

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des Procédés

**PREPARATION ET APPLICATION DES NANOCOMPOSITES**

**A BASE DE LA MONTMORILLONITE ET DU SULFURE DE**

**CADMIUM DANS LA PHOTODEGRADATION DE DEUX**

**COLORANTS : BLEU DE METHYLENE ET RHODAMINE 6G**

Par

**Houria BOUKHATEM**

Devant le jury composé de :

M. KHODJA	Maître de conférences A, U.S.D., Blida	Président
M. ANNOUN	Maître de conférences A, U.Y.F., Médéa	Examineur
Z. CHEMAT	Maître de conférences B, U.S.D., Blida	Examinatrice
B. DAMARDJI	Maitre-assistant A, U.S.D., Blida	Examineur
H. KHALAF	Professeur, U.S.D., Blida	Rapporteur

Blida, Novembre 2010.

## **RESUME**

Des nanocomposites de montmorillonite et de sulfure de cadmium ont été préparés par la méthode hydrothermale. Les nanocomposites obtenus ont été caractérisés par : IRTF, DRX, FX et MEB. La photoactivité des nanocomposites montmorillonite /CdS pour la photodégradation des colorants : rhodamine 6G et bleu de méthylène est nettement améliorée par rapport à celles de la montmorillonite sodique et de CdS pur. Certains paramètres influençant la vitesse de photodégradation tels que : la concentration en catalyseur, la concentration en polluant et le pH de la solution ont été étudiés. L'application du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) aux résultats des tests photocatalytiques montre que la vitesse de la réaction obéit au modèle cinétique du premier ordre.

## **ABSTRACT**

Nanocomposites of montmorillonite and cadmium sulfide were prepared through hydrothermal method. The obtained nanocomposites were characterized by: FTIR, XRD, XRF and SEM. The photoactivity of the CdS / montmorillonite nanocomposites for the photodegradation of dyes: rhodamine 6G and methylene bleu is improved significantly compared to that of montmorillonite and pure CdS. The parameters affecting the photodegradation yield such as: catalyst concentration, pollutant concentration and pH solution have been studied. The application of Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model on the results of photocatalytic tests showed that the reaction rate obeys this pseudo first-order kinetics model.

## ملخص

تم تحضير مركبات نانومترية من المونتموريونيت و كبريت الكادميوم بالطريقة الهيدروحرارية. تمت دراسة خصائص المركبات النانومترية المحضرة بالأشعة تحت الحمراء, انحراف الأشعة السينية, توهج الأشعة السينية و الميكروسكوب الإلكتروني للمسح . من خلال نتائج اختبارات الفعالية الضوئية للمركبات النانومترية مونتموريونيت / كبريت الكادميوم في تفكيك الملونين :رودمين 6G وازرق الميثيلان ,يلاحظ تحسن فعاليتها بالمقارنة مع مونتموريونيت الصوديوم و كبريت الكادميوم النقي. تمت دراسة بعض العوامل المؤثرة على سرعة التفكك الضوئي مثل : تركيز المحفز , تركيز الملوث والأس الهيدروجيني للمحلول. الدراسة الرياضية لنتائج فحوص التحفيز الضوئي أجريت بتطبيق النموذج الحركي للنغيمير – إنشلوود [ل - إ].

## REMERCIEMENTS

Voici venu le moment de remercier toutes les personnes qui de près ou de loin ont joué un rôle ou participé à l'idée de ce mémoire, à son déroulement et à son aboutissement.

La présente étude a été réalisée à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA au sein du Laboratoire de Génie Chimique, au niveau du Département de Chimie Industrielle.

Je remercie sincèrement Monsieur H.KHALAF, professeur à l'université SAAD DAHLAB, qui m'a fait l'honneur d'être rapporteur du présent manuscrit, ses remarques pertinentes m'ont été très précieuses.

Je remercie tout particulièrement Monsieur M. KHODJA, Maître de conférences A à l'université SAAD DAHLAB de m'avoir fait l'honneur de présider le jury.

J'exprime aussi ma reconnaissance à Madame Z. CHEMAT, Maître de conférences B à l'université SAAD DAHLAB, à Monsieur M. ANNOUN, Maître de conférences A, à l'université YAHIA FARES de Médéa et à Monsieur B. DAMARDJI, Maitre-assistant A à l'université SAAD DAHLAB, pour leur participation au jury de mémoire.

J'associe à ces remerciements toutes les personnes qui, directement ou indirectement, ont contribué à la réalisation de ce travail et plus particulièrement mon amie Lila DJOUADI.

Enfin, une grande part de mes remerciements va à mes parents, mes frères et mes sœurs pour leur soutien précieux au cours de mon travail.

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semiconductrice sous illumination.	26
Figure 2.2	Position du niveau de Fermi dans un semiconducteur (a) intrinsèque et (b) de type "n".	27
Figure 2.3	configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles.	31
Figure 2.4	Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semiconducteur.	32
Figure 3.1	Représentation des tétraèdres et des octaèdres.	37
Figure 3.2	Représentation schématique de l'assemblage des phyllosilicates (a) TO ou 1/1 ; et (b) TOT ou 2/1.	37
Figure 3.3	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite.	43
Figure 4.1	Schéma du photoréacteur.	53
Figure 5.1	Spectres IRTF de : (a) montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25) et (e) montm-Na.	59
Figure 5.2	Diffractogramme DRX de : (a) montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et CdS pur.	62
Figure 5.3	Micrographes MEB de : (a) montm-Na et (b) montm-CdS(1,00).	65
Figure 5.4	Variation de la distance basale, $D_{d_{001}}$ , en fonction de la quantité de précurseur complexe.	67

Figure 5.5	Taux de photolyse des colorants R6G et BM en fonction du temps.	69
Figure 5.6	Taux d'adsorption des colorants BM et R6G en fonction du temps :(A)BM ,(B)R6G , (a)montm-CdS (1,00) , (b) montm-CdS (0,75) , (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur.	71
Figure 5.7	Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps :(A)BM ,(B)R6G , (a)montm-CdS (1,00) , (b) montm-CdS (0,75) ,(c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur.	73
Figure 5.8	Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps à différentes concentrations en catalyseur montm-CdS(1,00) :(A)BM ,(B)R6G , (a) 1,0 g.L <sup>-1</sup> ,(b) 0,6 g.L <sup>-1</sup> et (c) 0,2 g.L <sup>-1</sup> .	77
Figure 5.9	Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps à différentes concentrations en colorants :(A) BM, (B)R6G , (a) 20 mg.L <sup>-1</sup> ,(b) 30 mg.L <sup>-1</sup> , (c) 40 mg.L <sup>-1</sup> et (d) 50 mg.L <sup>-1</sup> .	79
Figure 5.10	Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps à différents pH :(A) BM, (B) R6G, (a) pH= 3, (b) pH de solution et (c) pH=9.	81
Figure 5.11	Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G par montm-Na, CdS pur et les composites montm-CdS :(A) BM, (B) R6G, (a)montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur.	84
Figure 5.12	Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G à différentes concentrations en catalyseur montm-CdS (1,00) :(A) BM, (B) R6G, (a) 1,0 g.L <sup>-1</sup> , (b) 0,6 g.L <sup>-1</sup> et (c) 0,2 g.L <sup>-1</sup> .	85
Figure 5.13	Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G à différentes concentrations en colorants :(A) BM, (B) R6G, (a) 20 mg.L <sup>-1</sup> , (b) 30 mg.L <sup>-1</sup> , (c)40 mg.L <sup>-1</sup> et (d) 50 mg.L <sup>-1</sup> .	86

Figure 5.14	Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G à différents pH :(A) BM, (B) R6G, (a) pH= 3, (b) pH de solution et (c) pH=9.	87
Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.	18
Tableau 3.1	Classification des phyllosilicates.	39
Tableau 4.1	Caractéristiques de bleu de méthylène et rhodamine 6G.	54
Tableau 5.1	Changement de $Dd_{001}$ en fonction de la quantité du complexe.	61
Tableau 5.2	Analyse chimique (en % massique) de la montmorillonite et les catalyseurs.	63
Tableau 5.3	Taux d'adsorption du BM et R6G sur les différents catalyseurs, montm-Na et CdS pur.	70
Tableau 5.4	Taux de dégradation du BM et R6G par les différents catalyseurs, montm-Na et CdS pur.	72
Tableau 5.5	Effet de la concentration en catalyseur sur le taux de dégradation du BM et R6G.	75
Tableau 5.6	Effet de la concentration en polluant sur le taux de dégradation du BM et R6G.	78
Tableau 5.7	Effet du pH sur le taux de dégradation du BM et R6G.	80
Tableau 5.8	Constantes de vitesse de dégradation de BM et R6G par montm-Na, CdS pur et composites montm-CdS.	82
Tableau 5.9	Constantes de vitesse de dégradation de BM et R6G à différents paramètres opérationnels.	83

## TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	10
1. POLLUTION DES EAUX ET COLORANTS TEXTILES.....	13
1.1. Introduction.....	13
1.2. Généralités sur la pollution.....	14
1.3. Colorants textiles.....	17
1.4. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile.....	19
1.5. Réutilisation de l'eau dans l'industrie.....	20
1.6. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	21
2. PHOTOCATALYSE.....	23
2.1. Introduction.....	23
2.2. Définitions.....	24
2.3. Principe.....	25
2.4. Facteurs influençant la photocatalyse.....	26
2.5. Applications de la photocatalyse.....	28
2.6. Modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H).....	28
2.7. Rappels sur les matériaux semiconducteurs.....	30
2.8. Photocatalyseur CdS.....	33
3. ARGILES.....	34
3.1. Introduction.....	34
3.2. Origine de la bentonite.....	34
3.3. Structure des argiles.....	35
3.4. Classification des argiles.....	38

3.5. Propriétés des minéraux argileux.....	38
3.6. Intérêt des argiles.....	41
3.7. Montmorillonite.....	42
3.8. Modification de surface des minéraux argileux.....	43
4. MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES.....	45
4.1. Introduction.....	45
4.2. Présentation des produits et appareils.....	45
4.3. Préparation des photocatalyseurs.....	46
4.4. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs.....	48
4.5. Méthode d'analyse des solutions.....	50
4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	52
4.7. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	57
5. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	58
5.1. Introduction.....	58
5.2. Caractérisation des photocatalyseurs.....	58
5.3. Formation des nanocomposites.....	66
5.4. Tests photocatalytiques.....	68
5.5. Cinétique de dégradation photocatalytique.....	82
CONCLUSION.....	88
APPENDICE	
A Liste des symboles et des abréviations.....	90
B Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et rhodamine 6G.....	92
REFERENCES.....	93

## INTRODUCTION

L'industrie textile rejette de grande quantité des colorants des eaux usées qui sont toxiques et non biodégradables dans la plupart des cas. Outre les problèmes d'esthétique créés lorsque les effluents colorés atteignent les eaux de ruissellement naturels, les colorants absorbent fortement la lumière du soleil, imminente l'activité photosynthétique des plantes aquatiques et menace sérieusement tout l'écosystème [1].

Les effluents des industries de la teinture et du finissage de textile contiennent des niveaux élevés de contaminants environnementaux, de couleur forte, de solides en suspension, de tensioactifs, de certains métaux lourds et ont un pH, une température et une demande chimique en oxygène (DCO) instables. Les effluents textiles sont confrontés à des réglementations gouvernementale et standard dures. Par conséquent, les eaux usées du textile doivent être traitées avant d'être éliminées. Structurellement, les teintures sont à double liaison comme  $-C=C-$  et  $-N=N-$ , hétérocycliques et qui absorbent la lumière dans le visible. La double liaison et structure hétérocyclique appartiennent au groupe chromophérique, qui comprend les alcènes, les aromatiques et composés hétérocycliques, aldéhydes, cétones, et composés nitrés. La réduction du groupe chromophérique modifie la région du visible à la région d'UV ou d'infrarouge, donc une réduction de la couleur peut être atteinte [2].

La décoloration des effluents de teintures a toujours été un sujet attrayant et stimulant. Les chercheurs du monde entier ont élaboré des études approfondies par des techniques physico-chimiques et biologiques visant à trouver un processus rentable. Toutefois des techniques physico-chimiques classiques telles que l'adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, osmose inverse, la coagulation par des agents chimiques, et l'échange d'ions sur les résines synthétiques ne peuvent transférer les composés organiques d'une phase à l'autre. D'autre part, en raison du grand nombre de composés aromatiques présents

dans les molécules de colorant et la stabilité de colorants modernes, traitement biologique traditionnel par boues activées est inefficace pour la décoloration et la dégradation[1].

Ces dernières années, la photocatalyse hétérogène a été prouvée d'être une technique d'oxydation avancée effective pour la décoloration complète des composés organiques dangereux et réfractaires, en raison du potentiel d'oxydation élevé du radical libre hydroxyle actif  $\text{OH}^\circ$  qui est produit à partir de catalyseur semiconducteur irradié. Parmi les différents semiconducteurs catalyseurs utilisés, le CdS a suscité un intérêt intense en raison de ses propriétés photochimiques et photophysiques. Le sulfure de cadmium (CdS) est une sorte de semiconducteur avec une étroite bande de gap de 2,5 eV, et ses électrons de valence peuvent être facilement évoqués à la bande de conduction sous irradiation de la lumière visible [1].

De nombreuses recherches ont porté sur les argiles à piliers dans les dernières décennies. Les argiles naturelles à piliers de CdS, en particulier la montmorillonite, ont également présenté des applications prometteuses comme photocatalyseurs pour la dégradation des contaminants [3].

Pour cette étude, nous avons choisi le CdS comme exemple de sulfure pour la synthèse des composites préparée de la montmorillonite, et nous avons appliqué le processus hydrothermale pour la synthèse des composites CdS/ montmorillonite dans lequel une quantité relativement plus grande de CdS existe dans les formes de piliers et nanoparticules. Ce processus est une méthode plus efficace, plus simple et plus sûre pour la préparation des catalyseurs CdS / montmorillonite [3].

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

Une partie théorique dans laquelle, nous avons donné une synthèse bibliographique qui ressemble des données sur la pollution des eaux et colorants textiles, la photocatalyse et les argiles.

Une partie expérimentale, comprend :

1/Un chapitre présente les appareils et produits utilisés, protocole de synthèse et méthodes de caractérisation des catalyseurs ainsi les tests de dégradation photocatalytique des colorants : bleu de méthylène (BM) et rhodamine 6G (R6G).

2/Un chapitre présente les discussions et interprétations de différents résultats concernant la caractérisation des catalyseurs et les tests photocatalytiques.

## **CHAPITRE 1**

### **POLLUTION DES EAUX ET COLORANTS TEXTILES**

#### 1.1. Introduction

L'histoire du développement industriel s'est construite en partenariat avec l'eau. L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques : elle peut devenir solvant, fluide thermique ou tout simplement liquide facile à manipuler. C'est ce qui explique pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles [4].

Le secteur de l'eau demeure caractérisé par l'acuité de certains problèmes notamment la dégradation qualitative et quantitative des ressources en eau, auxquels s'ajoutent ceux causés par les conditions climatiques et la prolifération des foyers de pollution . L'eau devient ainsi un vecteur de pollution [5].

La pollution de l'eau qui affecte les rivières, les mers, les nappes phréatiques et les lacs, est le résultat du rejet des eaux usées sans traitement ou un niveau de traitement insuffisant : Cela provoque une dégradation de l'écosystème. Le problème est encore plus grave dans le cas des effluents industriels qui présentent un caractère toxique. L'effluent désigne les eaux (généralement altérées de pollution organique, chimique, thermique...) sortant de chez un usager ou un groupe d'usagers [6].

L'industrie textile consomme de grandes quantités d'eau et produit des rejets liquides ayant une charge élevée en polluants de divers types. Les rejets des usines de teinture dans cette industrie sont classés parmi les sources de pollution les plus dangereuses. Les effluents peuvent présenter des caractéristiques variables en ce qui concerne leurs volumes et leurs concentrations en polluants [5].

## 1.2. Généralités sur la pollution

### 1.2.1. Définitions

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et les conséquences de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il ya des causes naturelles (les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc.)[5].

La pollution peut être définie comme une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau, et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités récréatives du milieu ou encore en enlaidissant la nature [5].

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques [5].

La pollution des eaux est définie par l'organisation mondiale de la santé (OMS) comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques , ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue , soit de la santé, de la sécurité et du bien-être publique, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique »[7].

### 1.2.2. Classification

#### 1.2.2.1. Type de polluant

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

➤ Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau par des usines) et la pollution atomique (retombées de radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires) [5].

➤ Pollution chimique

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables [5].

➤ Pollution biologique

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc.) [5].

#### 1.2.2.2 Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories: Pollution urbaine, domestique, agricole et pollution industrielle [5].

➤ Pollution domestique

Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.) [5].

➤ Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises. Le flot déversé est très variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. Le «tout à l'égout» est une expression significative, elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs, les déversements hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques [5].

➤ Pollution agricole

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment des nitrates [5].

➤ Pollution industrielle

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

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

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

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

-L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes

- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations
- L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution [5].

### 1.3. Colorants textiles

#### 1.3.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le Tableau 1.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes [8].

Les chromophores sont des groupes aromatiques (système  $\pi$ ), conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non-liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [8].

De manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc). Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$  augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même lorsqu'un groupe auxochromes donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [8].

Tableau 1.1: Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [8].

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

### 1.3.2. Définition des colorants

Les colorants sont des composés organiques, capables d'absorber certaines radiations lumineuses et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires. Cette propriété résulte de l'introduction dans leurs molécules, certains groupes d'atomes dénommés chromophores ; les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes. Ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tinctoriales que par association à d'autres groupes d'atomes, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes. La multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que leur association selon la nature des fibres à teindre [7].

### 1.3.3. Nomenclature

Les colorants synthétiques furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (amarante, fuchsine, garance, etc.), puis des noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Les colorants furent ensuite désignés selon leur constitution chimique (Bleu de méthylène, Violet de méthyle, Vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application. Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code le caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple : B = bleuâtre, R = rougeâtre, Y ou G ou J = jaunâtre) [9].

### 1.4. Problèmes environnementaux issus de l'industrie textile

L'industrie textile est l'un des pollueurs majeur du secteur industriel, leurs eaux usées sont caractérisées par leur couleur intense, grandes quantités de surfactants, éléments dissous, pH élevé et possibilité de contenir des métaux lourds (Cu, Cr, Ni).

Les colorants modernes entrants dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 30% de la quantité de colorants utilisés est rejetée dans les eaux usées qui se trouvent chargées de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des microorganismes à les assimiler [7].

L'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain [7].

La couleur d'une eau est due à la présence de composés (colorants) variés d'origine minérale ou organique. La couleur est due à l'existence de bandes d'absorption dans le visible créées par la présence dans une même molécule de plusieurs liaisons insaturées (éthylénique, benzénique, carbonyle) ou de plusieurs groupes dits chromophores (groupements azoïques, nitrés, nitrites, sulfoxyde). Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est essentiellement visuelle [10].

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce

qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

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

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang [7].

Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma) [7].

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leur charge chimique. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements.

Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau. En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvres et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés [11].

### 1.5. Réutilisation de l'eau dans l'industrie

La demande en eau au niveau de l'industrie est importante mais ne nécessite pas toujours une qualité de type eau potable. Pour les usages en lavage ou en transport de produits bruts, une qualité type eau épurée est souvent suffisante. Pour les usages en refroidissement, des propriétés non entartrantes sont essentiellement requises. La réutilisation en eau de procédé nécessite des caractéristiques précises de l'eau recyclée, caractéristiques propres à chaque procédé mais qui souvent se rapprocheront d'une eau potable. Elles s'obtiendront par un affinage plus poussé portant sur la réduction des pollutions résiduelles conventionnelles, sur la salinité ou sur la couleur. Une désinfection

complémentaire est nécessaire pour la protection du personnel et du réseau de distribution [10].

## 1.6. Nécessité de traiter les effluents textiles

### 1.6.1. Les dangers évidents

- Eutrophisation: Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- Sous-oxygénation: Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène.

- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques [6].

### 1.6.2. Les dangers à long terme

- La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

- Bioaccumulation: Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est

absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

- Cancer: Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation: amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes.

- Sous produits de chloration: Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les sous produits de chloration sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [8,12].

## **CHAPITRE 2**

### **PHOTOCATALYSE**

#### 2.1. Introduction

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ : ce sont les procédés d'oxydations avancées (POAs) [13].

Les nombreux procédés d'oxydations avancées ont en commun beaucoup de similitudes du fait de la participation des radicaux hydroxyles dans la plupart des mécanismes [14].

La photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée (POA) qui peut être réalisé à pressions et températures ambiantes sans ajout d'oxydants chimiques [15].

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ( $\lambda < 400$  nm) afin d'induire des réactions d'oxydoréduction [13].

Cette technique de dépollution sort des laboratoires et fait son entrée dans plusieurs secteurs d'activité industrielle. Ses avantages principaux sont : le faible coût, la facilité d'initiation et d'arrêt de la réaction, la faible consommation en énergie, la variété de polluants dégradables et la forte efficacité de minéralisation des polluants. En revanche, son application reste encore limitée à des débits et des concentrations d'effluents faibles [16].

En termes d'ingénierie la photocatalyse consiste à faire circuler dans un réacteur contenant un catalyseur l'effluent chargé en polluant. Le réacteur est soumis à un

rayonnement d'ultraviolet, gamme de longueur d'onde de contenu énergétique suffisant pour assurer via le catalyseur la production de radicaux libre  $\text{OH}^\circ$  au pouvoir fortement oxydant [17].

## 2.2. Définitions

### 2.2.1. Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable [18].

### 2.2.2. Catalyseur

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformée de manière définitive. Elle est transformée de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénérée. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée et donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse [18].

### 2.2.3. Catalyse hétérogène

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène [18].

La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photoréactions à la surface du catalyseur :

- a) si le processus de photoexcitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photoréaction catalysée.
- b) si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semiconducteur photocatalyseur ou à un semiconducteur photosensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière. Pour cela le procédé de purification est appelé photocatalyse et le matériau photocatalyseur [16].

### 2.3. Principe

Lorsqu'un semiconducteur illuminé absorbe une lumière de longueur d'onde supérieure ou égale à l'énergie de sa bande interdite, un électron( $e^-$ ) est éjecté de la bande de valence  $B_v$  vers la bande de conduction  $B_c$  en générant simultanément un trou ( $t^+$ ) dans la  $B_v$  (Figure 2.1).

Les  $e_{bc}^-$  et les  $t_{bv}^+$  peuvent se recombiner soit à la surface, soit au sein du semiconducteur en quelques nanosecondes. L'énergie ainsi perdue est dissipée sous forme de chaleur (effet radiatif). Dans le cas contraire, les  $e_{bc}^-$  et les  $t_{bv}^+$  migrent vers la surface pour réagir avec un accepteur (A) ou un donneur (D) d'électron adsorbé ou proche de la surface. Les réactions redox anodiques et cathodiques se produisent simultanément sur la même particule. Le niveau d'énergie le plus bas de la  $B_c$  est le potentiel de réduction des photoélectrons et le niveau le plus haut de la  $B_v$  représente la capacité oxydative des phototrous. Chaque valeur de potentiel reflète la capacité du système à induire des réactions de réduction et d'oxydation [19].

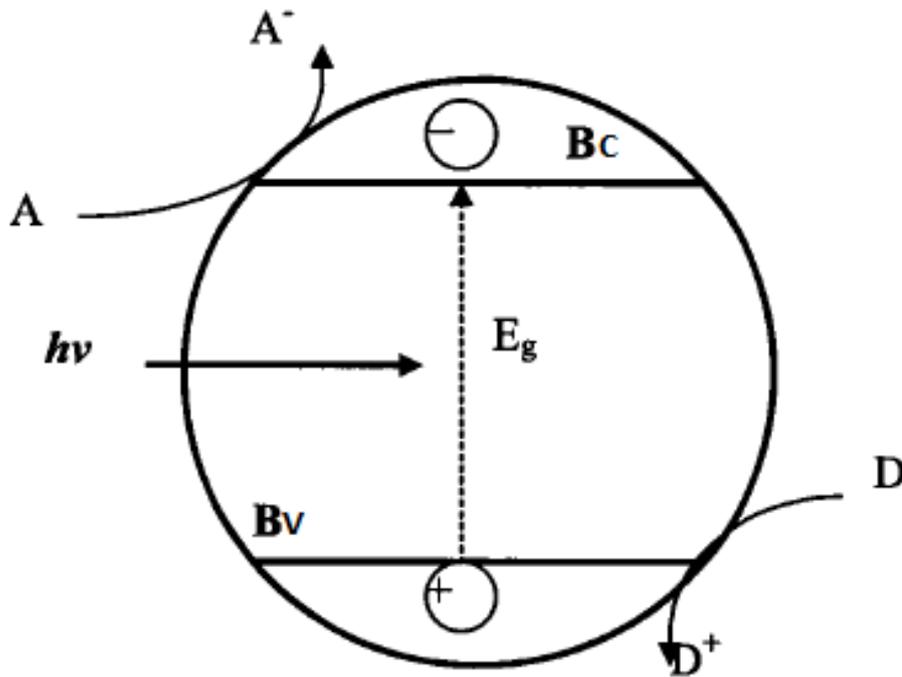


Figure 2.1 : Diagramme simplifié d'un processus photocatalytique hétérogène d'une particule semiconductrice sous illumination [19].

## 2.4. Facteurs influençant la photocatalyse

### 2.4.1. Considérations thermodynamiques

Lorsque la surface d'un semiconducteur est exposée à un couple oxydo-réducteur, un transfert électronique interfacial se produit afin d'équilibrer la paire oxydo-réductrice avec le niveau de Fermi du semiconducteur. Dans un semiconducteur intrinsèque, le niveau de Fermi se trouve pratiquement au milieu de la bande interdite (Figure 2.2 a). S'il y a des impuretés donneuses d'électrons dans le semiconducteur, la probabilité de trouver des  $e^-$  dans la bande de conduction est plus grande que pour le matériau intrinsèque, ce qui implique une augmentation de l'énergie électronique moyenne du matériau et un déplacement du niveau de Fermi vers la bande de conduction Figure 2.2 b).

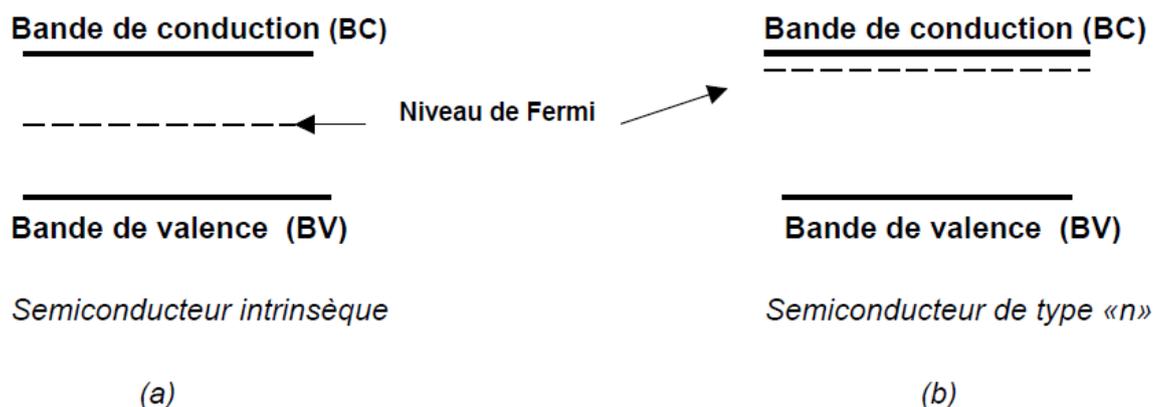


Figure 2.2: Position du niveau de Fermi dans un semiconducteur (a) intrinsèque et (b) de type "n" [20].

L'équilibre entre le semiconducteur et le couple oxydo-réducteur, implique le déplacement du niveau de Fermi au sein de matériau tandis que les bandes de valence et de conduction restent fixes.

Les propriétés électroniques du semiconducteur peuvent être influencées non seulement par la forme cristallographique, mais par la taille des cristallites: Le seuil de la bande d'absorption est déplacé vers les longueurs d'onde plus courtes pour les plus petites particules [20].

#### 2.4.2. Effets relatifs à la surface

En photocatalyse, plusieurs étapes sont nécessaires pour permettre le déroulement des réactions hétérogènes sur la surface du solide : (i) le transfert et la diffusion des réactifs vers la surface, (ii) l'adsorption de ceux-ci, (iii) la réaction en phase adsorbée, (iv) la désorption des produits et (v) la migration des produits hors de la zone interfaciale. En conséquence, les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydo-réduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction seront des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques.

L'hydroxylation de la surface des oxydes lorsqu'ils sont exposés à une solution aqueuse est importante. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire, sur la surface du semiconducteur. Les groupes hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène.

Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction du liquide. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques vers la surface du photocatalyseur. Bien que les radicaux  $\text{OH}^\circ$  soient formés sur la surface, ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au niveau des premières couches d'eau adsorbées [20].

### 2.5. Applications de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux [20], et l'obtention de matériaux autonettoyants : cette application concerne principalement le verre, les ciments et les peintures. Dans cette optique, de plus en plus de travaux abordent le développement de plastiques autonettoyants destinés à être utilisés à l'extérieur (utilisation de la lumière solaire) [21].

La dépollution est sans doute le domaine dans lequel le plus de recherches sont actuellement engagées. En effet, à part les méthodes de piégeage (sur charbon actif par exemple) ou de destruction thermique, il n'y a guère d'alternatives convaincantes à la photocatalyse, dans certains domaines de concentrations et de débits, pour traiter la pollution et les odeurs du monde moderne. Plus de mille composés ont déjà fait l'objet d'étude de dépollution par voie photocatalytique. Que se soient des surfaces, de l'air ou de l'eau [21].

En plus, de nombreuses études ont montré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telle que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, les tensioactifs et divers composés aromatiques [22].

### 2.6. 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  $\text{OH}^\circ$ ) 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. Il fut employé la première fois pour décrire des réactions liquide-solide au début des années 80. 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 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  $\theta$ .

$$v = -\frac{dC}{dt} = k \cdot \theta = k \cdot \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (1)$$

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  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2)$$

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

$$v_{LH} = \frac{k \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3)$$

L'équation (3) 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  $\frac{1}{k.K}$ . Il faut remarquer que les hypothèses d'existence du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont très restrictives. En pratique, il est parfois difficile de toutes les vérifier. Le modèle L-H 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 [18].

### 2.7. Rappels sur les matériaux semiconducteurs

Un semiconducteur est un composé intermédiaire entre les isolants et les métaux. Sa résistivité est comprise entre  $10^{-3}$  et  $10^5 \Omega.cm$  [19]. Ils se situent donc entre les bons conducteurs ( $10^{-6} \Omega.cm$ ) et les isolants ( $10^{14}$  à  $10^{22} \Omega.cm$ ) [18]. Il est caractérisé par une bande de valence  $B_v$  remplie et une bande de conduction  $B_c$  vide séparées par une bande interdite  $E_g$  [19].

Un matériau conducteur possède soit des bandes de valence et de conduction situés sur des niveaux énergétiques se chevauchant (Figure 2.3, gauche) soit des électrons libres se trouvant en permanence sur sa bande de conduction (Figure 2.3, droite). C'est le cas des métaux, bons conducteurs électriques [18].

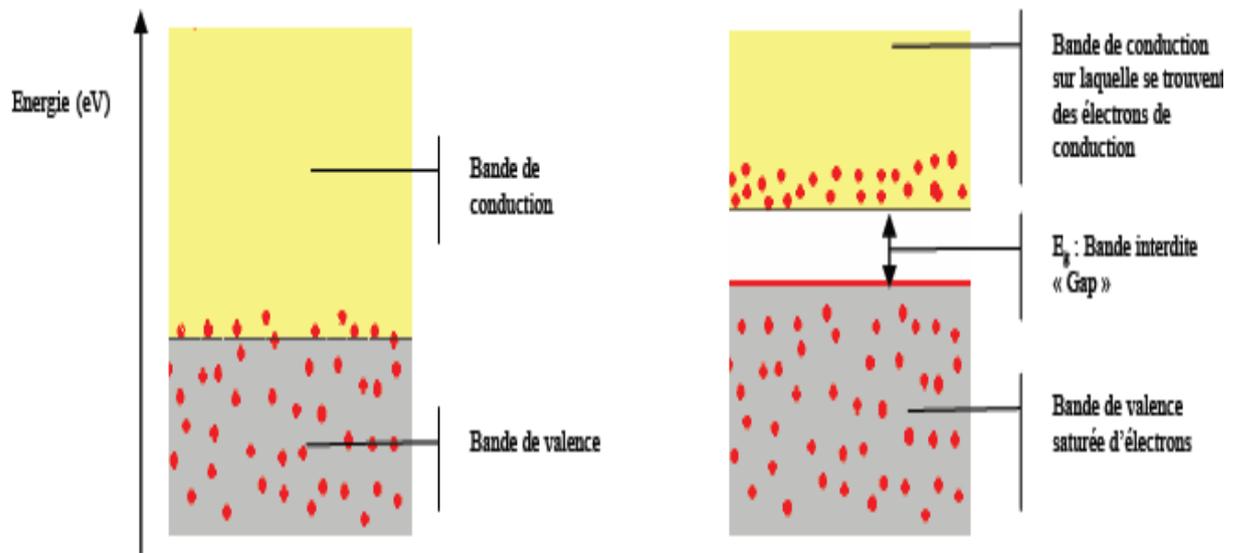


Figure 2.3: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur : deux cas possibles [18].

Dans un cristal non métallique, le phénomène d'interférence entre l'onde d'un électron (liée à la longueur d'onde et au mouvement de l'électron dans une bande d'énergie) et le champ électrique du réseau cristallin induit la formation des bandes d'énergie interdites inaccessibles aux électrons, aussi appelé « Gap ».

Isolants et semiconducteurs possèdent une bande de valence totalement pleine (saturée) d'électrons et une bande de conduction totalement vide (Figure 2.4). Dans le cas d'un isolant, le gap énergétique (bande interdite) entre les deux est tel (plusieurs eV) qu'en conditions « normales », ni un champ électrique, ni la température ne peuvent faire passer un électron de la bande de valence à la bande de conduction. Il existe cependant une tension de claquage (de valeur très élevée), qui pourra forcer le matériau à conduire les électrons si elle est appliquée [18].

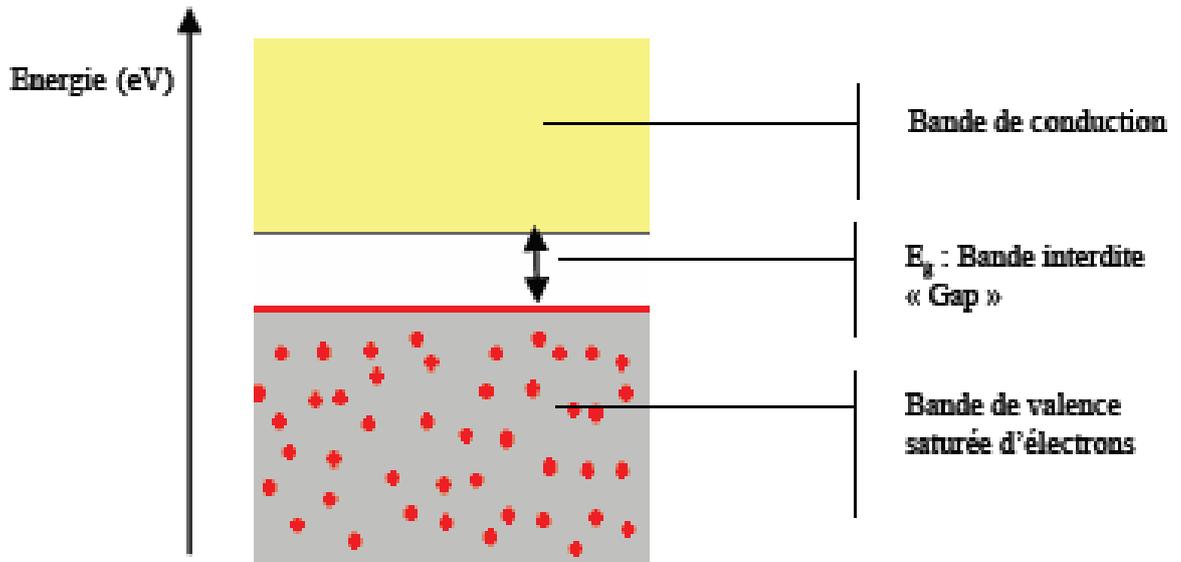


Figure 2.4: Bandes électroniques d'un matériau isolant ou semiconducteur [18].

Un semiconducteur possède, comme les isolants, une bande d'énergie interdite entre sa bande de conduction et de valence. Cependant, sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « Gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou. Si, au cours de son déplacement, l'électron de conduction ainsi formé reprend sa place originale dans la bande de valence, on parle de recombinaison directe électron/trou. C'est la largeur de la bande énergétique interdite entre la bande de valence et de conduction qui va déterminer quelle longueur d'onde d'un rayonnement lumineux (donc quelle énergie lumineuse) le semiconducteur pourra absorber : il faut avoir  $h\nu \geq E_g$ , ce qui implique que la longueur d'onde  $\lambda$  doit satisfaire la relation  $\lambda \geq h \cdot c / E_g$  ( $h$  étant la constante de Planck). Il faut noter que la résistivité d'un conducteur croît avec la température. Dans le cas d'un semiconducteur, la résistivité du matériau augmente lorsque la température diminue, jusqu'à devenir très importante lorsque l'on approche du zéro absolu. Si l'on atteignait le zéro absolu, un cristal pur, parfait, de n'importe quel semiconducteur serait isolant. Les propriétés caractéristiques des semiconducteurs sont liées à l'agitation thermique, aux impuretés et aux imperfections du réseau cristallin [18].

## 2.8. Photocatalyseur CdS

La photochimie des nanoparticules semiconductrices a été l'un des domaines de recherche les plus rapidement croissante en chimie physique. Parmi ces matériaux, CdS est généralement considéré comme l'un des photocatalyseurs efficace et a la capacité de détoxifier l'eau à partir d'un certain nombre de polluants organiques [23].

Le sulfure de cadmium (CdS) est un semiconducteur de type n avec une étroite bande de gap de 2,5 eV, et ses électrons de valence peuvent être facilement évoqués à la bande de conduction sous irradiation de la lumière visible [1]. Il possède des propriétés utiles optiques, électriques et électrooptiques [24]. Le CdS est particulièrement intéressant pour son activité photocatalytique sous irradiation de la lumière visible, dotant le matériel avec la possibilité d'utiliser l'énergie solaire comme source d'irradiation extrêmement économique et efficace, pour ses applications photocatalytiques [25].

Le sulfure de cadmium a prouvé des applications comme photocatalyseur, matériau optique non linéaire, dans les cellules solaires et dans les dispositifs d'affichage. Ces dernières années, ont montré que les nanoparticules, à savoir les points quantiques de sulfure de cadmium et d'autres semiconducteurs II et VI, peuvent être des candidats potentiels aux applications d'électronique et d'optoélectroniques ; c'est-à-dire les nanoparticules pourraient conduire aux points quantiques lasers et les transistors électroniques simples [26].

Dans leurs travaux, Khanna et al [26] et Di et al [23] ont été intéressés à la synthèse du CdS par méthode solvothermale en utilisant le N, N'-diméthylformamide (DMF) et l'éthylène diamine comme solvant, respectivement.

Dans d'autres travaux, Ru et al [1] et zhu et al [27] ont utilisé le chitosan comme matériau de recouvrement pour synthétiser des nanoparticules de CdS, et leur activité photocatalytique est examinée à travers la décoloration de C.I Red 66 (AR66) et rouge Congo, respectivement, sous irradiations de lumière visible.

Pour leur part, Robert [28], Wu et al [29] et Tristão et al [30] ont utilisé le CdS pour la photosensibilisation de TiO<sub>2</sub>, ces systèmes couplés de TiO<sub>2</sub>/CdS sont utilisés pour la dégradation de certains colorants.

## **CHAPITRE 3**

### **ARGILES**

#### 3.1. Introduction

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à  $2 \mu\text{m}$ . Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile, matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique : ce sont des phases associées. Les phyllosilicates présentent une particularité originale : leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace [31].

Les minéraux argileux sont bien connus comme matériaux inorganiques multicouches qui offrent des espaces quasi bidimensionnels, qui, en raison de leurs dimensions bien définies, devraient être intéressants du point de vue environnements pour des réactions chimiques [32].

Les argiles ont été utilisées depuis le début de la civilisation, et ils gardent encore leur position parmi les plus importantes matières premières industrielles [33].

#### 3.2. Origine de la bentonite

L'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle

contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France) [34].

Les minéraux argileux proviennent de l'érosion de roches silicatées en particulier de la désagrégation des minéraux composants du granite : mica et feldspath. Les minéraux argileux les plus communs : la kaolinite, l'halloysite, la montmorillonite, l'illite et la vermiculite sont de très fines particules, elles peuvent soit resté sur place (argiles résiduelles, ex : argiles à silex, argiles de décalcification) soit être transportés sur de longues distances par les cours d'eau jusqu'au fond de la mer (ex : argiles des fonds océaniques) [35].

En fonction des roches mères (granite, gneiss ou schistes) et du climat, les minéraux argileux résultant sont différents. En climat froid, l'altération est faible, les minéraux argileux sont identiques ou peu différents des minéraux de la roche (illite et chlorite), ils sont hérités de la roche d'origine. En climat chaud et humide, l'hydrolyse est poussée, la kaolinite se forme en milieu drainé, les smectites en milieu confiné. En climat tempéré, humide, l'altération est modérée, il apparaît des interstratifiés, des illites et des chlorites dégradés, de la vermiculite [35].

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'oranie (ouest algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara) dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et de celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [34].

### 3.3. Structure des argiles

Les argiles sont constituées de minéraux dont les particules sont essentiellement des phyllosilicates. L'élément de base constituant la structure des phyllosilicates est un feuillet bidimensionnel silicaté qui résulte de l'empilement de couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) d'oxygènes.

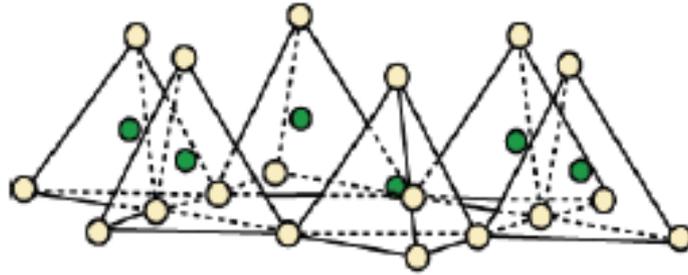
Le plan de tétraèdres, noté T, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome noté Z (Figure 3.1). Chaque groupement  $ZO_4$  partage trois de ses atomes d'oxygènes avec les trois tétraèdres adjacents formant ainsi un réseau plan hexagonal. Les sommets et les bases des tétraèdres sont dans les mêmes plans. Chaque oxygène de la base est lié à deux atomes de silicium par une liaison covalente.

Le plan d'octaèdres, noté O, est formé par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles autour de chaque atome noté M (Figure 3.1). Ces octaèdres forment un réseau hexagonal répété infiniment dans le plan du feuillet. L'association des couches tétraédrique et octaédrique constitue un empilement compact présentant des cavités octaédriques dans lesquelles peuvent se loger des ions bivalents ou trivalents. L'occupation de la couche octaédrique peut être faite soit par 2  $M^{3+}$  ( $Al^{3+}$  par exemple), soit par 3  $M^{2+}$  ( $Mg^{2+}$  par exemple), ce qui conduit à distinguer les phyllosilicates dioctaédriques (deux sites octaédriques sur trois sont occupés), des phyllosilicates trioctaédriques (tous les sites sont occupés).

Ces couches tétraédriques ou octaédriques sont donc formées par la superposition de plans d'oxygènes délimitant des cavités de forme tétraédrique ou octaédrique. La stabilité du feuillet est assurée par la présence de cations à l'intérieur de ces cavités. Dans la couche tétraédrique, le cation dominant est  $Si^{4+}$  mais de fréquentes substitutions ont lieu avec  $Al^{3+}$  et, plus rarement, avec  $Fe^{3+}$ . Les sites octaédriques, quand à eux, sont généralement occupés par les cations  $Al^{3+}$ , éventuellement substitué par  $Fe^{2+}$  et surtout  $Mg^{2+}$ , pour les couches de type dioctaédrique et  $Mg^{2+}$  pour les couches trioctaédriques [36].

Selon le nombre de couches empilées, on distingue notamment les phyllosilicates 1 /1 ou TO, dont les feuillets sont constitués d'une couche T suivie d'une couche O, et les phyllosilicates 2 /1 ou TOT, dont les feuillets sont constitués d'une couche O entourée de deux couches T [36]. Ces assemblages sont représentés de manière schématique dans la Figure 3.2.

### Couche tétraédrique



### Couche octaédrique

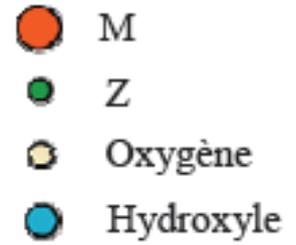
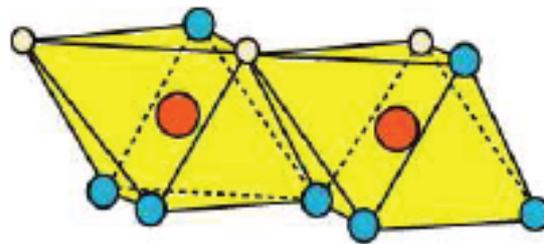
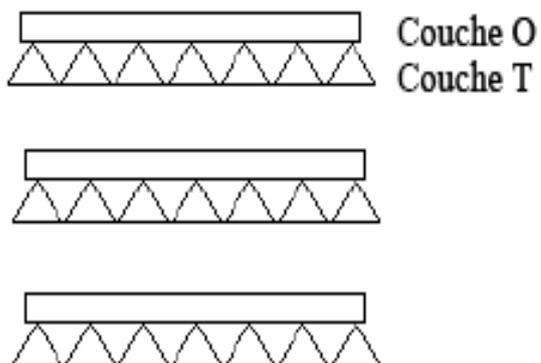


Figure 3.1 : Représentation des tétraèdres et des octaèdres [36].

#### (a) argiles 1:1



#### (b) argiles 2:1

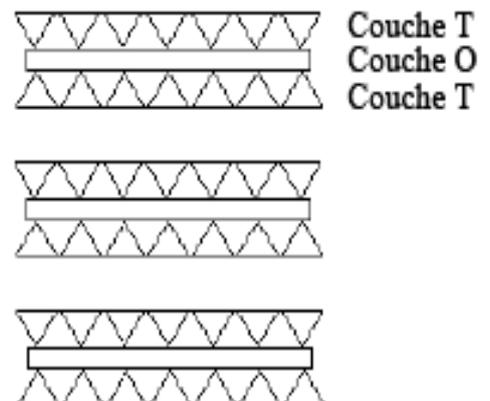


Figure 3.2. Représentation schématique de l'assemblage des phyllosilicates (a) TO ou 1/1 ;  
et (b) TOT ou 2/1 [37].

### 3.4. Classification des argiles

Différents modes de classification des phyllosilicates existent. La stœchiométrie du feuillet, sa charge, ou encore le type de matériel dans l'espace interfoliaire sont autant de critères utilisés pour classer les argiles. Le Tableau 3.1 donne la classification des phyllosilicates [37].

### 3.5. Propriétés des minéraux argileux

#### 3.5.1. Gonflement de l'espace interfoliaire

Les minéraux argileux neutres (kaolinite, serpentine, pyrophyllite, talc) ou de charge interfoliaire élevée (supérieure à 0,8 pour l'illite, glauconite, micas) pour les minéraux de type 2/1 ainsi que les minéraux de type 2/1/1 ne possèdent pas de capacité d'expansion de l'espace interfoliaire. Par contre, pour les minéraux argileux 2/1 ayant une charge interfoliaire inférieure à 0,8 pour vermiculites et smectites, le cation interfoliaire peut être plus ou moins hydraté et des molécules polaires comme l'éthylène glycol ou le glycérol peuvent être introduites dans l'espace interfoliaire. D'ailleurs, l'introduction de molécules polaires est un des critères majeurs d'identification de ces minéraux argileux [38].

Ainsi, pour ces minéraux argileux, l'épaisseur de l'espace interfoliaire est variable. Cette variation est fonction de l'humidité relative (HR) du milieu, de l'affinité pour l'eau du cation interfoliaire (hydratation) pour une HR donnée, de l'importance de la charge interfoliaire et de sa localisation (tétraédrique et/ou octaédrique). L'ensemble de ces paramètres conduit à une hétérogénéité structurale à l'échelle du cristal (d'hydratation ou de solvation par une molécule polaire). De ce fait, au sein du même cristal, des feuillets avec des états d'hydratation (ou de solvation) différents peuvent coexister: feuillets déshydratés (ou non expansibles), feuillet monohydratés (ou ayant une couche de molécules polaires), feuillet bihydratés (ou ayant deux couches de molécules polaires) et parfois des feuillets ayant trois couches d'eau [38].

Tableau 3.1 : Classification des phyllosilicates [37].

Type	Matériel interfoliaire	Charge	Groupe	Caractère octaédrique	Exemples
1/1	Aucun Ou H <sub>2</sub> O seulement	~ 0	Serpentine- Kaolinite	Tioctaédrique	Lizardite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
				Dioctaédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite
				Di-trioctaédrique	Odinite
2/1	Aucun	~ 0	Talc- pyrophyllite	Trioctaédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
	Cations échangeables hydratés	0,2-0,6	Smectite	Dioctaédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
				Trioctaédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
	Cations échangeables Hydratés	0,6-0,9	Vermiculite	Dioctaédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonskoite
				Trioctaédrique	Vermiculite trioctaédrique
	Cations monovalents Non hydratés	0,6-1,0	Mica vrai (flexible)	Dioctaédrique	Vermiculite dioctaédrique
				Trioctaédrique	Biotite, phlogopite, lepidolite
	Cations divalents Non hydratés	1,8-2,0	Mica fragile	Dioctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paragonite
				Trioctaédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anandite
	Couche hydroxyle	variable	Chlorite	Dioctaédrique	Margarite
				Trioctaédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
				Di-trioctaédrique	Donbassite Cookeite, sudoite

Dans le cas des smectites basse charge, l'influence du cation interfoliaire est prédominante et pour une HR donnée, une forte affinité du cation interfoliaire pour l'eau conduit à la présence de feuillets plus hydratés ou bien à une augmentation de la proportion des feuillets les plus hydratés. Ainsi, le calcium ou le magnésium (bivalent) engendreront une prédominance des feuillets bihydratés alors que des cations comme le potassium ou le sodium présenteront des états généralement monohydratés. De plus, l'augmentation de la charge interfoliaire conduit à un décalage des transitions feuillets bihydratés/monohydratés et monohydratés/déshydratés vers des humidités relatives plus basses. Enfin, la localisation de la charge (tétraédrique ou octaédrique) influe sur l'hétérogénéité d'hydratation (et de solvatation par une molécule polaire). Ainsi même pour des HR élevées (80%), les beidellites présentent encore une forte proportion de feuillets monohydratés (ou monocouche de molécule polaire) et déshydratés (ou non expansible) [38].

### 3.5.2. Echange ionique et propriétés colloïdales

Les minéraux argileux portent une charge électrique nette devant être compensée par l'adsorption d'ions de signe opposé venant de la solution. Selon son origine, cette charge est soit « permanente », c'est-à-dire indépendante de la physico-chimie du milieu, soit « variable » selon la composition de la solution, particulièrement selon le pH [38].

La charge variable peut être définie comme la charge nette résultant de la déprotonation ou de la protonation des groupes fonctionnels de surface de minéraux. Dans le cas des minéraux argileux les charges variables se situent en bordure des feuillets au niveau des liaisons interrompues. Cette charge étant dépendante du pH de la solution, il existe un pH pour lequel la charge est nulle (potentiel de zéro charge) [38].

La charge permanente peut être définie comme la charge nette résultant des substitutions isomorphes à l'intérieur du feuillet. Elle n'est donc pas présente dans les minéraux 1/1 est les minéraux argileux 2/1 ayant une charge nulle (kaolinite, serpentine, pyrophyllite, talc). Pour les minéraux argileux 2/1 à forte charge permanente (supérieure à 0,8 pour l'illite, glauconite, micas), l'interaction entre le cation interfoliaire et les feuillets adjacents est forte et l'espace interfoliaire en est réduit. Dans ce cas, le cation interfoliaire reste en place et il est dit non échangeable. Il en est de même avec les minéraux argileux 2/1/1 dont la couche interfoliaire hydroxylée est non échangeable. Dans le cas des minéraux argileux 2/1 ayant une charge interfoliaire inférieure à 0,8 pour vermiculites et smectites, l'attraction étant moins importante, les cations interfoliaires sont potentiellement

échangeables avec la solution du milieu. Pour des cations de charge similaire, l'affinité de ces minéraux argileux suit l'ordre des énergies croissantes d'hydratation du cation (sauf dans le cas des vermiculites où l'affinité pour le magnésium est supérieure à celle du calcium) :

- Césium ( $\text{Cs}^+$ ) > Ammonium ( $\text{NH}_4^+$ ) > Potassium ( $\text{K}^+$ ) > Sodium ( $\text{Na}^+$ ) > Lithium ( $\text{Li}^+$ ).
- Barium ( $\text{Ba}^{2+}$ ) > Strontium ( $\text{Sr}^{2+}$ ) > Calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ) > Magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ).

Les deux types de charges des minéraux argileux présentées ci-dessus interviennent dans la capacité d'échange cationique (CEC) [38]. La CEC est souvent exprimée en milliéquivalents par gramme d'argile (meq/g), et correspond à la quantité de cations échangeables retenue dans l'espace interfoliaire [37]. Les propriétés d'échange ionique des minéraux argileux liées à leur petite taille et à leur importante surface d'échange leur confèrent aussi des propriétés colloïdales. Les minéraux argileux peuvent ainsi être à l'état dispersé ou à l'état floculé. Cet état dépend de l'énergie de répulsion électrostatique entre les particules qui est fonction de la densité superficielle de charges, de la valence et de la concentration de l'ion en solution. Lorsque la densité superficielle de charges diminue et que la valence et la concentration de l'ion en solution augmentent, l'énergie de répulsion électrostatique diminue et les minéraux argileux ont tendance à flocculer (et inversement) [38].

### 3.6. Intérêt des argiles

Traditionnellement utilisées comme matière première par les potiers, les argiles ont de nombreux débouchés dans l'industrie grâce à leurs caractéristiques chimiques (adsorption et absorption des molécules, composition) et physiques (taille des particules). Enumérons quelques utilisations [31].

Dans l'industrie chimique, elles amorcent certaines réactions (craquage des huiles minérales ou polymérisation de certaines molécules organiques). Les smectites (ensemble des argiles gonflantes), quand à elles, ont des capacités d'adsorption très poussées et sont de ce fait employées pour filtrer les vins, bières, clarifier les eaux souillées, dégraisser les laines par piégeage des impuretés. Utilisées comme source de silice et d'alumine les argiles forment les minéraux de base de l'industrie des matériaux de construction, des réfractaires, des isolants. D'autres argiles, notamment les smectites sodiques et les attapulgites servent à

épaissir un grand nombre de liquides : eau douce, eau salée, solvants aliphatiques, huiles végétales, glycols. Exploitée comme charge minérale, l'argile joue un rôle important dans la papeterie et l'industrie du caoutchouc [31].

Dans les industries pharmaceutiques et médicales, l'argile trouve aussi un usage. Elle constitue la base des pansements stomacaux et intestinaux. Leurs propriétés absorbantes permettent la fabrication de médicaments à effets retardés. Les smectites en particulier interviennent dans la fabrication de nombreux cosmétiques : savons et shampoings, pommades, crèmes dentifrice où elles remplacent les matières grasses. Notons cependant que certaines espèces d'argiles fibreuses très utilisées pour leurs propriétés isolantes peuvent avoir des effets néfastes ; c'est le cas par exemple du chrysotile ou amiante qui s'est révélée être une substance cancérigène. Les sépiolites et polygoskites qui appartiennent à cette famille sont suspectées d'avoir des effets nocifs [31].

### 3.7. Montmorillonite

Parmi les différents types d'argiles, la montmorillonite semble la plus utilisée dans les articles publiés. Ce matériau constitue la fraction majoritaire de la bentonite (75%). Il est constitué de silicates de petite taille ( $<2\mu\text{m}$ ) qui sont plus au moins bien cristallisés [39].

L'argile montmorillonite qui est aussi appelé polymère inorganique a une structure laminaire et d'excellentes propriétés hydrophiles et d'échange cationique. Ses dimensions de feuillet dans la longueur et la largeur peuvent être des centaines de nanomètres, mais l'épaisseur est seulement un nanomètre. L'argile montmorillonite est composée d'unités composées de deux feuilles de silice tétraédrique centrée avec la feuille d'alumine octaédrique, qui est appelé phyllosilicate 2/1. Ses couches sont empilées par la faible force dipolaire ou de van der Waals, et il a à la fois des charges de surface et de bord. Les charges sur les bords sont facilement accessibles à la modification, mais ils n'accomplissent pas beaucoup d'amélioration dans la séparation interlaminaire. Dans l'eau ou les solvants polaires, l'argile montmorillonite a d'excellentes propriétés de gonflement à cause de l'intercalation (absorption) des molécules de solvant dans les galeries d'argile et aussi l'adsorption des molécules de solvant sur les surfaces externes des feuilles [40].

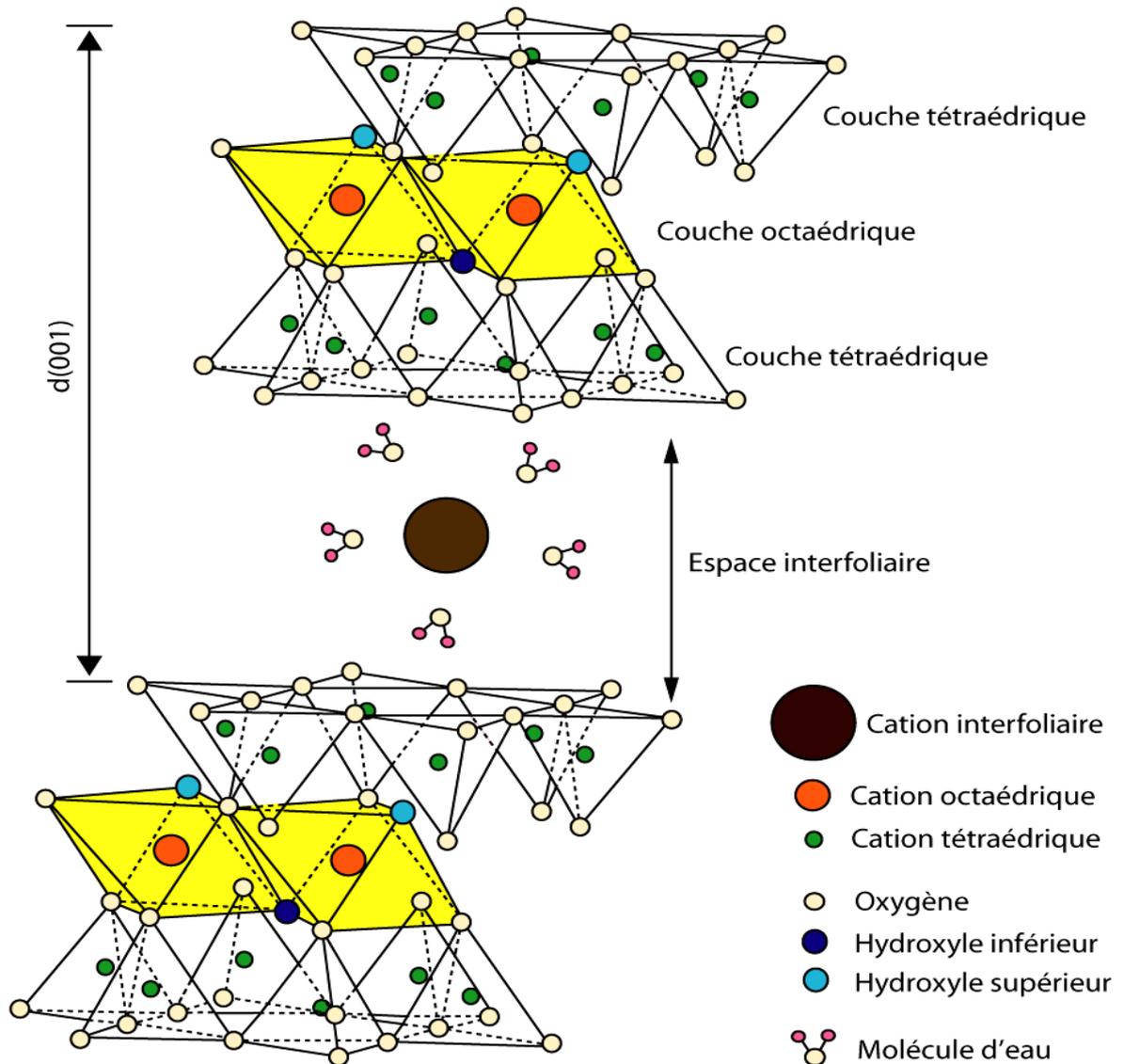


Figure 3.3 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [36].

### 3.8. Modification de surface des minéraux argileux

Les minéraux argileux trouvent des applications innombrables, et la diversité des usages est toujours en augmentation. La raison est la grande variété des argiles et des minéraux argileux et la facilité avec laquelle ces matériaux sont modifiés. Le taux de gonflement, les propriétés d'adsorption, les phénomènes rhéologiques et colloïdaux peuvent être optimisés et adaptés aux utilisations prévues. En plus des applications bien connues depuis longtemps, de nouvelles utilisations se trouvent et de nouveaux types de matériaux sont créés. Il ya différentes façons de modifier les minéraux argileux 2/1: (1) adsorption, (2) échange d'ions avec cations inorganiques et complexes cationiques, (3) échange d'ions avec des cations organiques, (4) liaison des anions inorganiques et

organiques, principalement sur les bords, (5) greffage des composés organiques, (6) réaction avec des acides, (7) pontage par différents types des cations (polyhydroxométal) [41].

L'échange des cations interfoliaires et minéraux argileux naturels et synthétiques par des grosses molécules organiques, notamment des porphyrines, est une méthode simple pour préparer de nouveaux types de matériaux organique-inorganique hybrides [42,32].

La réaction solide-solide qui se produit entre les poudres à l'état solide, a été utilisée en partie à cause de la facilité de l'opération. L'incorporation de 4,4'-bipyridine [43], de 1,2-di (4-pyridine) éthylène [43], de 8-hydroxyquinoline [44,45] et d'ions sulfure [46-48] dans les argiles par des réactions solide-solide et la formation in situ de complexes avec les cations interfoliaires échangeables ont été atteints.

Des argiles à piliers de CdS [3,49] et ZnS [50] ont été synthétisées par méthode hydrothermale, et ont également utilisé pour la dégradation de certains contaminants.

Dans d'autres travaux, les argiles intercalées aux polycations de titane ont fait l'objet de nombreux travaux dans le domaine de la catalyse et la photodégradation des composés organiques [51- 54].

## CHAPITRE 4

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### 4.1. Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter les techniques analytiques ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.

Nous présentons en premier lieu, le protocole de préparation des catalyseurs et les techniques de caractérisation de ces derniers : la spectrophotométrie IRTF et la diffraction des rayons X. Nous donnons également un aperçu sur la fluorescence X et la microscopie électronique à balayage. Ainsi nous évoquons la technique du dosage du rhodamine6G et de bleu de méthylène, en l'occurrence la spectrophotométrie UV- Visible.

En deuxième lieu, nous décrirons le protocole expérimental utilisé pour les expériences de photodégradation des deux colorants par les photocatalyseurs.

#### 4.2. Présentation des produits et appareils

##### 4.2.1. Produits

- Bentonite brute de Roussel (Maghnia).
- Chlorure de sodium NaCl (99%) (Panreac).
- Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> (99.8%) (Selectra).
- Thiourée SC (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(98%) (Panreac).
- Sulfate de cadmium CdSO<sub>4</sub> (98%) (Panreac).
- Acide chlorydrique HCl (37%) (Biochem chemopharma).
- Hydroxyde de sodium NaOH (98%) (Panreac).
- Bleu de méthylène (C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ClN<sub>3</sub>S) (Fluka Chemica).
- Rhodamine 6G(C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>Cl) (SIGMA).

#### 4.2.2. Appareillage

- Agitateur mécanique.
- Centrifugeuse.
- Etuve.
- Balance analytique.
- Plaque chauffante et d'agitation.
- Autoclave.
- Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (SHIMADZU FTIR-8900).
- Diffractomètre aux rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).
- Spectromètre de fluorescence X (Philips PW 4025).
- Microscope électronique à balayage (JCOL JSM 6360 LV).
- Spectrophotomètre UV- Visible (SHIMADZU UV-1700).

#### 4.3. Préparation des photocatalyseurs

##### 4.3.1. 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 $\mu$ m.

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<sup>+</sup>).

Afin d'éliminer l'excès de NaCl, nous avons procédé à des lavages par de l'eau distillée, c'est-à-dire, 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.

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.

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.

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 toute les 24 heures jusqu'à un test négatif au nitrate d'argent.

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 : montm-Na.

#### 4.3.2. Préparation des nanocomposites CdS/montmorillonite

Les nanocomposites CdS/ montmorillonite sont préparés comme suit :

1g de montmorillonite est dispersée dans 100 ml d'eau distillée par une agitation forte pendant une nuit afin d'obtenir une suspension de montm-Na (1%).

Des quantités de CdSO<sub>4</sub> et SC(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (rapport molaire de 1/1) sont dissous dans 50 ml d'eau distillée pour former le complexe cadmium-thiourée Cd [NH<sub>2</sub>SCNH<sub>2</sub>] SO<sub>4</sub> qui peut être décrit par la réaction suivante :



Le précurseur peut produire du CdS sous conditions hydrothermales, la solution du précurseur est ajoutée goutte à goutte à la suspension de montm-Na sous agitation forte, qui s'est poursuivie pendant trois heures pour permettre l'échange d'ions de procéder entre les cations du complexe et les cations sodiques échangeables dans la montmorillonite.

La suspension aqueuse résultante est mise dans une autoclave et traitée hydrothermalement à  $120 \pm 2^\circ \text{C}$  et une pression de 1-2 bar pendant une heure. Après ce processus hydrothermal, la suspension autoclavée est laissée refroidir à température ambiante, puis les solides dans les mélanges réagissantes sont séparés par centrifugation, lavés avec de l'eau distillée plusieurs fois, et enfin séchés à  $40^\circ \text{C}$ .

Dans cette étude, les quantités des complexes utilisées pour la synthèse des composites sont de : 0,25 ; 0,50 ; 0,75 et 1,00 mmole/1g de montmorillonite, respectivement, et les échantillons obtenus sont symbolisés par : montm-CdS (0,25) ; montm-CdS (0,50) ; montm-CdS (0,75) et montm-CdS (1,00). Par exemple ; montm-CdS(0,50), indique la quantité initiale du complexe précurseur, 0,50mmol/g de montm-Na.

Le CdS pur est obtenu sous conditions expérimentales identiques en dissolvant une quantité de 1,00 mmol de  $\text{CdSO}_4$  et  $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$  (rapport molaire de 1/1) dans 50 ml d'eau distillée pour former le complexe cadmium-thiourée  $\text{Cd}[\text{NH}_2\text{SCNH}_2] \text{SO}_4$ .

#### 4.4. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs

##### 4.4.1. Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

La spectrophotométrie infrarouge permet de donner des renseignements sur les énergies de liaison des atomes et des protons à l'intérieur d'une structure.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre SHIMADZU FTIR-8900, piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 à  $4000 \text{ cm}^{-1}$ .

La préparation des pastilles consiste à mélanger 1 mg du catalyseur finement broyé avec 250 mg du KBr pur. Le mélange est comprimé sous vide à l'aide d'une pastilleuse.

##### 4.4.2. Diffraction des rayons X (DRX)

###### ➤ Introduction

La diffraction de rayons X est utilisée pour caractériser les phases cristallisées. Cette méthode est basée sur le phénomène de diffusion cohérente des rayons X par les couches électroniques des atomes. Chaque espèce cristalline donne un diagramme de rayon X spécifique.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms), les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on va donc avoir un flux important de photons X, ou au contraire très faible ; ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction », obéissent à la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

Où

n: Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)

d: Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller : h, k, l (Å).

$\theta$ : Angle de diffraction (°).

➤ Appareillage

L'appareil utilisé est un diffractomètre de marque BRUKER D8 ADVANCE doté d'une anticathode en cuivre et d'un filtre en Nickel utilisant une radiation  $K\alpha$  de cuivre (1,5405 Å), une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, Il est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel pour le traitement des résultats. Le domaine balayé de l'angle  $2\theta$  varie de  $2^\circ$  à  $40^\circ$  avec une vitesse de rotation de  $0,02^\circ \cdot s^{-1}$ .

➤ Préparation des échantillons pour analyse

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Des suspensions diluées dans l'eau distillée sont déposées sur des lames de verre et séchées à l'abri de toutes perturbations. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite sodique ou catalyseur sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001.

Après séchage, à température ambiante, nous obtenons une mince pellicule d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

#### 4.4.3. Fluorescence X

La méthode d'analyse par fluorescence X a connu un grand succès grâce à sa rapidité, sa simplicité de mise en œuvre, sa faculté de doser plusieurs éléments sur la même préparation et la grande universalité des éléments dosables. C'est une méthode non destructive, qui exploite la fluorescence des éléments dans le domaine des rayons X, pour obtenir les renseignements quantitatifs sur la composition de l'échantillon.

Les analyses par fluorescence X de montm-Na et des catalyseurs ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence X de type Philips PW 4025 piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

#### 4.4.4. Microscopie électronique à balayage

L'analyse de microscopie électronique à balayage environnemental a pour but l'identification des éléments constituant le produit désiré et permet l'observation de ce dernier dans son état naturel.

Cette technique a permis la caractérisation morphologique à l'échelle de quelques micromètres de certaines phases présentes.

Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétro diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet.

La morphologie des poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type JCOL JSM 6360 LV piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

La méthode d'analyse consiste à fixer une très petite quantité de l'échantillon ou ce dernier est placé dans la sonde et le produit subira une exposition à des rayons X.

#### 4.5. Méthode d'analyse des solutions

##### ➤ Spectrophotométrie UV-Visible

La méthode utilisée pour l'analyse des solutions des tests photocatalytiques est la spectrophotométrie ultraviolet-visible.

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les absorbances. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre

SHIMADZU UV-1700. Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Des cuves en verre de 0.5 cm de trajet optique sont utilisées.

Le principe du spectrophotomètre repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur donnée qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

➤ Etalonnage des solutions

Pour tous les deux colorants étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée (20 mg. L<sup>-1</sup>), à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV –Visible.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration. L'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$\text{Abs} = \epsilon \cdot l \cdot C$$

Avec :

Abs : Absorbance, nombre sans dimension.

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire (mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup>).

l: Epaisseur de la cuve, dans notre cas : l = 0,5 cm ;

C: Concentration de l'espèce à doser (mol. L<sup>-1</sup>).

Les spectres UV-Visible du rhodamine 6G et du bleu de méthylène solubilisés dans l'eau sont caractérisés par des bandes d'absorption maximales de longueurs d'ondes ( $\lambda_{\text{max}}$ ) égales à 530 nm et 679 nm, respectivement. Par ailleurs, nous avons vérifié que les absorbances à 530 nm et 679 nm varient linéairement avec les concentrations du rhodamine 6G et du bleu de méthylène, respectivement (voir appendice B).

## 4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

### 4.6.1. Description du photoréacteur

Les tests de photodégradation ont été effectués dans un photoréacteur constitué de trois parties (Figure 4.1).

La première partie est une boîte d'acier à double enveloppe dans laquelle circule l'eau froide afin de refroidir la lampe à mercure contenu dans l'enveloppe.

La deuxième partie est une cellule cylindrique qui se trouve au dessus de la boîte d'acier, dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm.

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.

La troisième partie est le réacteur de forme cylindrique de verre pyrex de capacité  $100 \text{ cm}^3$  et de diamètre de 4 cm.

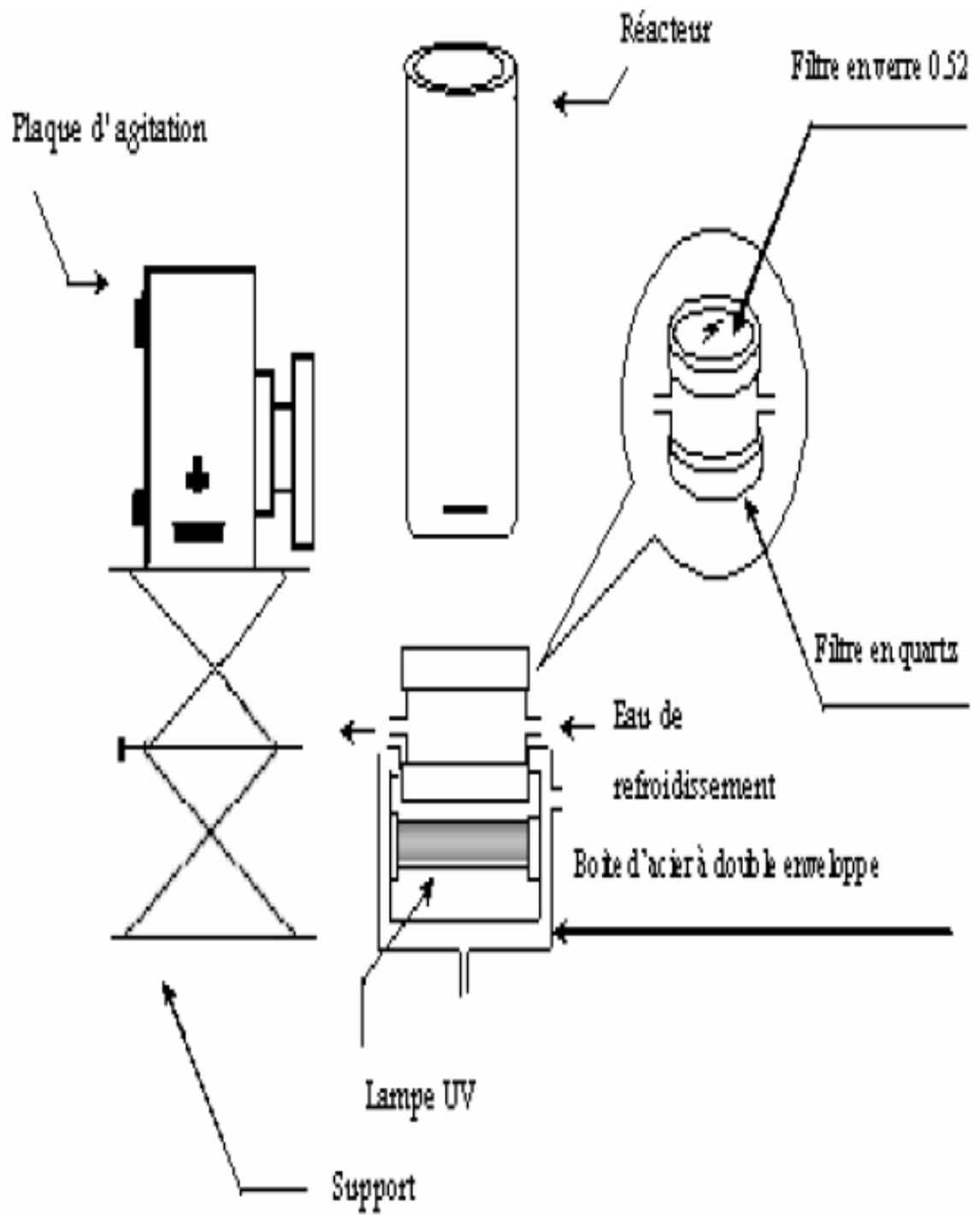
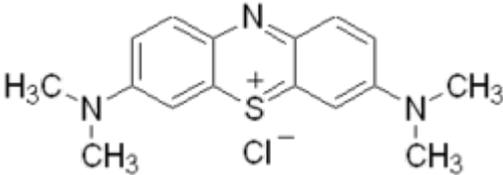
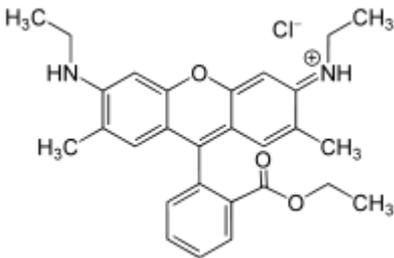


Figure 4.1 : Schéma du photoréacteur.

#### 4.6.2. Choix des colorants

Dans cette partie, les catalyseurs synthétisés précédemment sont utilisés pour la photodégradation des colorants : bleu de méthylène et rhodamine 6G. Le Tableau 4.1 donne quelques caractéristiques de ces deux colorants.

Tableau 4.1 : Caractéristiques de bleu de méthylène et rhodamine 6G.

caractéristique	Bleu de méthylène <sup>a</sup>	Rhodamine 6G <sup>b</sup>
Synonyme	C.I.52015 C.I. Basic Blue 9	C.I. Pigment Red 81 C.I. Pigment Red 169 C.I. 45160
Structure moléculaire		
Formule brute	$C_{16}H_{18}ClN_3S$	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
Masse molaire	$319,852 \pm 0,022 \text{ g. mol}^{-1}$	$479,01 \pm 0,028 \text{ g. mol}^{-1}$
Solubilité	$50 \text{ g.L}^{-1}$ eau à $20 \text{ }^\circ\text{C}$ $10 \text{ g.L}^{-1}$ éthanol à $20 \text{ }^\circ\text{C}$	$20 \text{ g.L}^{-1}$ ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) dans l'eau

<sup>a</sup> : D:\Bleu de méthylène - Wikipédia.htm.

<sup>b</sup> : D:\Rhodamine 6G - Wikipédia.htm.

#### 4.6.3. Photolyse des colorants

50 ml de la solution du colorant BM ou R6G de concentration  $20 \text{ mg. L}^{-1}$  a été mise dans le réacteur et exposée à une irradiation proche UV-Visible en absence du catalyseur sous agitation magnétique pendant 3 heures. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à 30, 60, 90, 120, 150, et 180 minutes. L'analyse est effectuée par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

#### 4.6.4. Cinétique d'adsorption des colorants sur les catalyseurs

50 ml de la solution du colorant BM ou R6G de concentration  $20 \text{ mg. L}^{-1}$  a été mise dans le réacteur enveloppé par le papier aluminium ; avec une concentration en catalyseur de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  ( $3,8 \text{ mg}$  de CdS pur), et en absence de l'irradiation proche UV-Visible. A l'instant  $t = 0$ , débute la cinétique d'adsorption. Ensuite, des échantillons sont prélevés à la seringue à 30, 60, 90, 120, 150, et 180 minutes. Les échantillons contenant de la poudre des catalyseurs sont centrifugés. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

#### 4.6.5. Activité photocatalytique des catalyseurs

Le mode opératoire d'une expérience de dégradation photocatalytique est décrit ci-dessous.

Une concentration de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  des différents photocatalyseurs synthétisés ( $3,8 \text{ mg}$  de CdS pur) a été ajoutée à 50 ml de la solution aqueuse du BM ou R6G de concentration  $20 \text{ mg. L}^{-1}$ , les suspensions ont été mises sous agitation magnétique.

La première partie de l'expérience est consacrée à l'adsorption des composés en solution à la surface du catalyseur. Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du composé en solution, variable en fonction du couple catalyseur/composé en solution. Il y a transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photocatalytique, il faut s'affranchir de cette baisse de concentration non liée à la dégradation photocatalytique de la molécule traitée et donc démarrer l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

L'étape d'adsorption se déroule à l'obscurité jusqu'à ce que l'état d'équilibre de concentration soit atteint dans le réacteur. En pratique, au bout d'un temps égal à 30

minutes, la concentration est quasiment stabilisée à l'intérieur du réacteur, quelque soit le couple catalyseur/composé en solution.

Après 30 minutes d'adsorption, C'est l'instant  $t=0$  de la cinétique de dégradation photocatalytique. La lampe est allumée et le chronomètre est déclenché. Ensuite, la variation de la concentration en solution des colorants à dégrader est suivie en effectuant des prélèvements réguliers. La durée totale de la dégradation photocatalytique est en général de 180 minutes (3 heures). Des échantillons sont prélevés à la seringue à 30, 60, 90, 120, 150, et 180 minutes. Ces prélèvements contenant de la poudre des catalyseurs sont centrifugés. Les concentrations en colorant sont déterminées par spectrophotométrie UV-Vis à la longueur d'onde appropriée.

#### 4.6.6. Effet des paramètres opérationnels

##### 4.6.6.1. Effet de la concentration en catalyseur

Trois concentrations différentes ( $1,0$  ;  $0,6$  et  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ ) de catalyseur montm-CdS ( $1,00$ ) ont été ajoutées à  $50\text{ml}$  de la solution aqueuse du BM ou R6G de concentration  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

##### 4.6.6.2. Effet de la concentration en polluant

Une concentration de ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) de catalyseur montm-CdS ( $1,00$ ) a été ajoutée à  $50 \text{ ml}$  des solutions du BM ou R6G de concentrations différentes ( $20$ ,  $30$ ,  $40$  et  $50 \text{ mg. L}^{-1}$ ), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5).

##### 4.6.6.3. Effet du pH de la solution

Une concentration de ( $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ ) de photocatalyseur montm-CdS ( $1,00$ ) a été ajoutée à  $50 \text{ ml}$  de solution du BM ou R6G de concentration  $20 \text{ mg. L}^{-1}$  à trois pH (pH=3, pH de la solution et pH=9), les suspensions ont été agitées magnétiquement. L'expérience de dégradation est faite comme décrit dans le paragraphe (4.6.5). Le pH des solutions a été ajusté par des solutions de NaOH ( $0,1\text{N}$ ) et HCl ( $0,1\text{N}$ ).

#### 4.7. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique

Les résultats expérimentaux de photodégradation du colorant BM et R6G sont analysés par application du modèle de Langmuir-Hinshelwood donné par l'équation :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k.K.C}{1+K.C}$$

La simplification de cette équation donne :

$$-dC \left( \frac{1}{C} + \frac{K.C}{C} \right) = k.K. dt.$$

$$-\frac{dC}{C} - K. dC = k.K. dt.$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\int_C^{C_0} \frac{dC}{C} + \int_C^{C_0} K. dC = \int_0^t k.K. dt$$

$$[\text{Ln}C]_C^{C_0} + K. (C_0 - C) = k.K. t + \text{cte}.$$

$$\text{A } t=0, C=C_0, \text{cte}=0$$

On obtient l'équation :

$$\text{Ln} \left( \frac{C_0}{C} \right) + K. (C_0 - C) = k.K. t.$$

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

$$\text{Ln} \left( \frac{C_0}{C} \right) = k.K. t = k_{\text{app}}. t, \text{ et, } C = C_0. e^{-k_{\text{app}}. t}$$

Le tracé de  $\text{Ln} \left( \frac{C_0}{C} \right)$  en fonction du  $t$  représente une droite, la pente est égale à la constante  $k_{\text{app}}$ .

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 5.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux relatifs aux caractérisations des photocatalyseurs synthétisés ainsi que ceux des tests de dégradation du bleu de méthylène et rhodamine 6G.

#### 5.2. Caractérisation des photocatalyseurs

##### 5.2.1. Spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier

La Figure 5.1 montre les spectres IRTF superposés des échantillons des différents photocatalyseurs ainsi que celui du montm-Na.

L'examen de tous ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption qui se présentent comme suit :

- La bande observée à  $3623\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à 2 Al [34, 5].
- La bande observée à  $3447\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'élongation des groupements OH de l'eau [36].
- La bande centrée vers  $1636\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets [34]. L'intensité de ce pic diminue légèrement au fur et à mesure que la quantité du CdS par montmorillonite augmente; ce qui suggère que les piliers de CdS appauvrissent partiellement l'eau dans ces régions de la montmorillonite.

- La bande intense centrée vers  $1033\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, et elle est caractéristique de l'aluminosilicate [34,55].
- La bande observée à  $916\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations des liaisons Al-OH [34].
- La bande à  $794\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique au quartz [36].
- La bande située à  $522\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al de la couche octaédrique [5].

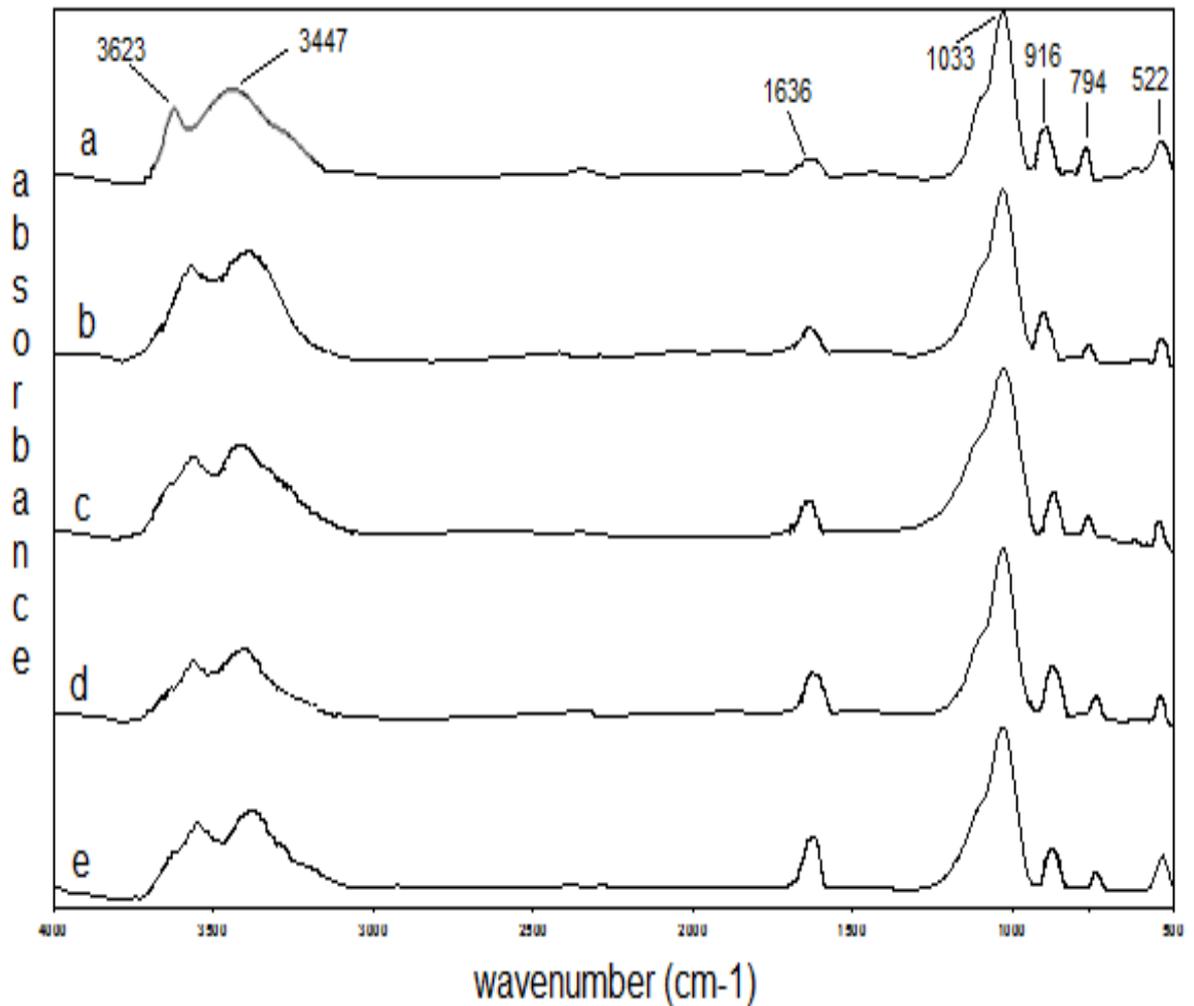


Figure 5.1 : Spectres IRTF de : (a)montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25) et (e) montm-Na.

### 5.2.2. Diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases cristallines contenues dans la montmorillonite et les catalyseurs ; et leurs diffractogrammes DRX sont présentés dans la Figure 5.2.

L'étude de diffractogramme (e) révèle que :

- Le pic de la montmorillonite apparaît à  $2\theta = 6,39^\circ$  correspondant à  $d_{001} = 13,82 \text{ \AA}$  avec une intensité assez importante, les autres pics se situent à  $2\theta = 29, 25^\circ$  et  $35,45^\circ$  avec des distances basales  $d_{001} = 3,05 \text{ \AA}$  et  $2,56 \text{ \AA}$ , respectivement, mais d'intensité très faible.
- Les pics caractérisant l'illite et la kaolinite apparaissent à  $2\theta = 19,89^\circ$  et  $12,28^\circ$  correspondant à des distances basales  $d_{001} = 4,46 \text{ \AA}$  et  $7,2 \text{ \AA}$ , respectivement, avec une intensité faible.
- D'autres part, le quartz est caractérisé par deux pics situés à  $2\theta = 20,49^\circ$  et  $26,58^\circ$  correspondant à des distances basales  $d_{001} = 4,33 \text{ \AA}$  et  $d_{001} = 3,35 \text{ \AA}$ , respectivement, le deuxième pic est plus intense.

Les diffractogramme DRX (a-e) montrent un pic de distance basale mesurable. La présence de ce pic confirme que les composites ont retenu la structure en couche de la montmorillonite.

Comme on peut le voir sur la Figure 5.2 (a-d), le pic de diffraction  $d_{001}$  a été décalé à  $2\theta = 6,19^\circ$  ;  $5,89^\circ$  ;  $5,83^\circ$  et  $5,79^\circ$  correspondant à des distances basales  $d_{001} = 14,26$  ;  $14,97$  ;  $15,13$  et  $15,20 \text{ \AA}$  pour les catalyseurs montm-CdS(0,25); montm-CdS(0,50) ;montm-CdS(0,75) et montm-CdS(1,00), respectivement, par rapport à la montmorillonite ( $2\theta = 6,39^\circ$ ), ce qui peut être attribuée à l'insertion de CdS dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite.

Ces composites ont de plus grandes espacement basales ( $d_{001}$ ) que celle de la montmorillonite comme en témoigne les petites variations de ces pics de diffractions à des angles inférieures cités ci-dessous .Cet expansion de l'espacement basal est la preuve de l'existence de petits piliers de CdS dans les catalyseurs. Les autres pics de diffraction de la montm-Na peuvent également être observés pour les composites CdS/montmorillonite. Les positions de ces pics de diffraction sont inchangées par rapport à la montmorillonite.

La variation du pic,  $Dd_{001}$ , dépend de la quantité de complexe  $\text{Cd} [\text{SC}(\text{NH}_2)_2]\text{SO}_4$  utilisée pour la synthèse. Le Tableau 5.1 résume les valeurs de  $Dd_{001}$ , qui ont été obtenues par la soustraction de la valeur de  $d_{001}$  de montm-Na de la valeur de  $d_{001}$  de chaque catalyseur.

A partir des résultats de tableau, on remarque qu'il y a une augmentation des valeurs de  $Dd_{001}$  avec des quantités croissantes de complexe. Ainsi, nous concluons que la taille des piliers de CdS augmente avec la quantité du complexe.

Tableau 5.1 : Changement de  $Dd_{001}$  en fonction de la quantité du complexe ( $\text{Cd} [\text{SC}(\text{NH}_2)_2] \text{SO}_4$ ).

Quantité du complexe (mmol/g)	$d_{001}$ (Å)	$Dd_{001}$ (Å)
0,00	13,82	0,00
0,25	14,26	0,44
0,50	14,97	1,15
0,75	15,13	1,31
1,00	15,20	1,38

La Figure 5.2 (a-d, f) montre aussi des pics de diffraction à  $2\theta = 24,75^\circ$  ;  $26,5^\circ$  et  $28,4^\circ$  caractéristiques de la phase cristalline hexagonale de CdS. Comme la quantité du complexe précurseur utilisé augmente, ces pics de diffraction deviennent plus apparents, suggérant que plus de cristallites de CdS sont produites [3], ou de grosses particules de CdS se développent progressivement [49], quand la quantité ajoutée du complexe augmente. Cette augmentation est logique tout simplement parce qu'une quantité de complexe précurseur élevée sera plus favorable à la production et la croissance du cristal de CdS au cours du processus hydrothermal.

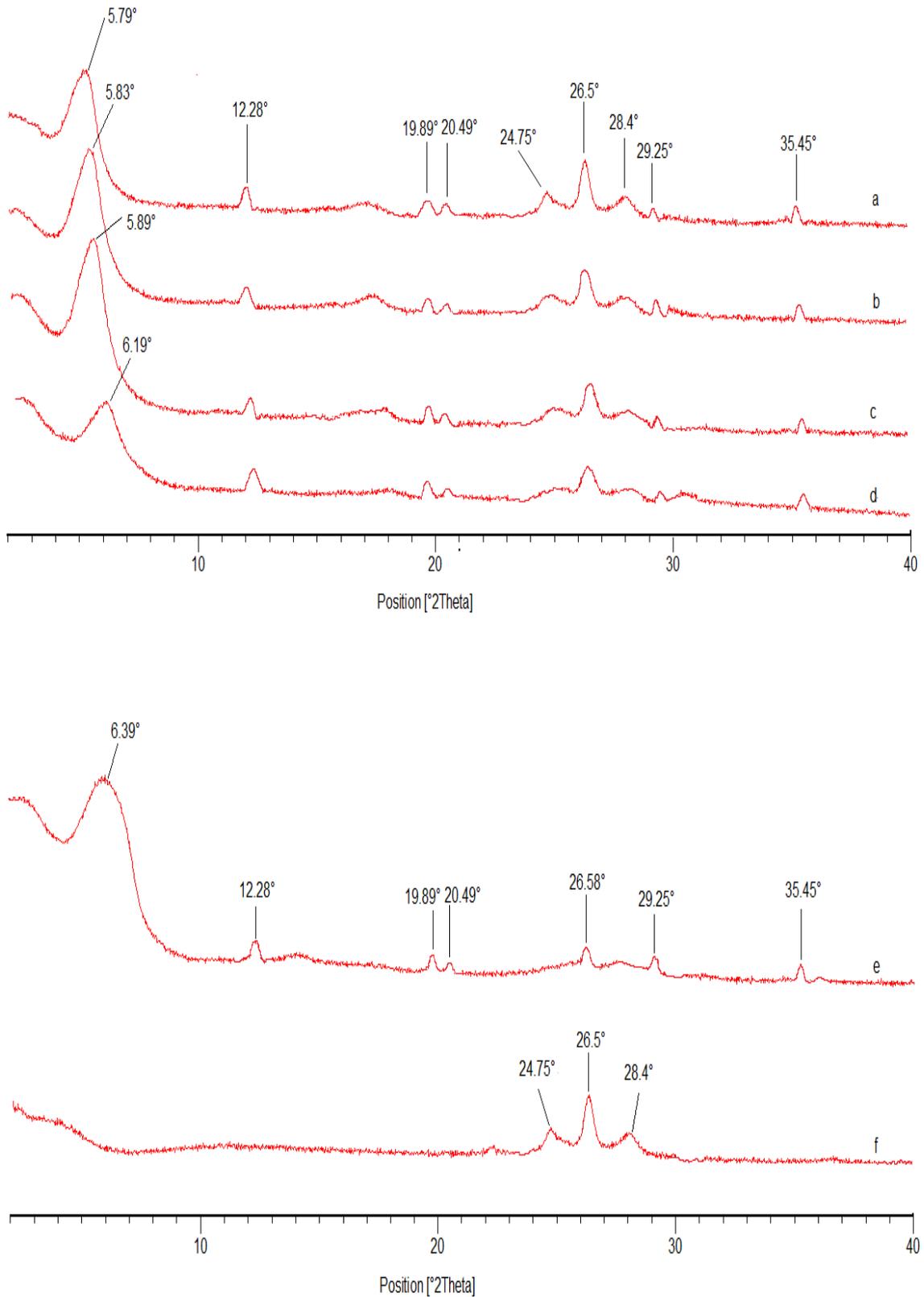


Figure 5.2 : Diffractogramme DRX de : (a)montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur.

### 5.2.3. Fluorescence X

La montmorillonite sodique obtenue par la purification de la bentonite, est considérée comme la matière de base pour la synthèse des photocatalyseurs. Pour cela, il est utile de connaître leur composition chimique que nous avons déterminée par l'analyse à la fluorescence X.

La composition chimique de la montmorillonite et les catalyseurs est quantifiée sous formes d'oxydes et reportée dans le Tableau 5.2.

Tableau 5.2 : Analyse chimique (en % massique) de la montmorillonite et les catalyseurs.

composition catalyseur	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Na <sub>2</sub> O	CdO	SO
montm-Na	69	24,1	4,13	0,42	2,35	0	0
montm-CdS(1,00)	60	11,34	2,92	0,40	0,01	20,8	4,53
montm-CdS(0,75)	60,6	12,41	3,06	0,41	0,01	19	4,51
montm-CdS(0,50)	62,1	12,23	2,89	0,39	0,01	17,9	4,48
montm-CdS(0,25)	65	18,41	3,12	0,38	0,95	9,6	2,54
CdS pur	-	-	-	-	-	81,10	18,90

D'après les résultats du tableau, on remarque que:

- Le rapport massique SiO<sub>2</sub>/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> est de l'ordre de 2,86 pour la montm-Na, ce qui montre que la montmorillonite est un aluminosilicate.
- Le pourcentage massique de Na<sub>2</sub>O diminue de 2,35% pour la montm-Na à 0,95% pour le montm-CdS (0,25), ce qui indique l'échange cationique des ions Na<sup>+</sup> de la montmorillonite par les ions Cd [NH<sub>2</sub>SCNH<sub>2</sub>]<sup>2+</sup> du complexe précurseur ;et il est similaire (0,01%) pour les catalyseurs montm-CdS (0,50) ; montm-CdS(0,75) et montm-CdS(1,00) ,ce qui donne une bonne estimation de la concentration du complexe précurseur qui correspond à la saturation des sites d'échange qui est de l'ordre de 0,50 mmole.
- Les pourcentages massiques de CdO et SO augmentent au fur et à mesure que la quantité du complexe précurseur augmente malgré la saturation des espaces

interfoliaires, ce qui confirme l'existence de CdS sous forme de nanoparticules à la surface de l'argile.

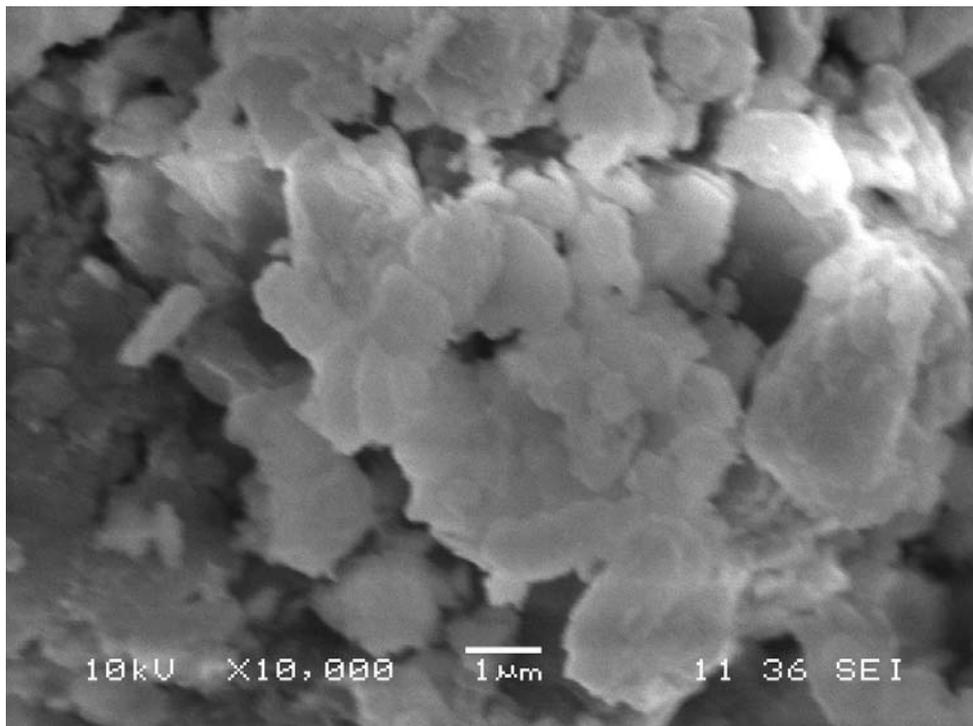
#### 5.2.4. Microscopie électronique à balayage

Les micrographes MEB de la montm-Na et le catalyseur montm-CdS(1,00) sont représentés par la figure 5.3.

Le micrographe de la montmorillonite sodique dans la figure 5.3(a) montre que la surface de ses particules existe sous forme d'un agrégat de feuillets liés les uns aux autres et semblent très rapprochés ainsi que leur forme est irrégulière.

L'image MEB du catalyseur montm-CdS(1,00) dans la figure 5.3(b) montre qu'après modification de la montmorillonite par le sulfure de cadmium, des nanoparticules de CdS semblent être liés à la surface de la montmorillonite, comme en témoignent les petites taches sur les feuillets de montm-Na.

(a)



(b)

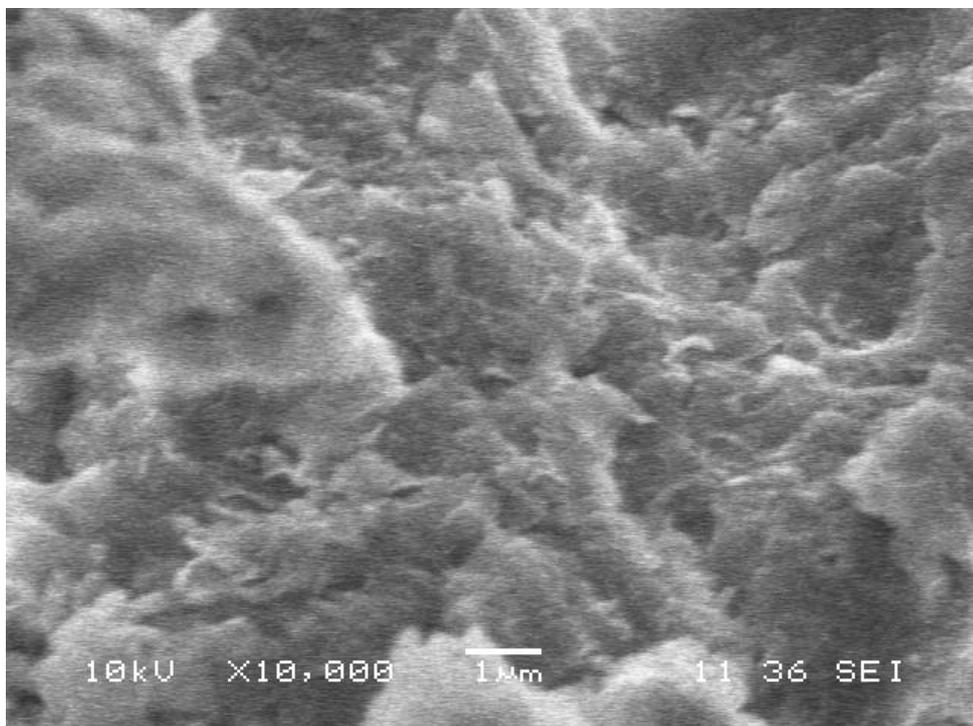


Figure 5.3 : Micrographes MEB de : (a) montm-Na et (b) montm-CdS(1,00).

### 5.3. Formation des nanocomposites

Le processus de synthèse de base peut se résumer comme suit, parce que la montmorillonite contient des cations échangeables, certains des cations  $\text{Cd} [\text{NH}_2\text{CSNH}_2]^{2+}$  accèdent aux espaces intercalaires au moyen de l'échange ionique. N'importe quel complexe résiduel établit un état d'équilibre entre l'adsorption sur les surfaces externes des particules d'argile et de rester en solution. Par conséquent, la décomposition du complexe précurseur au CdS donne à la fois des espèces sulfures intercalées dans l'espace interfoliaire des argiles ainsi que de plus grandes particules de sulfure à l'extérieur de l'argile. Le développement des nanocomposites est discuté ci-dessous en termes de processus d'échange d'ions à la température ambiante et le processus hydrothermal à  $120^\circ\text{C}$ .

#### 5.3.1. Processus d'échange d'ions

La première étape du processus de synthèse est l'échange cationique. L'utilisation du complexe  $\text{Cd} [\text{NH}_2\text{CSNH}_2]^{2+}$  permet l'exploitation de la capacité d'échange cationique (CEC) de la montmorillonite d'intercaler certaines espèces précurseurs. La limite théorique du processus d'échange est la moitié de la CEC de l'argile, parce que deux sites de charge peuvent accueillir au plus un cation complexe bivalent. Comme chaque molécule du complexe contient seulement un seul atome de Cd et un atome de S, les galeries reçoivent une faible charge de CdS, conduisant aux petites variations basales.

Les galeries de la montmorillonite puissent accueillir tous les cations précurseurs à n'importe quelle concentration initiale inférieure à la moitié de la CEC, mais l'échange complet de tous les cations disponibles ne se produira pas en raison de la nature de l'équilibre entre les  $\text{Cd} [\text{NH}_2\text{CSNH}_2]^{2+}$  et les ions  $\text{Na}^+$  en laissant une concentration résiduelle de complexe en solution. Ceci est cohérent avec la formation des nanoparticules aux faibles concentrations de précurseur.

Pour la série des photocatalyseurs, les valeurs de  $Dd_{001}$  augmente avec l'augmentation de la quantité initiale de précurseur jusqu'à ce qu'elles atteignent une valeur approximativement constante une fois la saturation de la CEC a lieu. Ce point de transition peut donner une meilleure estimation de la concentration du précurseur correspondant à la saturation des sites d'échange disponibles. C'est évident d'après les données représentées dans la Figure 5.4, la série forme une région linéairement croissante,

suivi par une région de plateau de  $Dd_{001}$  constante. Il semble raisonnable de conclure que l'apparition du plateau correspondant à la saturation de capacité d'échange de la montmorillonite. Ainsi, ce point de transition donne approximativement la meilleure estimation de la concentration de précurseur qui correspond à la saturation des sites d'échange qui est environ de 0,5 mmol /g de montmorillonite.

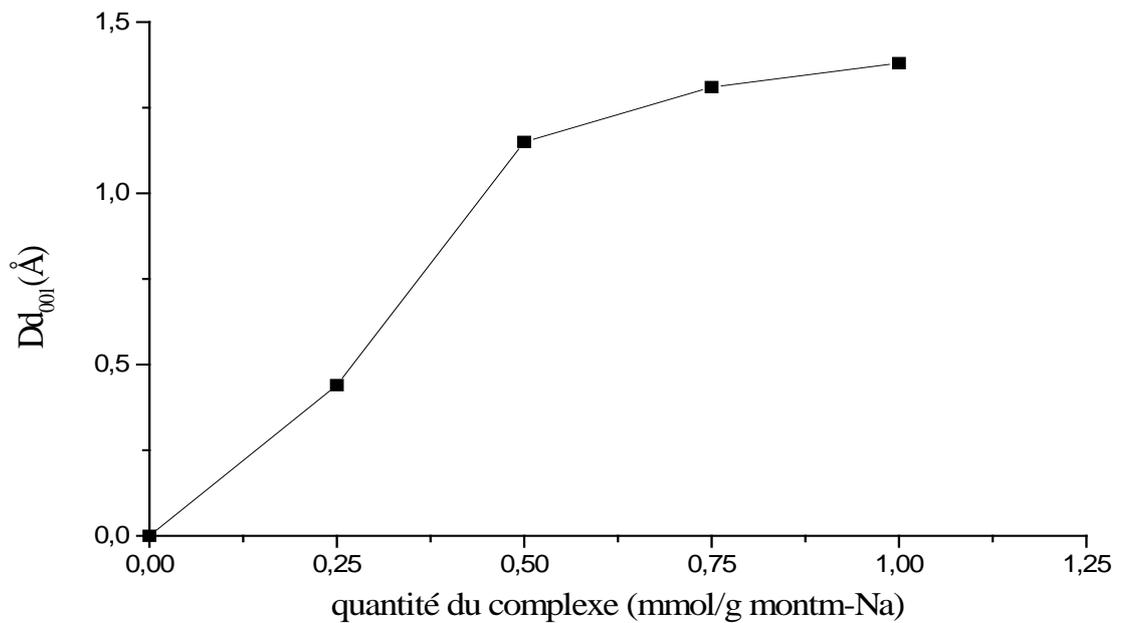


Figure 5.4 : Variation de la distance basale,  $Dd_{001}$ , en fonction de la quantité de précurseur complexe.

### 5.3.2. Processus hydrothermal

L'étape suivante du processus est le traitement hydrothermal, au cours de laquelle l'autoclave est réagi à 120°C.

Le processus de décomposition fait dans des solutions alcalines est plus facile à la formation de films de CdS. La réaction globale prévue dans ce cas est [49]:



Parce que, le processus de décomposition est fait dans des solutions aqueuses dans cette étude, peut être une meilleure réaction globale de décomposition est :



Cette réaction peut être exprimée par les deux semi-réactions suivantes ; qui représentent la décomposition de la thiourée au  $\text{H}_2\text{S}$ , et puis sa réaction avec les ions  $\text{Cd}^{2+}$  pour former  $\text{CdS}$ :



En réalité, la présence d'argile complique les réactions ci-dessus. Parce que, les nanoparticules du  $\text{CdS}$  se forment sur les substrats (surfaces externes des particules d'argile) après adsorption de la thiourée et le  $\text{Cd}$  (ou ces complexes) [49].

#### 5.4. Tests photocatalytiques

Il est rapporté que la montmorillonite possède une forte habilité pour adsorber les composés organiques à partir des solutions aqueuses [50], et le  $\text{CdS}$  pourrait être utilisé comme photocatalyseur pour la dégradation photoréductive des polluants des eaux. Pour démontrer l'applicabilité potentielle des composites montm- $\text{CdS}$ , l'activité catalytique de ces composites est déterminée via la dégradation du bleu de méthylène et rhodamine 6G en solution aqueuse comme réaction sous irradiation proche UV-Visible.

Plusieurs expériences ont été fait pour investir l'activité photocatalytique des composites montm- $\text{CdS}$ , les solutions aqueuses des colorants R6G et BM sont traités par montm-Na,  $\text{CdS}$  pur et les composites montm- $\text{CdS}$  sous irradiation proche UV-Visible ou à l'obscurité.

##### 5.4.1. Test de photolyse

Dans cette partie, les solutions aqueuses des colorants R6G et BM sont traitées par irradiation proche UV-Visible seule et les résultats sont illustrés dans la Figure 5.5.

D'après cette figure, les expériences de photolyse ont montré que moins de 1% de rhodamine 6G et bleu de méthylène ont été décomposés après trois heures d'irradiation, ce qui indique que les deux colorants ont une bonne photostabilité sous irradiation de lumière proche UV-Visible.

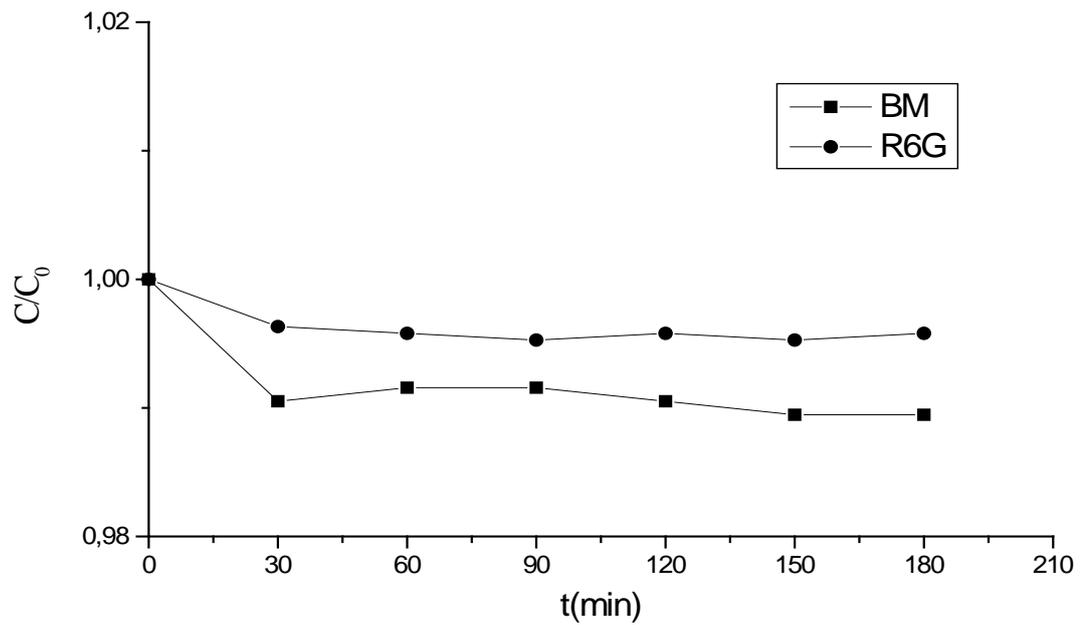


Figure 5.5 : Taux de photolyse des colorants R6G et BM en fonction du temps.

#### 5.4.2. Cinétique d'adsorption des colorants

L'adsorption à la surface du catalyseur est l'étape initiale indispensable à la photocatalyse, procédé hétérogène nécessitant un contact entre la molécule à dégrader et le catalyseur. Les interactions entre le photocatalyseur solide et les molécules organiques en phase aqueuse jouent un rôle très important dans les mécanismes de dégradation photocatalytique [18].

Dans cette partie, les solutions aqueuses des colorants R6G et BM sont traitées par montm-Na, CdS pur et les composites montm-CdS à l'obscurité et les résultats sont illustrés par la Figure 5.6 et le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 : Taux d'adsorption du BM et R6G sur les différents catalyseurs, montm-Na et CdS pur.

Catalyseur	Taux d'adsorption(%)	
	BM	R6G
montm-CdS(1,00)	43,31	40,28
montm-CdS (0,75)	34,35	35,18
montm-CdS (0,50)	27,61	30,25
montm-CdS (0,25)	20,02	23,42
montm-Na	10,53	09,08
CdS pur	05,48	04,36

Il peut être remarqué qu'à environ 10% des colorants est éliminée par montm-Na à l'obscurité à cause de l'adsorption de montm-Na (courbe e), mais il y a une élimination très faible par le CdS pur (5%) (courbe f), alors qu'à environ de 40% est éliminée par les composites montm-CdS sous même conditions (courbes a – d). Cela indique que la montm-Na et les composites montm-CdS ont une habilité adsorptive pour éliminer les colorants R6G et BM sans irradiation proche UV-Visible. La différence entre leur capacité d'adsorption résulte de différentes natures de surface, la surface des composites montm-CdS est plus hydrophobe par rapport à celle de montm-Na. Parce que les deux colorants possèdent des larges cations organiques, ils peuvent être facilement adsorbés sur les surfaces hydrophobes. Pour cela, ils peuvent être facilement adsorbés sur les composites montm-CdS.

On constate aussi que l'ensemble des courbes présentent un temps d'équilibre d'adsorption de 30 minutes.

A partir de ces résultats, on peut conclure que le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration des colorants en solution.

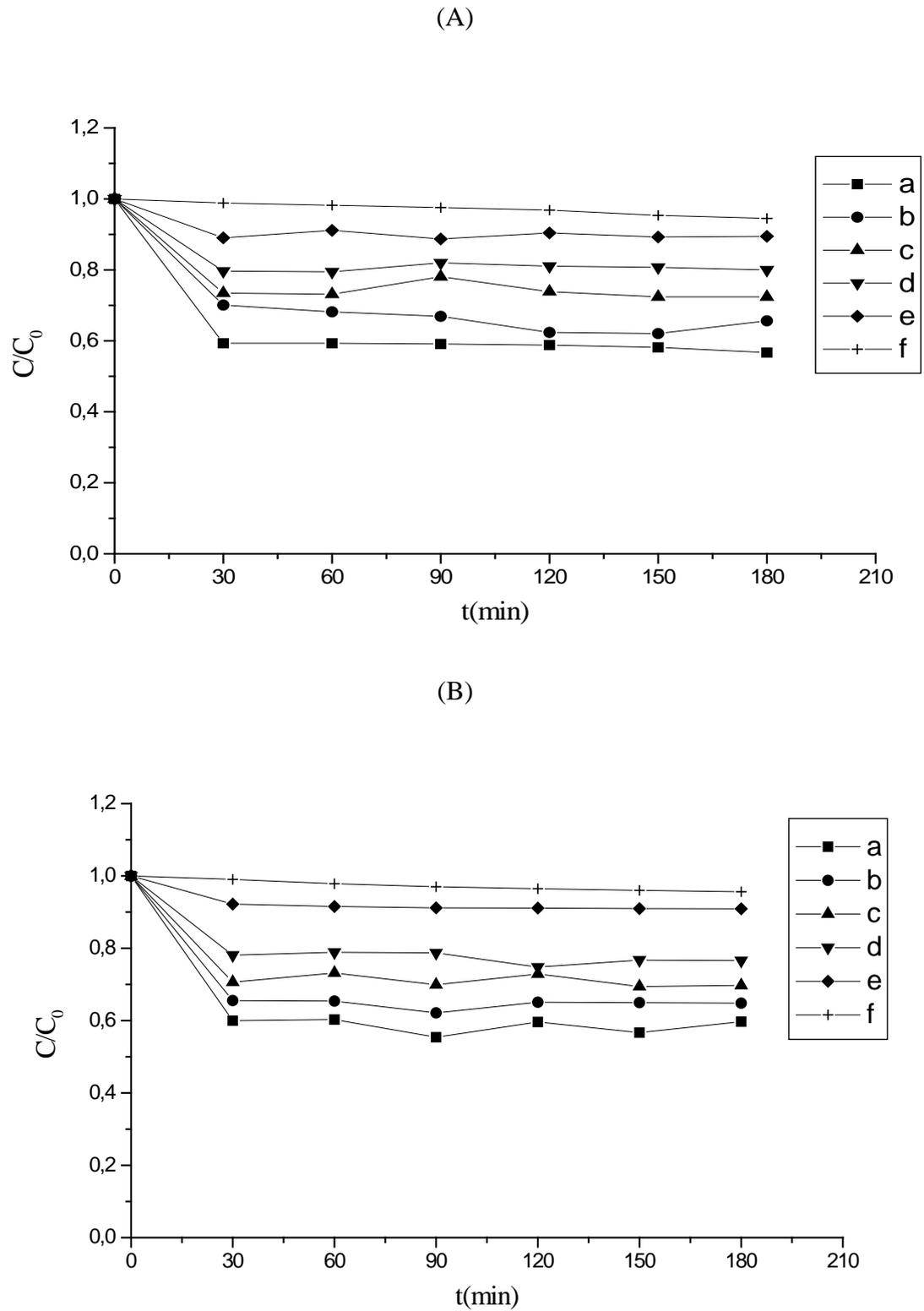


Figure 5.6 : Taux d'adsorption des colorants BM et R6G en fonction du temps : (A) BM , (B) R6G , (a) montm-CdS (1,00) , (b) montm-CdS (0,75) , (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur .

### 5.4.3. Test de photodégradation des colorants

#### 5.4.3.1. Activité photocatalytique des catalyseurs

Dans cette partie, les solutions aqueuses des colorants sont traitées par montm-Na, CdS pur et les composites montm-CdS sous irradiation proche UV-Visible.

La relation entre l'efficacité de photodégradation de R6G et BM par les différents photocatalyseurs et le temps d'irradiation sont représentés dans la Figure 5.7. Et les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le Tableau 5.4.

Sous irradiation proche UV-Visible, les composites montm-CdS montrent une activité très élevée pour éliminer les colorants R6G et BM à partir des solutions aqueuses que la montm-Na. Pour le catalyseur montm-CdS (1,00) ; 91,88% et 90,28% de BM et R6G, respectivement, ont été photodégradés après trois heures d'irradiation ; tandis que seulement 10,64%(9,40%) et 15,59%(15,49%) de BM(R6G) ont été photodégradés pour la montm-Na et le CdS pur, respectivement.

Tableau 5.4 : Taux de dégradation du BM et R6G par les différents catalyseurs, montm-Na et CdS pur.

catalyseur	Taux de dégradation(%)	
	BM	R6G
montm-CdS(1,00)	91,88	90,28
montm-CdS (0,75)	87,56	82,09
montm-CdS (0,50)	82,72	71,58
montm-CdS (0,25)	68,91	61,08
montm-Na	10,64 (quantité adsorbée)	09,40(quantité adsorbée)
CdS pur	15,59	15,49

La Figure 5.7 indique que les photoactivités du montm-CdS (0,25) ; montm-CdS (0,50) ; montm-CdS (0,75) et montm-CdS (1,00) ont été améliorées de façon significative par comparaison avec montm-Na et le CdS pur. Ceci s'explique par le transfert plus rapide des électrons à travers les espaces intercalaires aux surfaces des couches de montmorillonite, qui est bénéfique pour retarder la recombinaison des transporteurs photogénérés et, par conséquent, l'amélioration de la photoactivité.

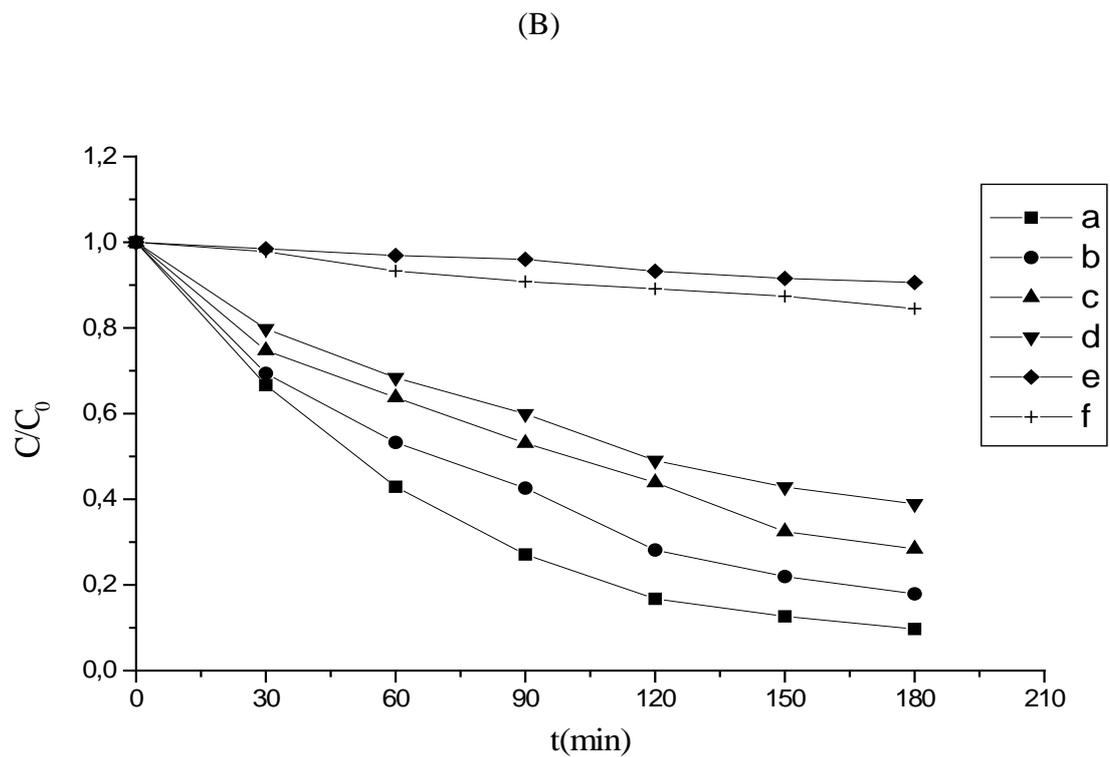
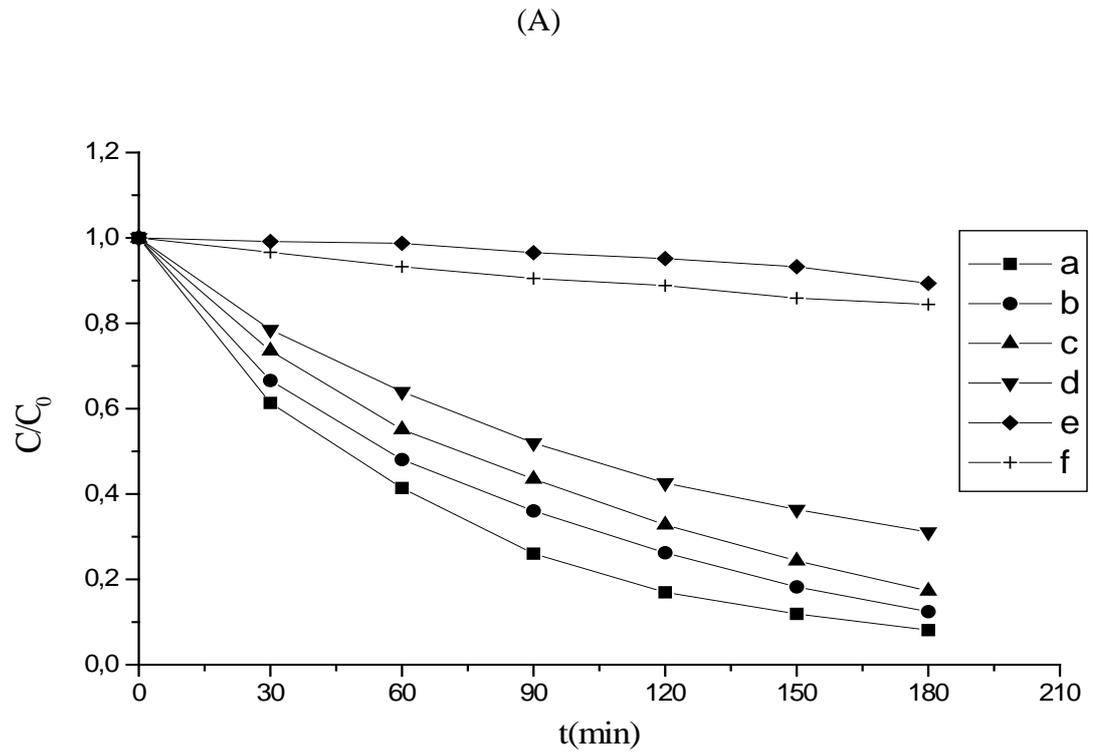


Figure 5.7 : Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps : (A) BM, (B) R6G, (a) montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur.

Les résultats sont comparables à ceux de Xiao et al [3] qui ont utilisé des nanocomposites CdS/Rectorite pour la dégradation de rhodamine B. Ces derniers ont rapporté que le CdS supporté (fixé sur support) a une performance et une stabilité supérieures à celles de celui non supporté.

Miao et al [50] ont utilisé des composites à base de montmorillonite et ZnS pour la dégradation d'une solution aqueuse d'eosin B. Ils ont rapporté que les nanoparticules de ZnS sont déposées sur la montmorillonite, et que la montmorillonite, comme support, stabilise les nanoparticules de ZnS pour éviter leur agrégation, ainsi la montmorillonite modifiée peut adsorber les molécules d'eosinB, qui est favorable pour fournir plus d'opportunité aux molécules de colorant d'être en contact avec les nanoparticules de ZnS déposés à la surface de la montmorillonite. Pour cela les composites préparés ZnS-montmorillonite montrent une activité photocatalytique élevée pour dégrader l'eosin B.

#### 5.4.3.2. Mécanisme de décoloration des colorants

La décoloration photocatalytique des colorants est bien documenté dans la littérature, aussi il est bien connue d'utiliser des radicaux  $\text{OH}^\circ$  qui sont produite dans des séries de réactions. Ces radicaux attaquent la molécule de colorant et fait sa dégradation [56]. Dans le cas où le CdS est utilisé comme catalyseur, la faible photoactivité de catalyseur est connue d'être le résultat de la recombinaison rapide des électrons et trous photogénérés.

L'activité photocatalytique de CdS peut être améliorée en retardant la recombinaison électron-trou. La méthode principale de ralentissement de recombinaison est à travers l'intercalation du CdS dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite. La présence de la montmorillonite augmente l'activité photocatalytique par le piégeage des électrons qui empêche la recombinaison des charges (électron-trou) et par conséquent favorise les réactions interfaciales.

Pour les composites (montmorillonite /CdS), la dégradation des colorants est plus rapide que pour le CdS pur, parce que l'oxydation du colorant consomme les trous photoexcités efficacement en atténuant la recombinaison électron-trou.

La décoloration photocatalytique des colorants dans la solution est initiée par la photoexcitation des semiconducteurs, suivi par la formation de la paire électron-trou sur la surface du catalyseur (Eq. (1)) [23]. Au cours de la photocatalyse, le catalyseur CdS dans

la résolution des colorants détruit non seulement les systèmes conjugués des colorants, mais aussi sa structure moléculaire. Le fort potentiel oxydatif du trou  $h_{VB}^+$  dans le catalyseur permet l'oxydation directe du colorant à des intermédiaires réactifs (Eq. (2)) [23].



Un autre intermédiaire réactif qui est responsable de la dégradation est le radical hydroxyle ( $OH^\circ$ ) est formé soit par la décomposition d'eau (Eq. (3)) ou par réaction du trou avec ( $OH^-$ ) (Eq. (4)). Le radical hydroxyle est un oxydant extrêmement fort et non sélectif ( $E^\circ=3,06$  V) qui conduit à la minéralisation complète ou partielle de plusieurs produits chimiques organiques [23]:



#### 5.4.3.3. Effets des paramètres opérationnels sur la dégradation des colorants

##### A/ Effet de la concentration en catalyseur

L'effet de la concentration en catalyseur montm-CdS (1,00) sur la dégradation des colorants BM et R6G est représenté par la Figure 5.8. Ainsi les résultats des taux de dégradation sont donnés dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 : Effet de la concentration en catalyseur sur le taux de dégradation du BM et R6G.

[montm-CdS (1,00)] (g.L <sup>-1</sup> )	Taux de dégradation(%)	
	BM	R6G
1,0	91,88	90,28
0,6	85,56	83,19
0,2	75,34	77,52

D'après ces résultats, on remarque que la concentration en catalyseur de  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$  a présenté les meilleurs résultats que  $0,6$  et  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ . Ceci s'explique par le fait qu'une concentration en catalyseur faible ne produit pas suffisamment de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\circ$ ) responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur engendre une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface de catalyseur, qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une meilleure photodégradation des colorants [7].

Rauf et al [56] qui ont utilisé un catalyseur mixte Ti-Cr dans la dégradation photocatalytique de BM. Ils ont montré que l'augmentation de la masse de catalyseur à une certaine limite. Au bout de 240 minutes de réaction et avec 250 ml de la solution de BM de concentration  $5.10^{-6} \text{ M}$ , les taux de dégradation étaient de 60% ; 65% ; 70% et 66% pour les masses de catalyseur de 0,10 ; 0,13 ; 0,16 et 0,18 g, respectivement.

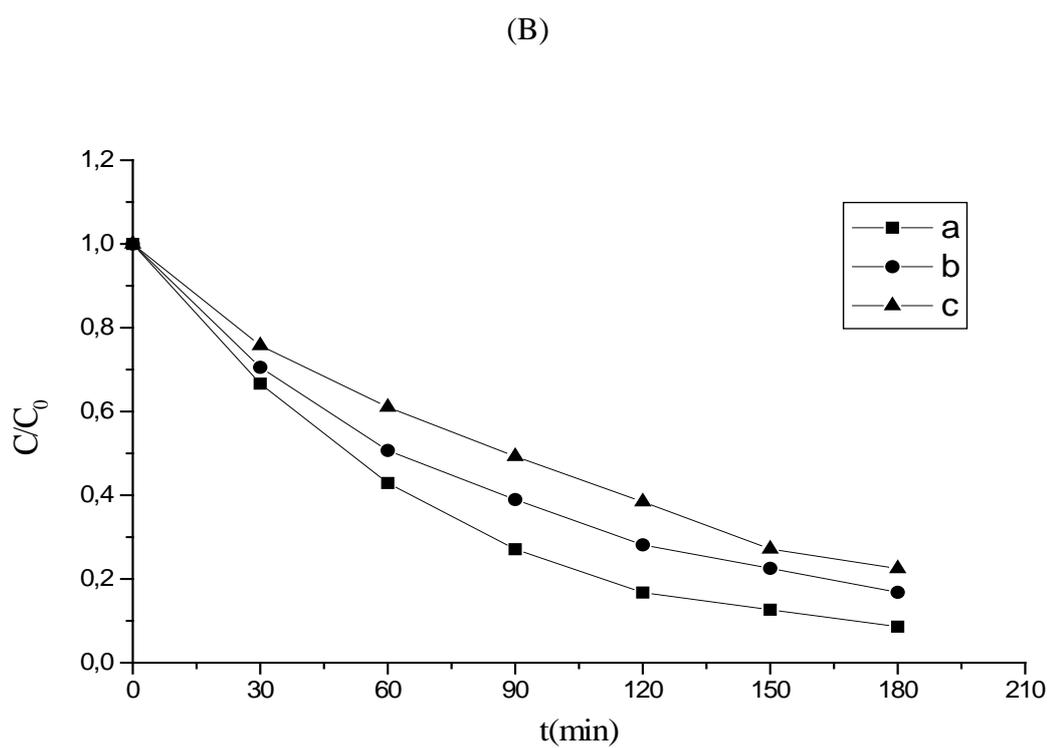
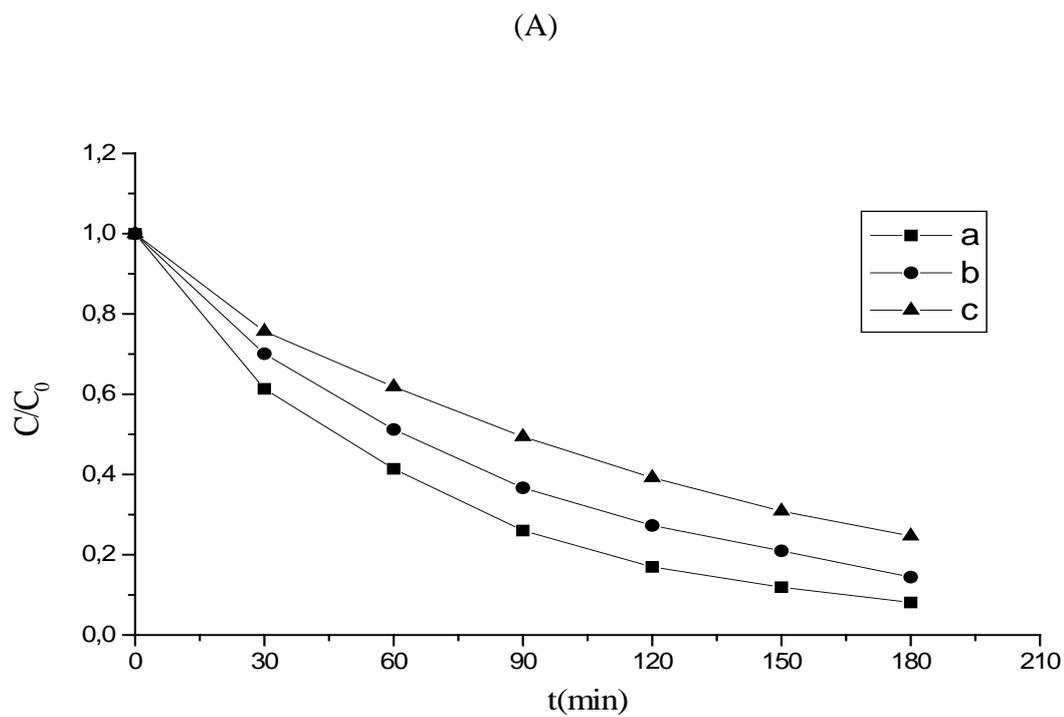


Figure 5.8 : Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps à différentes concentrations en catalyseur montm-CdS(1,00) : (A) BM, (B) R6G, (a)  $1,0 \text{ g.L}^{-1}$ , (b)  $0,6 \text{ g.L}^{-1}$  et (c)  $0,2 \text{ g.L}^{-1}$ .

### B/ Effet de la concentration en polluant

Afin d'évaluer l'effet de la concentration initiale du colorant sur le taux de dégradation des colorants. Une comparaison entre les taux de dégradation des différentes concentrations initiales de BM et R6G est montrée dans la Figure 5.9. Et les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation des deux colorants sont donnés dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6 : Effet de la concentration en polluant sur le taux de dégradation du BM et R6G.

[colorant] (mg.L <sup>-1</sup> )	Taux de dégradation(%)	
	BM	R6G
20	91,88	90,28
30	85,88	85,24
40	76,18	75,78
50	67,43	61,02

Comme on le voit, plus que la concentration initiale du colorant augmente, le taux de dégradation également diminue. Il pourrait être que les radicaux libres disponibles ne sont pas suffisants pour le processus de photodégradation lorsque le BM et R6G sont présents à des niveaux élevés. Cela signifie que par la concentration croissante des colorants BM et R6G, la plupart de la lumière proche UV-Visible sera absorbée par les molécules des colorants au lieu du catalyseur CdS, et donc la production des radicaux OH<sup>°</sup> sera baissé et par conséquent la dégradation des colorants sera faible.

Rauf et al [56] qui ont utilisé un catalyseur mixte de Ti-Cr pour la dégradation du BM. Au bout de 240 minutes de réaction et avec 250 ml de solution de BM et une concentration en catalyseur de 0,16 g, les taux de dégradation étaient de 70% ; 64% ; 57% et 53% pour les concentrations de BM de  $5.10^{-6}$  ;  $1.10^{-5}$  ;  $2,5.10^{-5}$  et  $4.10^{-5}$  mol. L<sup>-1</sup>, respectivement.

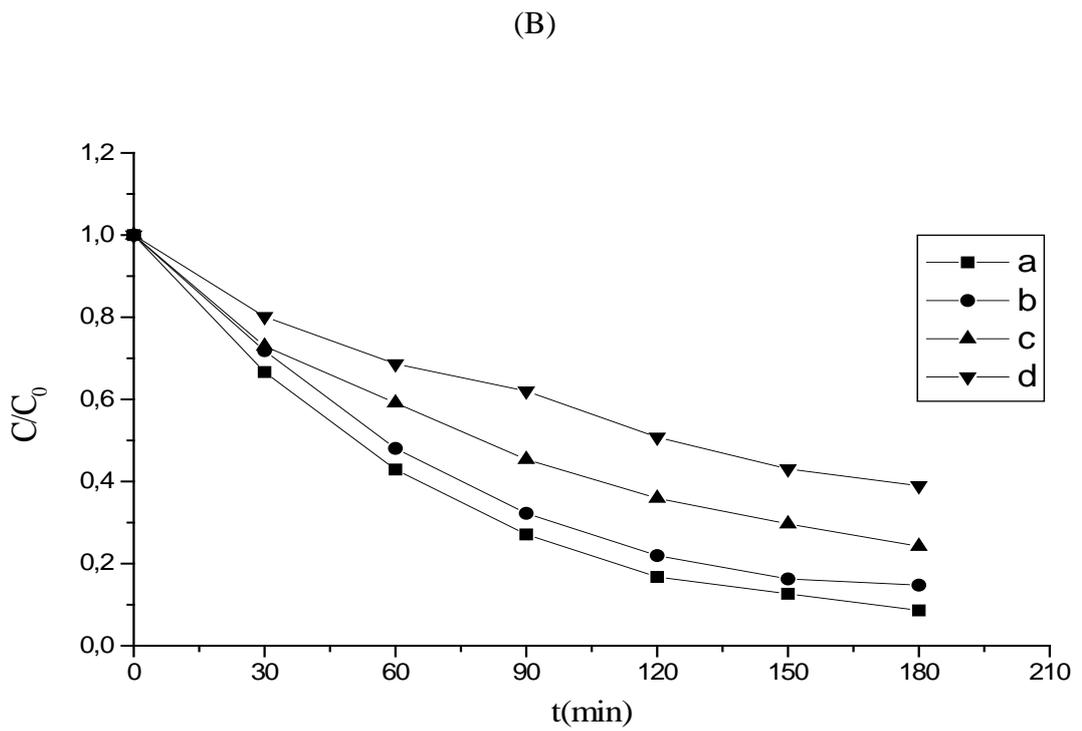
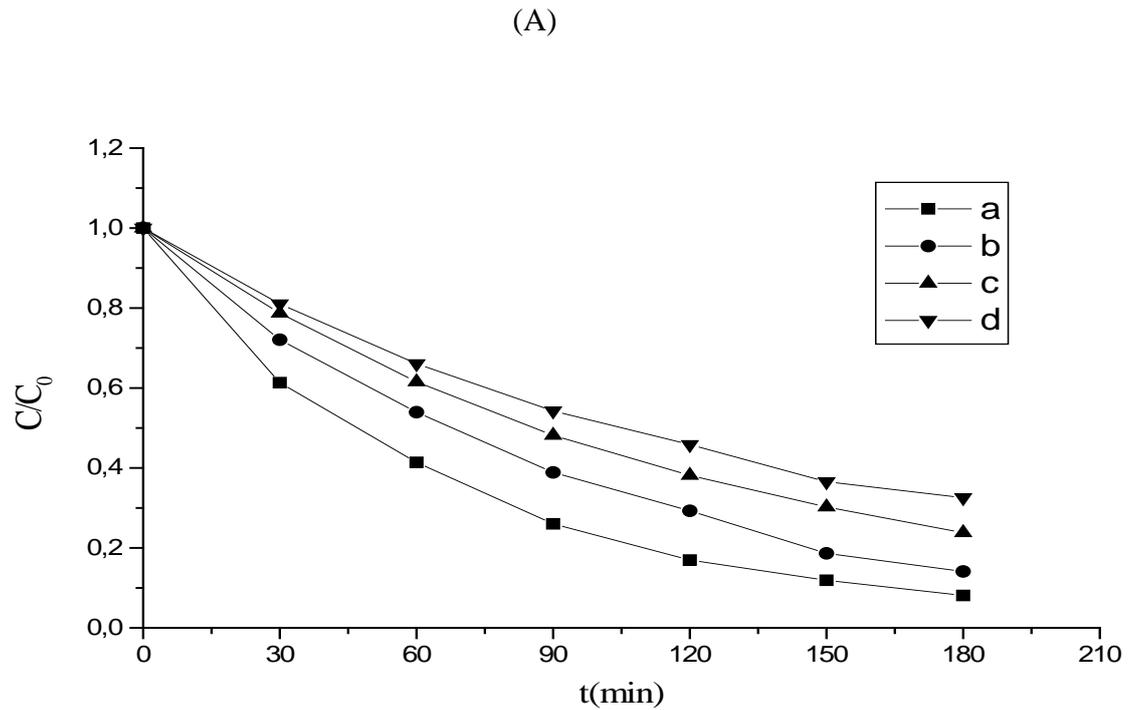


Figure 5.9 : Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps à différentes concentrations en colorants : (A) BM, (B) R6G, (a) 20 mg.L<sup>-1</sup>, (b) 30 mg.L<sup>-1</sup>, (c) 40 mg.L<sup>-1</sup> et (d) 50 mg.L<sup>-1</sup>.

### C/ Effet du pH

Afin d'étudier l'effet du pH de la solution sur le taux de dégradation des deux colorants. Une comparaison entre les taux de dégradation du BM et R6G à différentes pH (pH de solution ,3 et 9) est montrée dans la Figure 5.10. Et les résultats de l'effet de ce paramètre sur le taux de dégradation des deux colorants sont donnés dans le Tableau 5.7.

Tableau 5.7 : Effet du pH sur le taux de dégradation du BM et R6G.

pH	Taux de dégradation(%)	
	BM	R6G
3	98,42	98,74
6,68	91,88	-
6,35	-	90,28
9	65,33	63,13

D'après les résultats obtenus, on remarque que la photodégradation est favorisée à pH acide (pH=3) et défavorisée à pH basique (pH=9). Ceci s'explique par le fait qu'à pH acide, les molécules des colorants sont hydrophobes, ce qui favorisent le rapprochement des molécules des colorants vers la surface de catalyseur et par conséquent leur dégradation, contrairement à pH basique, les molécules des colorants sont très hydrophiles qui tendent à rester en solution que de rapprocher vers la surface de catalyseur et réagir avec les OH<sup>°</sup>.

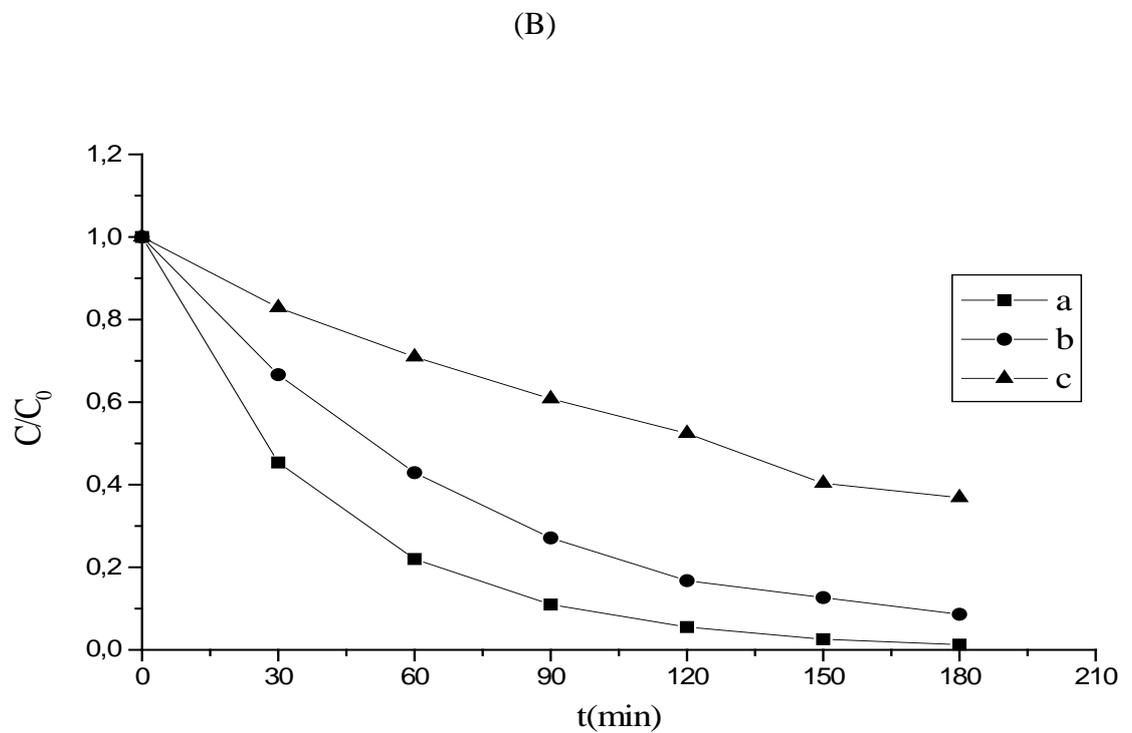
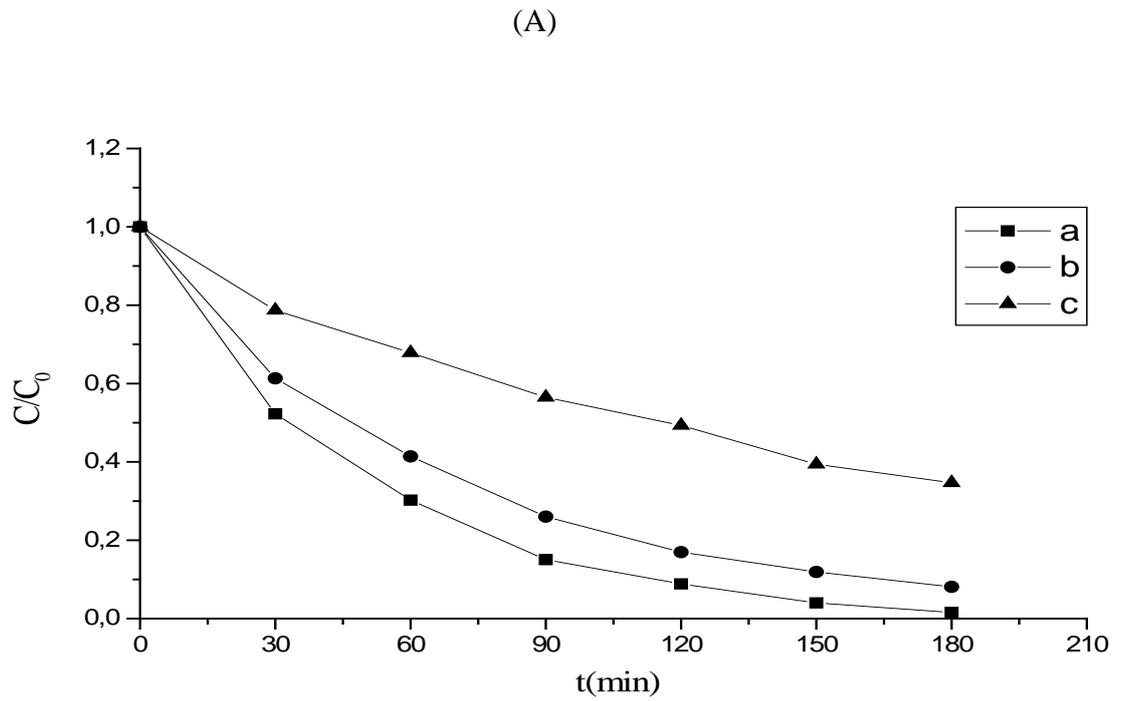


Figure 5.10 : Taux de photodégradation des colorants BM et R6G en fonction du temps à différents pH : (A) BM, (B) R6G, (a) pH= 3, (b) pH de solution et (c) pH=9.

### 5.5. Cinétique de dégradation photocatalytique

A partir des résultats de l'analyse cinétique de dégradation des solutions des colorants, une relation linéaire est observée en utilisant l'expression de vitesse du premier ordre, qui est dans sa formule linéaire est donnée par :

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

Les ajustements linéaires de données entre  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  et le temps d'irradiation  $t$  représentés par les Figures (5.11-5.14) confirment l'applicabilité de ce modèle en terme de valeur de coefficient de corrélation ( $R^2$ ) qui a été supérieur à 0.97 comme s'est démontré dans les Tableaux (5.8-5.9). Cela indique que le modèle proposé est en bon accord avec les données expérimentales.

Les résultats des constantes de vitesse apparente  $K_{app}$  obtenues à partir des pentes des droites sont donnés dans les Tableaux (5.8-5.9).

Tableau 5.8 : Constantes de vitesse de dégradation de BM et R6G par montm-Na, CdS pur et composites montm-CdS.

catalyseur	BM		R6G	
	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
montm-CdS(1,00)	0,014	0,996	0,013	0,990
montm-CdS (0,75)	0,011	0,997	0,009	0,992
montm-CdS (0,50)	0,009	0,998	0,007	0,990
montm-CdS (0,25)	0,006	0,991	0,005	0,984
montm-Na	0,001	0,972	0,001	0,984
CdS pur	0,001	0,985	0,001	0,982

Tableau 5.9 : Constantes de vitesse de dégradation de BM et R6G à différents paramètres opérationnels.

paramètre			colorant	
			BM	R6G
[montm-CdS (1,00)] (g.L <sup>-1</sup> )	0,2	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,007	0,008
		R <sup>2</sup>	0,998	0,995
	0,6	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,010	0,010
		R <sup>2</sup>	0,998	0,994
	1,0	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,014	0,013
		R <sup>2</sup>	0,996	0,990
[colorant] (mg.L <sup>-1</sup> )	20	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,014	0,013
		R <sup>2</sup>	0,996	0,990
	30	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,010	0,011
		R <sup>2</sup>	0,996	0,981
	40	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,008	0,008
		R <sup>2</sup>	0,999	0,991
	50	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,006	0,005
		R <sup>2</sup>	0,995	0,987
pH	3	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,021	0,024
		R <sup>2</sup>	0,991	0,999
	6,35	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	-	0,013
		R <sup>2</sup>	-	0,990
	6,68	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,014	-
		R <sup>2</sup>	0,996	-
	9	K <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,006	0,005
		R <sup>2</sup>	0,992	0,993

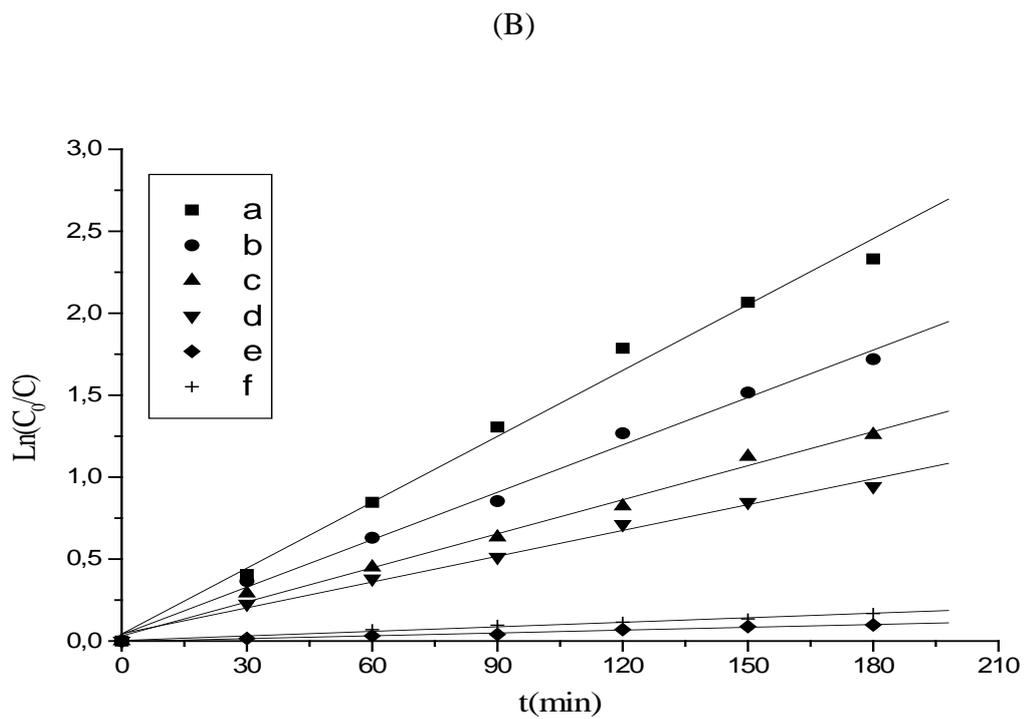
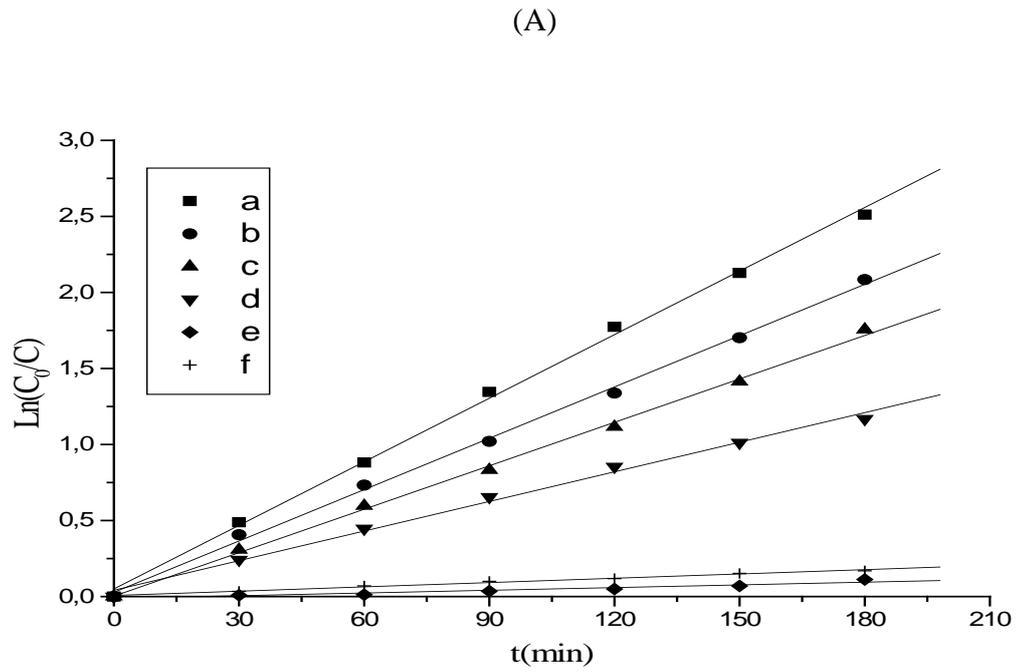


Figure 5.11 : Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G par montm-Na, CdS pur et les composites montm-CdS :(A) BM, (B)R6G, (a)montm-CdS (1,00), (b) montm-CdS (0,75), (c) montm-CdS (0,50), (d) montm-CdS (0,25), (e) montm-Na et (f) CdS pur.

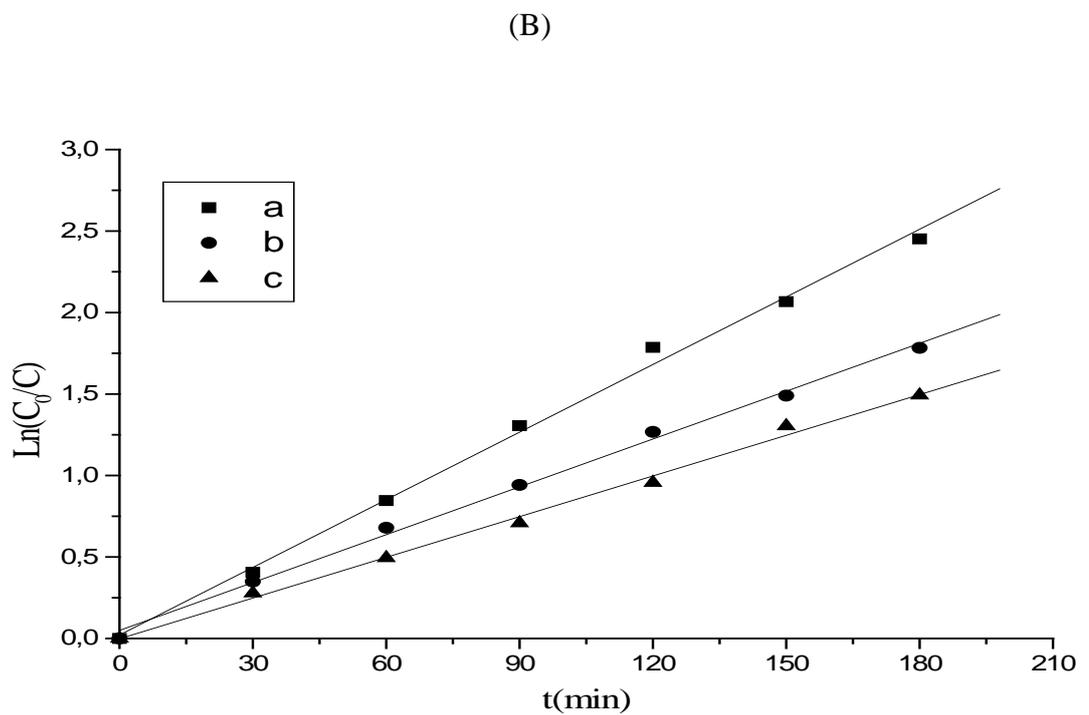
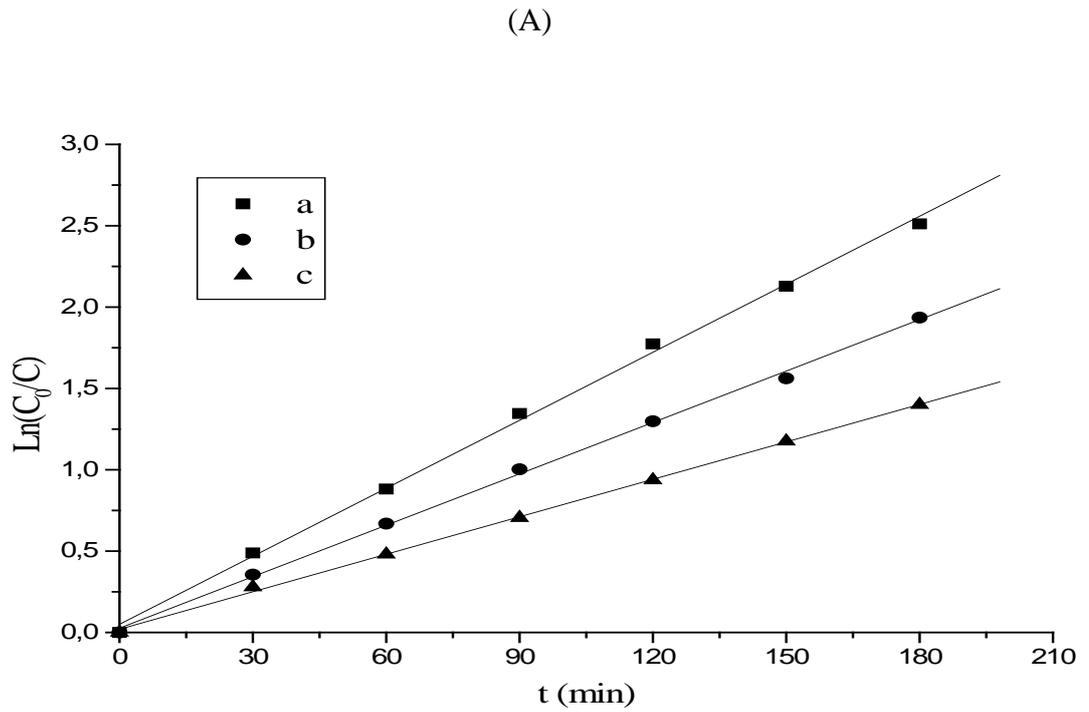


Figure 5.12 : Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G à différentes concentrations en catalyseur montm-CdS (1.00): (A) BM, (B) R6G, (a) 1,0 g.L<sup>-1</sup>, (b) 0,6 g.L<sup>-1</sup> et (c) 0,2 g.L<sup>-1</sup>.

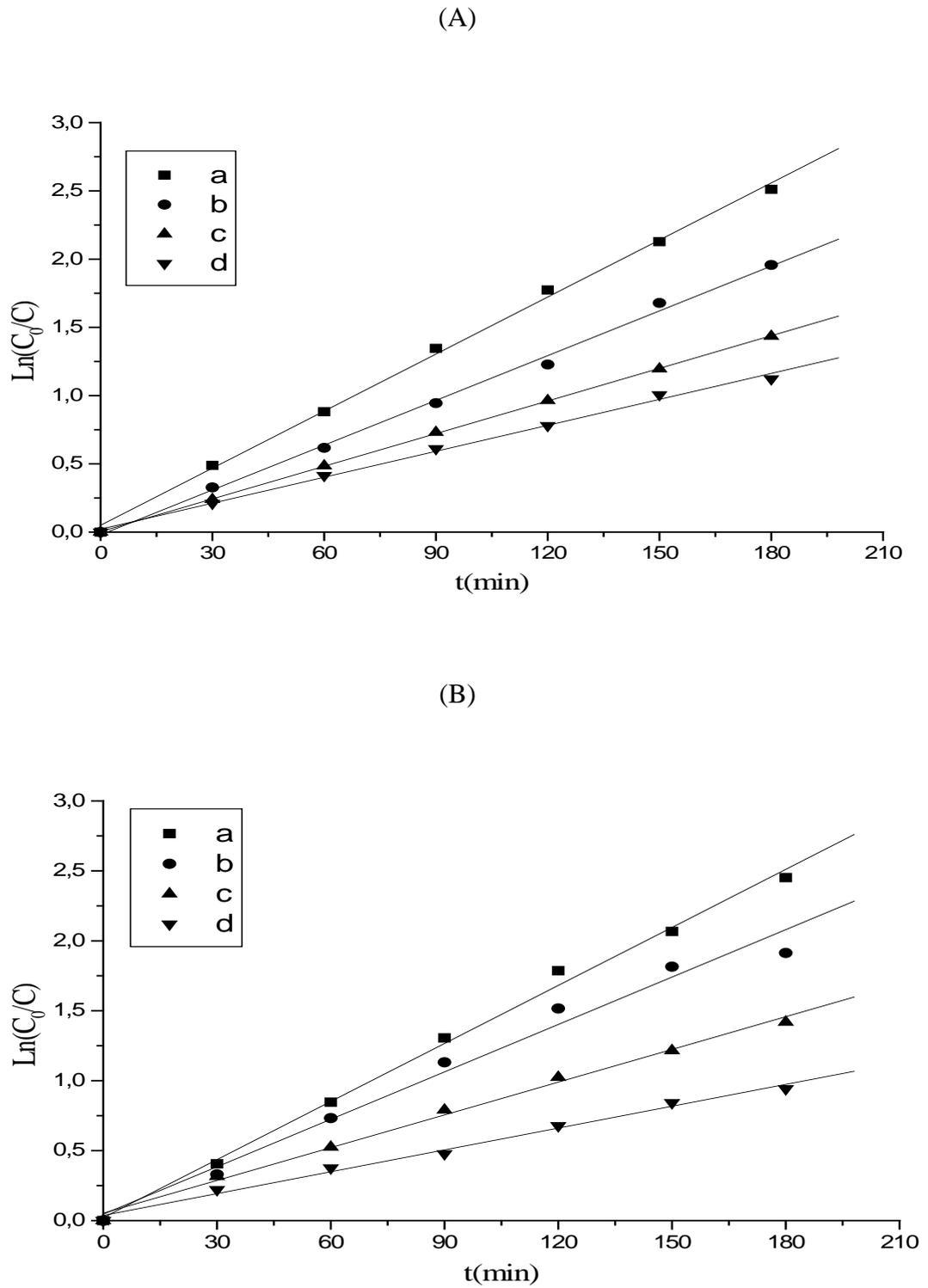


Figure 5.13 : Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G à différentes concentrations en colorants: (A) BM, (B) R6G, (a) 20 mg.L<sup>-1</sup>, (b) 30 mg.L<sup>-1</sup>, (c) 40 mg.L<sup>-1</sup> et (d) 50 mg.L<sup>-1</sup>.

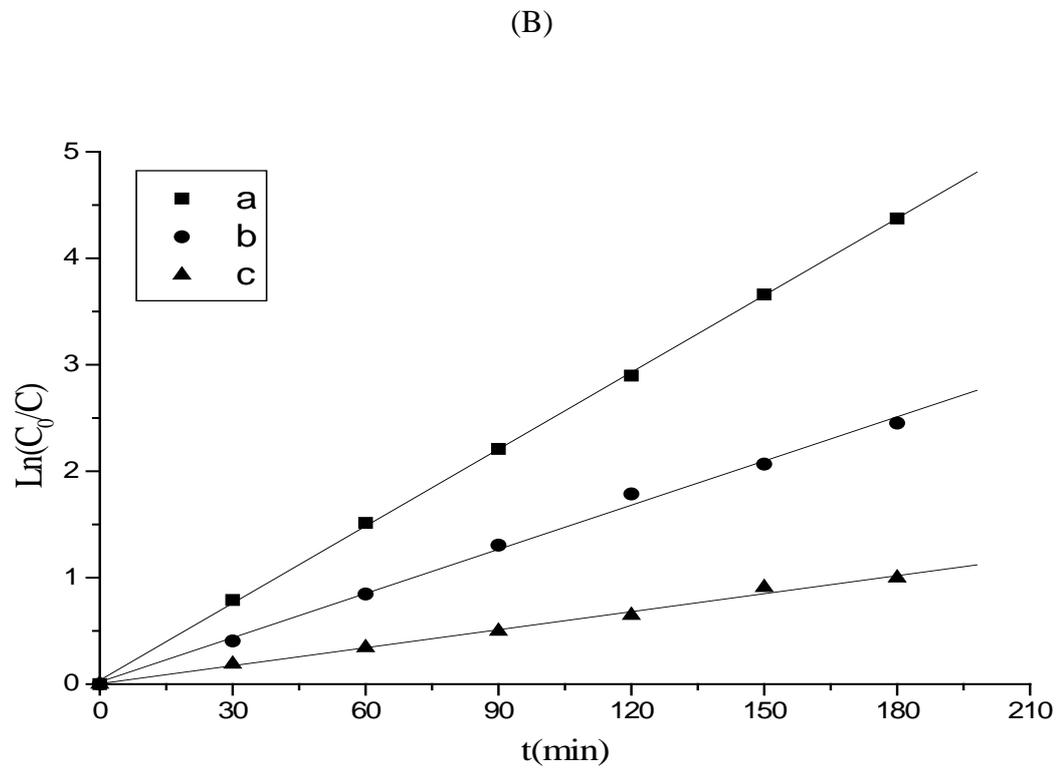
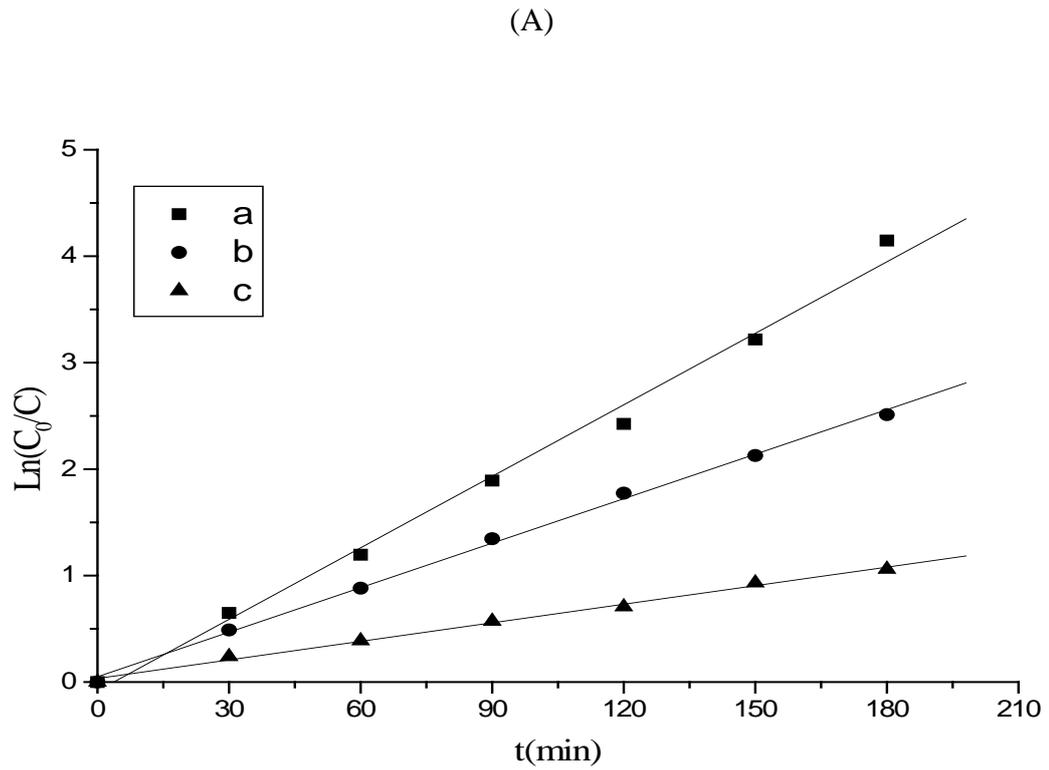


Figure 5.14 : Cinétique de photodégradation des colorants BM et R6G à différents pH: (A) BM, (B) R6G, (a)  $\text{pH}=3$ , (b)  $\text{pH}$  de solution et (c)  $\text{pH}=9$ .

## CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation et l'application des nanocomposites à base de montmorillonite et de sulfure de cadmium dans la photodégradation de deux colorants textiles : bleu de méthylène et rhodamine 6G.

Une série de nanocomposites montmorillonite-CdS ont été préparés à partir de la montmorillonite et de différentes quantités de précurseur complexe de CdS par méthode hydrothermale. Ce processus de synthèse implique l'échange d'ion à température ambiante suivie par traitement hydrothermale. Ces composites se composaient de petits piliers de CdS dans les galeries d'argile et des nanoparticules de CdS dispersés à la surface d'argile.

La caractérisation des nanocomposites montmorillonite-CdS par : Infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X, fluorescence X et microscopie électronique à balayage montre que :

- Les intensités des pics attribués à l'eau adsorbée entre les feuillets dans les spectres IRTF diminuent légèrement au fur et à mesure que la quantité de CdS par montmorillonite augmente ; ce qui suggère que les piliers de CdS appauvrissent partiellement l'eau dans ces régions de la montmorillonite.
- L'expansion légère de la distance basale dans les diffractogramme DRX est la preuve d'existence de petits piliers de CdS dans les nanocomposites montmorillonite/CdS ; les diffractogramme montrent aussi des pics de diffraction caractéristiques de la phase cristalline hexagonale de CdS.
- L'analyse de fluorescence X et microscopie électronique à balayage montrent l'existence des nanoparticules à la surface d'argile.

Les tests de photolyse indiquent que les colorants BM et R6G ont une bonne photostabilité à l'irradiation proche UV-Visible par contre ils sont éliminés par adsorption.

Les résultats des expériences photocatalytiques montrent que:

- Les nanocomposites montmorillonite/CdS ont une photoactivité beaucoup plus élevée pour la photodégradation des colorants BM et R6G que celle de la montmorillonite sodique et le CdS pur.
- Le taux de photodégradation des colorants augmente en augmentant la concentration en catalyseur de 0,2 à 1,0 g.L<sup>-1</sup>.
- Le taux de photodégradation des colorants augmente en diminuant la concentration en polluant de 50 à 20 mg. L<sup>-1</sup>.
- La photodégradation est favorisée à pH acide (pH=3) qu'à pH de solution et basique (pH=9).

L'analyse cinétique des résultats expérimentaux des expériences photocatalytiques montrent qu'ils obéissent au modèles de Langmuir-Hinshelwood et que le degré de la réaction est 1.

Arrivée à ce stade et à travers tous les résultats obtenus dans ce présent travail, il est souhaitable de poursuivre cette étude en :

- Utilisant l'irradiation solaire pour la dégradation.
- Utilisant des pesticides et herbicides comme polluant.

**APPENDICE A****LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS**

Abs	: Absorbance.
Å	: Angströms.
Al	: Aluminium.
Bc	: Bande de conduction.
BM	: Bleu de méthylène.
Bv	: Bande de valence.
Ca	: Calcium.
Cd	: Cadmium.
CdS	: Sulfure de cadmium.
CDTA	: Centre de Développement des Technologies Avancées.
CEC	: Capacité d'échange cationique (meq/g).
C	: Concentration du réactif à temps t ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
$C_0$	: Concentration initiale ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).
DCO	: Demande chimique en oxygène.
DRX	: Diffraction des rayons X.
$d_{001}$	: Distance basale (Å).
eV	: Electronvolt.
Fe	: Fer.
FX	: Fluorescence X.
HR	: Humidité relative(%).
IRTF	: Infrarouge à Transformée de Fourier.
L	: Epaisseur de la cellule (cm).
L-H	: Langmuir-Hinshelwood.

mA	: Milliampère.
mV	: Millivolt.
montm-Na	: Montmorillonite sodique.
MEB	: Microscopie électronique à balayage.
Na	: Sodium.
nm	: Nanomètre.
OMS	: Organisation mondiale de la santé.
POAs	: Procédés d'Oxydation Avancée.
$K_{app}$	: Constante de vitesse apparente de la réaction ( $\text{min}^{-1}$ ).
kV	: Kilovolts.
$R^2$	: Coefficient de corrélation.
R6G	: Rhodamine 6G.
Si	: Silicium.
S	: Soufre.
t	: Temps d'irradiation (min).
UV	: Ultra-violet.
Vis	: Visible.
$\varepsilon$	: Coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ).
$\lambda_{max}$	: Longueur d'onde maximale d'absorption (nm).
$\mu\text{m}$	: Micromètre.

## APPENDICE B

### Courbes d'étalonnage du bleu de méthylène et rhodamine 6G.

Tableau 1 : Etalonnage de bleu de méthylène et rhodamine 6G.

C (mg.L <sup>-1</sup> )	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
BM	0	0,112	0,220	0,319	0,426	0,530	0,608	0,701	0,781	0,839	0,949
R6G	0	0,228	0,443	0,643	0,813	1,019	1,199	1,391	1,544	1,710	1,904

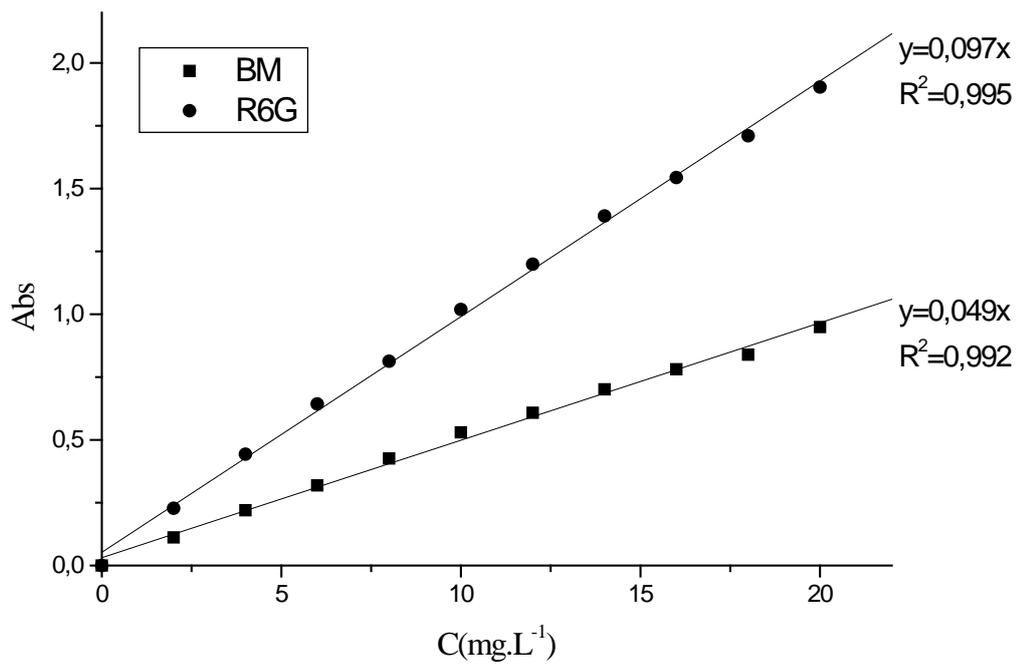


Figure.1 : Courbes d'étalonnage des deux colorants.

## REFERENCES

1. 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.
2. Banat,F., Al-Asheh,S., Al-rawashdeh ,M., nusair, M., “ Photodegradation of methylene blue dye by the UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and UV/acetone oxidation process” , Desalination, V.181,(2005),225-232.
3. Xiaoa,J ., Penga,T., Daia,K ., Zana, L., Penga, Z., “ Hydrothermal synthesis, characterization and its photoactivity of CdS/Rectorite nanocomposites” , Journal of Solid State Chemistry,V.180, (2007), 3188–3195.
4. Boeglin, J.C., “ L'eau et l'industrie ”, Techniques de l'ingénieur, G1100, 1-5.
5. Talidi, A., “ Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ”, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, (30 juin 2006).
6. Harrlekas, F., “ Couplage des procédés membranaires aux technique physico-chimique ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile” , Thèse de Doctorat, Université Cadi Ayyad de Marrakech, (09 Février 2008).
7. Labib, I., “ Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques” , Mémoire de Magister, Université Saad Dahlab, Blida, (juin 2006).

8. Zawlotzki Guivarch, E., “Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques”, Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (24 Septembre 2004).
9. Donzé, J.J., “Colorants textiles”, Techniques de l'ingénieur, K350, 1-7.
10. Gilles, P., “Lutte contre la pollution des eaux, Finitions à haute performance”, Techniques de l'ingénieur, K1330, 1-12.
11. Hemsas, S., “ Contribution a l'étude de la décoloration des eaux sur grignons d'olives valorisés .Etude dynamique ”, Mémoire de Magister, Université M'hamed Bougara Boumerdès, (2008).
12. Barka, N., “ L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté”, Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, (07/07/2008).
13. Chergui–Bouafia, S., Alloune, R., “Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications ”, Revue des Energies Renouvelables ICRES-07, Tlemcen, (2007), 163 – 170.
14. Boudesocque, N., “ Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergé. Applications à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux”, Thèse de doctorat, Université de Limoges, (5 juillet 2007).
15. Vincent, G., Zahraa, O., “ Réduction de la nuisance olfactive par oxydation photocatalytique”, Séminaire de l'Ecole Doctorale RP2E “Ingénierie des Ressources, Procédés, Produits et Environnement”, Nancy, (11 janvier 2007) ,226-235.
16. Sarantopoulos, C., “ Photocatalyseurs a base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreuse”, Thèse de Doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, (19 Octobre 2007).
17. Goetz, V., Cambon, J.P., Sacco, D., Plantard, G., “ Génie des réactions photocatalytiques pour la dépollution de l'eau par voie solaire”, Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, 1-8.

18. Huchon, R., “ Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« médias ») .Application à la conception d’un photocatalyseur pilote”, Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard – Lyon1, (25 avril 2002).
19. Bessekhoud, Y., “ Propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> nanocristallins dopés par des cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques /TiO<sub>2</sub>”, Thèse de Doctorat, Université de Metz,(18 Décembre 2003).
20. Danion, A., “ Développement d’un réacteur a base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l’eau”, Thèse de Doctorat, Ecole centrale de Lyon, (17 septembre 2004).
21. Josset, S., “ Décontamination photocatalytique d’un bioaérosol contaminé par Legionella pneumophila et autres agents biologiques, Contribution à la conception de dispositifs de décontamination de l’air ”, Thèse de Doctorat, Université de Louis Pasteur de Strasbourg, (17 octobre 2008).
22. Rezala, H., “ Etude de l’oxydation des hydrocarbures sur des argiles pontées par le TiO<sub>2</sub>-photoirradié ”, Thèse de Doctorat, Université de Saad Dahleb, Blida, (2009).
23. Di ,X .,K. Kansalb, S., Deng ,W.,“ Preparation, characterization and photocatalytic activity of flowerlike cadmium sulfide nanostructure ”, Separation and Purification Technology ,V.68 ,(2009) ,61–64.
24. Khaorapapong, N., Ontam, A., Youngme, S., Ogawa, M., “Solid-state intercalation and in situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite ”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, V.69, (2008), 1107–1111.
25. Han,Z ., Yang,Q ., Shi,J ., Lu, G.Q ., W. Lewis,S., “ Well-dispersed cadmium sulfide prepared in the presence of laponite by microwave irradiation” , Solid State Sciences, V.10, (2008) ,563-568.
26. Khanna, P.K., Subbarao, V.V.V.S., “Synthesis of fine CdS powder from direct in-situ reduction of sulphur and cadmium salts in aqueous N, N’-dimethylformamide ”, Materials Letters, V.58, (2004), 2801– 2804.

27. 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.
28. Robert, D., “Photosensitization of TiO<sub>2</sub> by M<sub>x</sub>O<sub>y</sub> and M<sub>x</sub>S<sub>y</sub> nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications ”, Catalysis Today, V.122, (2007), 20–26.
29. Wu,L ., Yu ,J.C ., Fu ,X., “ Characterization and photocatalytic mechanism of nanosized CdS coupled TiO<sub>2</sub> nanocrystals under visible light irradiation ”, Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, V.244,(2006) ,25–32.
30. Tristão,J.C .,Magalhães,F .,Corio,P .,MariaTerezinha,C.,Sansiviero,M.T.,“Electronic characterization and photocatalytic properties of CdS/TiO<sub>2</sub> semiconductor composite”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V.181, (2006), 152–157.
31. Konan, K.L., “Interactions entre des matériaux argileux et un milieu basique riche en calcium”, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (05 juillet 2006).
32. Takagi, S., Eguchi, M., A.Tryk,D., Inque, H., “ Porphyrin photochemistry in inorganic/organic hybrid materials: Clays, layered semiconductors, nanotubes, and mesoporous materials” , Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews, V. 7, (2006), 104–126.
33. Orolinova, Z., Mockovciakova, A., “Structural study of bentonite/iron oxide composites”, Materials Chemistry and Physics, V.114, (2009), 956–961.
34. Bouras, O., “ Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation” , Thèse de Doctorat, Université de Limoges, (31janvier 2003).
35. Samake, D., “ Traitement des eaux usées de tannerie à l’aide de matériaux à base d’argile” , Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier de Grenoble et Université de Bamako, (12 décembre 2008).

36. 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, (28 avril 2008).
37. Henao Valencia, L.J., “Etude des bases moléculaires de l’agrégation des sols par des exopolysaccharides bactériens ”, Thèse de Doctorat, Université de Joseph Fourier de Grenoble, (28 octobre 2008).
38. Hubert, F., “ Modélisation des diffractogrammes de minéraux argileux en assemblages complexes dans deux sols de climat tempère. Implications minéralogique et pédologique ”, Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (9 décembre 2008).
39. Khirani, S., “ Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l’adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation ”, Thèse de Doctorat Université de Technologie de Sydney, (11 mai 2007).
40. Sengwa, R.J., Choudhary, S., Sankhla, S., “Dielectric spectroscopy of hydrophilic polymers–montmorillonite clay nanocomposite aqueous colloidal suspension ”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 336, (2009), 79–87.
41. Bergaya, F., Lagaly, G., “Surface modification of clay minerals”, *Applied Clay Science*, V.19, (2001), 1–3.
42. Sharmaine, S. C., Pinnavaia, T. J., “Porphyrin Intercalation in Mica-Type Silicates”, *Inorganic Chemistry*, Vol. 17, No. 6, (1978), 1501-1507.
43. Khaorapong, 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.
44. Khaorapong, N., Ogawa, M., “Solid-state intercalation of 8-Hydroxyquinoline into Li(I)-, Zn(II)- and Mn(II)-montmorillonites” , *Applied Clay Science* ,V.35 ,(2007), 31–38.

45. Khaorapapong, N., Ogawa, M., "In situ formation of bis(8-hydroxyquinoline) zinc(II) complex in the interlayer spaces of smectites by solid–solid reactions", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V.69, (2008), 941–948.
46. Khaorapapong, N., Ontama, A., Youngme, S., Ogawa, M., "Solid-state intercalation and in situ formation of cadmium sulfide in the interlayer space of montmorillonite", *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, V.69, (2008), 1107–1111.
47. Khaorapapong, N., Ontam, A., Ogawa, M., "Formation of MnS particles in the interlayer space of montmorillonite", *Materials Letters*, V.62, (2008), 3722–3723.
48. Khaorapapong, N., Ontam, A., Khemprasit, J., Ogawa, M., "Formation of MnS- and NiS-montmorillonites by solid-solid reactions", *Applied Clay Science*, V. 43, (2009), 238–242.
49. 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.
50. Miao, S., Liu, Z., Han, B., Yang, H., Miao, Z., Sun, Z., "Synthesis and characterization of ZnS-montmorillonite nanocomposites and their application for degrading eosin B", *Journal of Colloid and Interface Science*, V.301, (2006), 116–122.
51. Damardji, B., Khalaf, H., Duclaux, L., David, B., "Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterization, and adsorption of a textile azo dye", *Applied Clay Science*, (2009), 1-5.
52. Rezala, H., Khalaf, H., Valverde, J.L., Romero, A., Molinari, A., Maldotti, A., "Photocatalysis with Ti-pillared clays for the oxofunctionalization of alkylaromatics by O<sub>2</sub>", *Applied Catalysis A: General*, (2008), 1-9.
53. Ouidri, S., Khalaf, H., "Synthesis of benzaldehyde from toluene by a photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub>-pillared clays", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.207, (2009), 268–273.

54. Pichat,P., Khalaf,H., Tabet,D., Houari,M., Saidi,M.,“Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air ”,environ chem. lett ,(2005),191-194.
55. Benazzouk, S., “ Formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite algérienne modifiées : Application de la méthode des plans d’expériences ”, mémoire de Magister, Université Saad Dahlab, Blida, (2004).
56. Rauf, M.A.,Meetani,M.A ., Khaleel, A.,Ahmed, A., “ Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS ” .,Chemical Engineering Journal, V .157, (2010), 373–378.