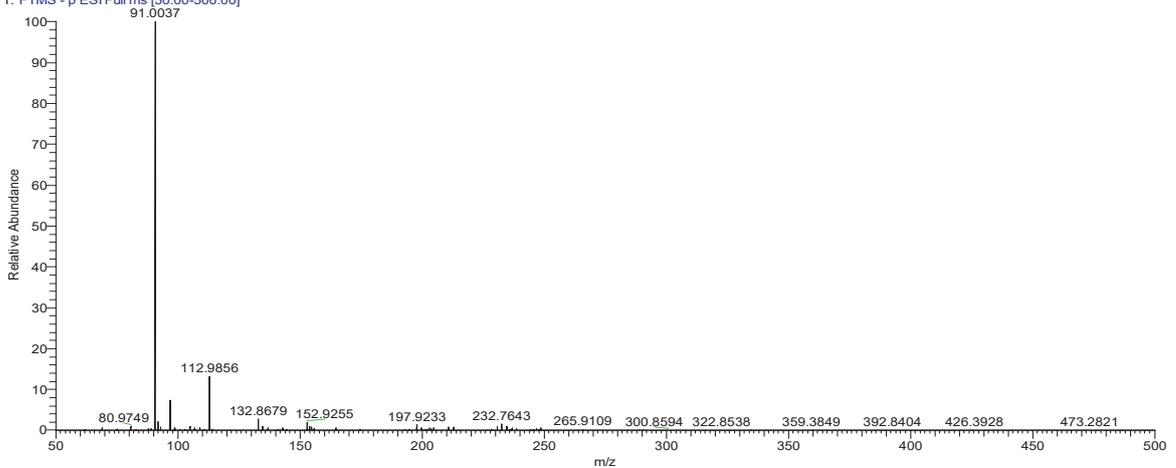


Figure C.11 : Spectres de masse SM de phénol (a) et diclofénac (b, c).

APPENDICE D

Contributions scientifiques

1. Publications Internationales

- Horiya Boukhatem, Hussein Khalaf, Lila Djouadi, Zenydia Marin, Rufino Manuel Navarro, J. Arturo Santaballa, Moisés Canle, 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, (2017), 5636-5644.
- H. Boukhatem, H. Khalaf, L. Djouadi, F.V. Gonzalez, R.M. Navarro, J.A. Santaballa, M. Canle, «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, (2017), 114–125.
- Horiya BOUKHATEM, Lila DJOUADI, Nabil ABDELAZIZ, Hussein KHALAF, «Purification of aqueous medium by heterogeneous photocatalysis using montmorillonite/CdS catalysts », J. Catal. Mat. Env, V. XI, (2014), 23-28.
- Horiya Boukhatem, Lila Djouadi, Nabil Abdelaziz, Hussein Khalaf, « Synthesis, characterization and photocatalytic activity of CdS-montmorillonite nanocomposites », Journal: Applied Clay Science, V. 72, (2013), 44-48.

2. Participation au congrès

2.1. Communications nationales

- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Elimination of methylene blue and rhodamine 6G by heterogeneous photocatalysis process using CdS/Montmorillonite catalyst», Orale, 5^{ème} journées de chimie (JCh5), 26-27 mars 2013, Ecole Militaire Polytechnique, Bordj-El-Bahri.
- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Khalifaoui, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Elaboration d'un nanomatériau montmorillonite/CdS par processus hydrothermal. Application à la photodégradation des colorants

basiques », poster, 3^{ème} journée scientifique sur le génie des procédés, 19 Novembre 2012, Université Saad Dahlab, Blida.

- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, H. Khalaf, K. Moussaoui, « Elimination de quelques colorants basiques à partir des solutions aqueuses par photocatalyse hétérogène », poster, 6^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 20 juin 2012, Université Saad Dahlab, Blida.
- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, H. Khalaf, « Synthèse, caractérisation et photoactivité des nanomatériaux montmorillonite-CdS », Orale, IV^{ème} Séminaire National Matériaux, Procédés et Environnement, 15-16 mai 2012, Université M'Hamed Bougara, Boumerdès.
- H. Boukhatem, H. Khalaf, L. Djouadi, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Etude de l'activité photocatalytique d'un nano-composite à base de la Montmorillonite et de sulfure de cadmium », poster, 5^{ème} journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux, 15 juin 2011, université Saad Dahlab, Blida.

2.2. Communication internationales

- H. Boukhatem, L. Djouadi, H. Khalaf, R.M. Navarro Yerga, F. Vaquero Ganzalez, « Heterogeneous photocatalytic degradation of methylene blue by montmorillonite/Cu_xCd_{1-x}S Nanomaterials », Orale, 17th International Conference on Nanomaterials Science and Engineering (ICNSE), 29-30 Juillet 2015, Istanbul, Turquie.
- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Abdelaziz, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Photocatalytic treatment of aqueous medium of cationic dye by montmorillonite/CdS catalysts », Poster, 2nd International conference on water and energy, December 16-17, 2013, University Hassiba Ben Bouali of Chlef.
- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Purification des milieu aqueux par photocatalyse hétérogène en utilisant des catalyseurs Montmorillonite/CdS », Poster, 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, K. Moussaoui, H. Khalaf, « Traitement des solutions aqueuses des polluants chimiques par photocatalyse hétérogène », Orale, 8^{èmes} journées internationales de chimie, 12-13 décembre 2012, Université Canstantine 1.
- H. Boukhatem, L. Djouadi, N. Abdelaziz, H. Khalaf, « Heterogeneous photocatalysis of cationic dyes by CdS-pilliard 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.
- H. Boukhatem, H. Khalaf, L. Djouadi, N. Abdelaziz, N. Khalfaoui, « Synthesis and application of montmorillonite/CdS catalysts in photocatalysis of methylene blue », Poster, 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, « Photocatalyse du rhodamine 6G par irradiation proche UV/Visible en présence de nanomatériaux montmorillonite/CdS », Orale, 2nd international symposium of chemistry on the Organic Materials and Renewale Energies, 28-29 mai 2012, Université de Tbessa.
- 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 », Orale, X^{ème} Symposium International « Environnement, catalyse et Génie des procédés », 24-25 avril 2012, Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fès (Maroc).