

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

## **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie Industrielle

Filière : Génie des Procédés

**ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE DE NANOCOMPOSITES**

**A BASE DE  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$**

Par

**Lila DJOUADI**

Devant le jury composé de :

A. HADJ ZIANE-ZAFOUR	Maître de conférences A, U.S.D., Blida	Présidente
M. KREA	Maître de conférences A, U.Y.F., Médéa	Examineur
M. HOUARI	Maître assistant A, U.S.D., Blida	Examineur
H. BOUTOUMI	Maître de conférences B, U.S.D., Blida	Examineur
H. KHALAF	Professeur, U.S.D., Blida	Rapporteur

Blida, Novembre 2010

## RESUME

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique du photocatalyseur Mont –  $\text{TiO}_2$ , on a ajouté le semi-conducteur  $\text{BiVO}_4$  à différentes concentrations. Les nanocomposites préparés ont été caractérisés par : spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), diffraction de rayons X (DRX), mesure texturales (BET) fluorescence X (FX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  montre une surface spécifique de  $322 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ , qui est supérieur à celle du nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2$  ( $248 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ). Les colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène ont été utilisé comme des composés modèles pour tester l'activité photocatalytique des catalyseurs synthétisés. Nous avons étudié l'effet de certains paramètres influençant la vitesse de la photodégradation tels que: la concentration du colorant, la concentration du photocatalyseur et le pH de la solution. Les meilleurs résultats sont obtenus par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (70/30). L'utilisation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) confirme que le degré de la réaction est égale à 1.

## ABSTRACT

For improving the photocatalytic activity of the Mont – TiO<sub>2</sub> photocatalyst, we have added the BiVO<sub>4</sub> semiconductor at various concentrations. The prepared nanocomposites were characterized by: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), textural measurement (BET), X-ray fluorescence (XRF) and scanning electronic microscopy (SEM). The nanocomposites Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30) show a surface area of 322 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, which is higher than that of nanocomposites Mont – TiO<sub>2</sub> (248 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). The dyes rhodamine 6G and methylene blue were used as model compounds for testing the photocatalytic activity of synthesized catalysts. The effects of some parameters influencing the rate of photodegradation, such as dye concentration, photocatalyst concentration and pH of the solution have been studied. The higher photodegradation yields were obtained by the nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> (70/30). It was found that the Langmuir-Hinshelwood (L-H) first order kinetic model well represent the experimental data.

## ملخص

بهدف تحسين فعالية التحفيز الضوئي للمحفز الضوئي  $\text{Mont} - \text{TiO}_2$  أضفنا النصف الناقل  $\text{BiVO}_4$  بتركيزات مختلفة. تم اختبار المركبات النانوية المحضرة بالأشعة تحت الحمراء , حيود الأشعة السينية , السطح النوعي , توهج الأشعة السينية و الميكروسكوب الالكتروني للمسح . وبمقارنة السطح النوعي للمركب النانوي  $\text{Mont} - \text{TiO}_2/\text{BiVO}_4 (70/30)$  والذي قدره  $322 \text{ م}^2 \text{ غ}^{-1}$  بتبين أنه اكبر من المركب النانوي  $\text{Mont} - \text{TiO}_2 (248 \text{ م}^2 \text{ غ}^{-1})$ . لاختبار فعالية التحفيز الضوئي للمحفزات المحضرة تم استعمال ازرق المثيلان و الرودمين G6 كمركيبن نوعيين. وقد قمنا بدراسة تأثير بعض العوامل المؤثرة على سرعة التفكك الضوئي مثل تركيز الملون , تركيز المحفز الضوئي والأس الهيدروجيني للمحلول. وتم الحصول على أفضل النتائج بالمركب النانوي  $\text{Mont} - \text{TiO}_2/\text{BiVO}_4 (70/30)$ . لقد سمح لنا استخدام النموذج الحركي لنغمير – إنشلوود [ل - إ] بتحديد مدى مطابقته للنتائج التجريبية.

## REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA.

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur H. KHALAF, à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, d'avoir accepté de m'encadrer, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et sincère gratitude.

Je remercie Madame A. HADJ ZIANE-ZAFOUR, maître de conférences A à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, qu'elle m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury : Monsieur M. HOUARI, maître assistant A et chef du département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, Monsieur H. BOUTOUMI, maître de conférences B à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA et Monsieur M. KREA, maître de conférences A à l'université YAHIA FARES de MEDEA, d'avoir l'honneur de juger ce travail.

Merci du fond du cœur à Monsieur M. DJOUADI, pour son aide à la réalisation des analyses de BET.

J'adresse mes sincères remerciements à :

Monsieur M. DJOUADI, S. DAMACH et Madame Z. MELZI, pour la DRX.

Madame A. BLAIDI pour la FX.

Madame LAAROUSSI pour le MEB.

Je voudrais également remercier Monsieur B. BENHALIMA, technicien au laboratoire d'analyse physico-chimique de département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, pour son aide.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à l'équipe de recherche du laboratoire de génie chimique de département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, ainsi que mes amis(es) en particulièrement mon amie H. BOUKHATEM pour l'ambiance de travail.

Enfin, je dédie les fruits de ce travail qui n'est qu'un de gratitude en vers que j'aime ...

## TABLE DES MATIERES

RESUME.....	1
REMERCIEMENTS.....	4
TABLE DES MATIERES.....	6
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	8
INTRODUCTION.....	13
1. POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES.....	16
1.1. Généralités sur la pollution.....	16
1.2. Les colorants de textile.....	18
1.3. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile.....	19
1.4. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement.....	20
1.5. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	21
1.6. Utilisation des colorants.....	23
2. ARGILES.....	24
2.1. Généralité sur les argiles.....	24
2.2. La bentonite.....	31
2.3. Bentonite de Maghnia.....	33
2.4. Les argiles pontées.....	36
3. SEMI-CONDUCTEURS.....	39
3.1. Introduction.....	39
3.2. Théorie des bandes.....	39
3.3. Le niveau de Fermi.....	40
3.4. Un semi-conducteur.....	41
3.5. Classification des semi-conducteurs du type (N) et (P).....	43
3.6. Notion de photo-électrochimie.....	43
3.7. Deux semi-conducteurs en jonction $SC_x/TiO_2$ .....	44
3.8. Le semi-conducteur $TiO_2$ .....	47

3.9. Semi-conducteur BiVO <sub>4</sub> .....	49
4. PHOTOCATALYSE HETEROGENE.....	51
4.1. Introduction.....	51
4.2. Définitions.....	51
4.3. Principe de la photocatalyse.....	53
4.4. Processus de dégradation photocatalytique de polluants.....	55
4.5. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	55
4.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	58
4.7. Applications de la photocatalyse.....	59
5. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	60
5.1 Introduction.....	60
5.2 Matériels et méthodes de caractérisation.....	60
5.3 Préparation des nanocomposites.....	65
5.4 Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	69
5.5 Étude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	73
6. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	74
6.1 Introduction.....	74
6.2 Résultats de caractérisation.....	74
6.3 Tests préliminaires.....	89
6.4 Dégradation photocatalytique des colorants en présence des différents photocatalyseurs.....	93
6.5 Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	104
CONCLUSION.....	113
APPENDICES.....	115
A. List des symboles et des abréviations.....	115
B. Spectrophotométrie infrarouge.....	117
C. Diffraction de rayons X (la loi de Bragg).....	118
D. Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET).....	119
E. Courbe d'étalonnage.....	121
REFERENCES.....	123

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Représentation schématique d'une structure et en regard la terminologie employée	25
Figure 2.2	Éléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger & Peaver, 1988)	26
Figure 2.3	Éléments structuraux : les octaèdres (Eslinger & Peaver, 1988)	26
Figure 2.4	Agencements des tétraèdres et des octaèdres (Moore & Reynolds, 1989)	27
Figure 2.5	Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 (Eslinger & Peaver, 1988 ; Weaver, 1989)	27
Figure 2.6	Schématisation de la structure de la bentonite	31
Figure 2.7	Schéma du pontage des argiles	37
Figure 3.1	Les différents types de matériaux	40
Figure 3.2	Diagramme énergétique d'un semi-conducteur dopé	42
Figure 3.3	Excitation d'un semi-conducteur par la lumière $h\nu$	43
Figure 3.4	Différentes longueurs caractéristiques dans un cristal semi-conducteur	44
Figure 3.5	Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un semi-conducteur à bande interdite réduite et $\text{TiO}_2$ en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible	46
Figure 3.6	Structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane	48
Figure 3.7	Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du $\text{TiO}_2$	49
Figure 4.1	Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique	53
Figure 5.1	Schéma descriptif de l'installation	70
Figure 5.2	Structure chimique : (a) rhodamine 6G, (b) bleu de méthylène	70
Figure 6.1	Spectres IR : (a) Bentonite brute, (b) Mont – Na, (c) Mont – $\text{TiO}_2$	75

Figure 6.2	Spectre IR de $\text{BiVO}_4$	76
Figure 6.3	Spectres IR des différents rapports : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	77
Figure 6.4	Figure 6.4 : Diffractogramme de : (a) Bentonite brute, (b) Mont – Na	78
Figure 6.5	Diffractogramme de Mont – $\text{TiO}_2$	79
Figure 6.6	Diffractogramme de $\text{BiVO}_4$	80
Figure 6.7	Diffractogrammes des nanocomposites : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	80
Figure 6.8	Micrographes MEB de Mont – Na	85
Figure 6.9	Micrographes MEB de Mont – $\text{TiO}_2$ à trois agrandissements	87
Figure 6.10	Micrographes MEB de Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ à deux agrandissements	88
Figure 6.11	Courbe d'étalonnage de rhodamine 6G à pH=5,20 et à T=18 °C..	89
Figure 6.12	Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à pH=5,22 et à T=22,10 °C	90
Figure 6.13	Photolyse de rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ )	89
Figure 6.14	Photolyse de bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ )	90
Figure 6.15	Adsorption du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) en présence des différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2$ , (b) $\text{BiVO}_4$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (f) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (g) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	91
Figure 6.16	Adsorption du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) en présence des différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2$ , (b) $\text{BiVO}_4$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (f) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (g) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	92
Figure 6.17	Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre $\text{BiVO}_4$ et $\text{TiO}_2$ en jonction sous lumière UV-visible	94

Figure 6.18	Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	96
Figure 6.19	Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	97
Figure 6.20	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	98
Figure 6.21	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	99
Figure 6.22	Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ à différents concentrations : (a) $0,06 \text{ gL}^{-1}$ , (b) $0,10 \text{ gL}^{-1}$ , (c) $0,14 \text{ gL}^{-1}$	101
Figure 6.23	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ à différents concentrations : (a) $0,06 \text{ gL}^{-1}$ , (b) $0,10 \text{ gL}^{-1}$ , (c) $0,14 \text{ gL}^{-1}$	101
Figure 6.24	Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,90, (c) 10	103
Figure 6.25	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,70, (c) 10	104
Figure 6.26	Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (b) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (c) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (d) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (e) Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	105

Figure 6.27	Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (50 mgL <sup>-1</sup> ) par les différents nanocomposites (0,10 gL <sup>-1</sup> ) : (a) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (90/10), (b) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30), (c) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (50/50), (d) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (30/70), (e) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (10/90)	106
Figure 6.28	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (12 mgL <sup>-1</sup> ) par les différents nanocomposites (0,10 gL <sup>-1</sup> ) : (a) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (90/10), (b) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30), (c) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (50/50), (d) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (30/70), (e) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (10/90)	107
Figure 6.29	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (50 mgL <sup>-1</sup> ) par les différents nanocomposites (0,10 gL <sup>-1</sup> ) : (a) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (90/10), (b) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30), (c) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (50/50), (d) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (30/70), (e) Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (10/90)	108
Figure 6.30	Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (12 mgL <sup>-1</sup> ) par le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) à différents concentrations : (a) 0,06 gL <sup>-1</sup> , (b) 0,10 gL <sup>-1</sup> , (c) 0,14 gL <sup>-1</sup>	109
Figure 6.31	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (12 mgL <sup>-1</sup> ) par le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) à différents concentrations : (a) 0,06 gL <sup>-1</sup> , (b) 0,10 gL <sup>-1</sup> , (c) 0,14 gL <sup>-1</sup>	110
Figure 6.32	Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G (12 mgL <sup>-1</sup> ) par le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) (0,10 gL <sup>-1</sup> ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,90, (c) 10	110
Figure 6.33	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène (12 mgL <sup>-1</sup> ) par le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) (0,10 gL <sup>-1</sup> ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,90, (c) 10	110
Tableau 1.1	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	18
Tableau 2.1	Types d'argiles	28
Tableau 2.2	Classification de la bentonite de Maghnia selon SIDAM	35
Tableau 3.1	Classification des semi-conducteurs du type (N) et (P) selon leurs propriétés électroniques	43

Tableau 5.1	Les différents rapports du photocatalyseur Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub>	69
Tableau 5.2	Caractéristiques des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène	71
Tableau 6.1	Résultats d'analyse par la DRX de la bentonite brute	78
Tableau 6.2	La surface spécifique et le diamètre des pores des différents échantillons	82
Tableau 6.3	Résultats de l'analyse FX des différents échantillons utilisés	84
Tableau 6.4	Rendement de l'adsorption des deux colorants (12 mgL <sup>-1</sup> ) pour les différents nanocomposites (0,10 gL <sup>-1</sup> )	92
Tableau 6.5	Rendement de la dégradation photocatalytique des deux colorants pour les différents nanocomposites	99
Tableau 6.6	Rendement de la dégradation photocatalytique pour le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) à différente concentration	102
Tableau 6.7	Rendement de la dégradation photocatalytique pour le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) à différente valeur de Ph	104
Tableau 6.8	Valeurs de k <sub>r,app</sub> des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant	111
Tableau 6.9	Valeurs de k <sub>r,app</sub> des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30)	111
Tableau 6.10	Valeurs de k <sub>r,app</sub> des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30)	111
Tableau 6.11	Valeurs de R <sup>2</sup> des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant	112
Tableau 6.12	Valeurs de R <sup>2</sup> des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30)	112
Tableau 6.13	Valeurs de R <sup>2</sup> des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30)	112

## INTRODUCTION

Les colorants synthétiques organiques sont des composés utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que le domaine automobile, chimique, papeterie et plus particulièrement le secteur textile, où toutes les gammes de nuance et de familles chimiques sont représentées. Les affinités entre le textile et les colorants varient selon la structure chimique des colorants et le type de fibres sur lesquelles ils sont appliqués. Il n'est pas rare de constater qu'au cours des processus de teinture 15 à 20% des colorants, et parfois jusqu'à 40% pour les colorants soufrés et réactifs, sont évacués avec les effluents liquides qui sont la plupart du temps directement rejetés vers les cours d'eau sans traitement préalable. Ces rejets colorés posent un problème esthétique, mais également sanitaire car un grand nombre de ces colorants est toxique. Comme tous les composés organiques dangereux pour l'homme, les colorants synthétiques réclament des traitements spécifiques cependant les procédés classiques utilisés par les usines de traitements des eaux usées sont mal et parfois même pas adaptés à la dépollution de ces colorants. C'est pour cela qu'on propose le procédé photocatalyse hétérogène. Cette technique nous semble très attractive à développer et elle permet de produire des radicaux libres  $O_2^-$  et/ou  $OH\cdot$  à partir d'un photocatalyseur plongé dans la solution à traiter, qui est soumise à un rayonnement approprié. Ces radicaux sont très réactifs car leur potentiel d'oxydation est relativement élevé. La Mont –  $TiO_2$  est un photocatalyseur utilisé dans ce but. Cette technique nous semble très attractive à développer.

La Mont –  $TiO_2$  est un bon photocatalyseur car il possède une grande stabilité chimique et photoélectrochimique, une faible toxicité, et une réactivité appréciable. Cependant, la Mont –  $TiO_2$  présente deux problèmes majeurs :

- 1) sa bande interdite relativement grande (3,2 eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire.

2) un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou).

Pour cela, une approche peut être envisagée :

Associer le  $\text{TiO}_2$  à un composé absorbant dans le spectre visible, et capable de transférer son excitation sur  $\text{TiO}_2$ . Dans ce cas, le mécanisme de la photocatalyse est réparti sur les deux composés : le composé associé doit absorber dans le visible, photogénérer des paires électron-trou et permettre la migration des électrons sur le  $\text{TiO}_2$ . Le  $\text{TiO}_2$  sera alors dans la situation où il devra piéger ces électrons en surface, afin qu'il réagisse avec son environnement.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de combiner au  $\text{TiO}_2$  le semi-conducteur  $\text{BiVO}_4$  à différentes concentrations, formant ainsi une hétérojonction. Cette dernière est utilisée dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Du fait de la structure d'argile, l'hétérojonction ainsi élaborée sera en bon contact avec les colorants. En outre, il pourra être convenablement irradié puisque la montmorillonite n'absorbe pas dans le domaine spectral UV.

Notre choix s'est porté sur ce semi-conducteur ( $\text{BiVO}_4$ ) à cause de sa faible bande interdite ( $E_g=2,4$  eV), adapté pour une exploitation maximale du spectre solaire, de sa non-toxicité et pour sa simplicité de méthode de préparation.

Ces nanocomposites ainsi obtenus sont testés dans la photodégradation de deux colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène.

Le manuscrit comporte deux grandes parties :

Dans la première partie de ce mémoire, nous avons donné une synthèse bibliographique qui traite les thèmes suivants :

- Pollution et colorants textiles.
- Les argiles.
- Les semi-conducteurs.
- La photocatalyse hétérogène.

La deuxième partie concerne la partie expérimentale, comprend :

- Produits et matériels utilisés, ainsi que la méthode d'analyse.
- Purification de la bentonite.
- Préparation des photocatalyseurs : Mont – TiO<sub>2</sub>, BiVO<sub>4</sub> et Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> à différents rapports.
- Caractérisation de la bentonite brute, de montmorillonite sodique et les nanocomposites par : spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), diffraction de rayons X (DRX), mesure texturales (BET), fluorescence X (FX) et microscopie électronique à balayage (MEB).
- Tests de dégradation photocatalytique de deux colorants (rhodamine 6G et bleu de méthylène), en prenant en considération les paramètres : la concentration des colorants, la concentration en nanocomposite et le pH de la solution colorée.
- Modélisation des tests photocatalytiques.

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

## CHPITRE 1

### POLLUTION ET COLORANTS TEXTILES

#### 1.1. Généralités sur la pollution

##### 1.1.1. Définition de la pollution

La pollution est toute substance physique, chimique ou biologique rejetée par l'homme, qui dégrade la nature.

La pollution des eaux est définie comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon a créer une nuisance ou a 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 » [1].

##### 1.1.2. Type de polluants

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluants, on peut classer la pollution en trois catégories [2]:

- 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 (rejets 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).

- Pollution chimique :  
Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non biodégradables.
- Pollution biologique :  
Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctonique, etc.).

### 1.1.3. Origine de la pollution

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle [2].

- Pollution domestique :  
Due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.).
- 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.
- 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.
- 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).

## 1.2. Les colorants de textile

### 1.2.1. 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 [2].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) et même dans le spectre UV (de 200 à 380 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 [2] ; 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.

Tableau 1.1 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [2].

<b>Groupes chromophores</b>	<b>Groupes auxochromes</b>
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 (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

### 1.2.2. Définition des colorants

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [3].

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 tintoriales 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 [3].

### 1.2.3. Nomenclature

Les colorants furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (la mauvéine, la fuschine, la garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.). Par la suite, ils furent 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. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple: R = rougeâtre; J, Y ou G = jaunâtre; B = bleuâtre; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière) [4].

## 1.3. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile

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

Les colorants modernes entrant dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 40% de la quantité de colorants utilisés dans la teinture est rejetée dans les eaux usées [5,6]. Par conséquent les effluents liquides de ces industries se trouvent chargés de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des micro-organismes à les assimiler [3]. Leur couleur et leur toxicité influent sur la qualité de l'eau et sur l'efficacité de quelques techniques de traitement [2].

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

Ces méthodes conventionnelles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète de matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminantes d'une phase vers une autre [7]. Vu l'hétérogénéité de leur composition, qui rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par ces techniques [2].

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

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

La couleur d'une eau est due à la présence de composés (colorants), qui peuvent être en solution ou en suspension colloïdale. Elle est due à l'existence de bandes d'absorptions dans le visible créées par la présence dans une même molécule de plusieurs liaisons insaturées (éthyléniques, benzéniques, carbonyles) ou de plusieurs groupes dits chromophores (groupements azoïques, nitrés,...). Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est visuelle [2].

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

## 1.5. Nécessité de traiter les effluents textiles

### 1.5.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

⇒ Les dangers évidents

- Eutrophisation : Sous l'action des micro-organismes, 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 [3]. Estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.
- 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 [4]. Ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6} \text{ gL}^{-1}$ . 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. )

⇒ Les dangers à long terme

- La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [8]. 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 substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.
- Bio-accumulation : 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  $\text{mg.L}^{-1}$ . Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [9].

### 1.6. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leurs très grandes majorités ont été soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants [10] :

- Textiles : 60 %
- Papiers : 10 %
- Matières plastiques et élastomères : 10 %
- Cuirs et fourrures : 3 %

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie.

## CHAPITRE 2

### ARGILES

#### 2.1. Généralité sur les argiles

##### 2.1.1. Définition

Il existe plusieurs définitions des argiles. Le terme « argile » n'aura pas le même sens en mécanique des roches, ni en physique du sol, ou en poterie; il désigne, selon les cas, un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique.

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés (il s'agit généralement de silicates d'aluminium, mais parfois de silicates de magnésium), dont la structure feuilletée les a fait ranger dans la famille des phyllosilicates. Selon la famille de minéral argileux considérée, les particules les plus fines peuvent être constituées d'un feuillet ou d'un assemblage de quelques feuillets, et leur taille est très faible, de l'ordre de 1 à 5  $\mu\text{m}$  ; ces dimensions sont caractéristiques des particules argileuses et ne se retrouvent pas dans d'autres minéraux [11].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires. Ces derniers, appelés aussi cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation, du gonflement, de la plasticité et de la thixotropie, et ils confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles [12].

### 2.1.2. Terminologie

Avant tout développement, il est nécessaire de bien définir les termes employés. Dans ce but, nous rappellerons certains travaux du comité International de nomenclature mis en place par l'association international pour l'étude des argiles.

L'emploi des termes suivants dans le domaine des minéraux phylliteux est recommandé ; la Figure 2.1 les schématise [13].

- Plan : un plan d'atomes.
- Couche : formée par l'empilement de plans associés. Par exemple, couches tétraédriques et octaédriques.
- Feuillet : empilement articulé de couches. Par exemple :
  - feuillet 1/1 : une couche tétraédrique plus une couche octaédrique (T/O) ;
  - feuillet 2/1 : une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques (T/O/T).
  - feuillet 2/1/1 : deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques (T/O/T/O).
- Espace interfoliaire : l'espace qui se trouve entre les feuillets. Il contient souvent des cations, secs ou hydratés, et des groupes hydroxylés ou des couches d'hydroxydes.
- Unité structurale : association d'un feuillet et d'un espace interfoliaire [13].

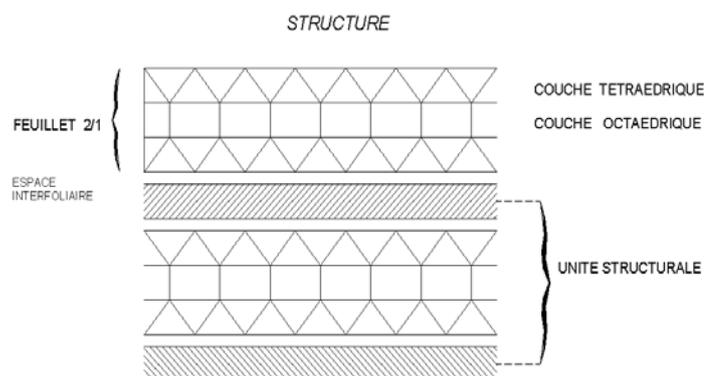


Figure 2.1 : Représentation schématique d'une structure et en regard la terminologie employée [13].

### 2.1.3. Structure de base

La couche tétraédrique (Figure 2.2) est formée de tétraèdre  $\text{Si}^{4+}$  entouré de quatre anions  $\text{O}^{2-}$  aux sommets. Son épaisseur est  $4,6 \text{ \AA}$  et son bilan des charges

est -1 ; La couche octaédrique (Figure 2.3) est constituée par  $Al^{3+}$  ou  $Mg^{2+}$  entourés de six groupes hydroxyle  $OH^-$ . Son épaisseur est  $5,05 \text{ \AA}$  et son bilan des charges est +1 [11].

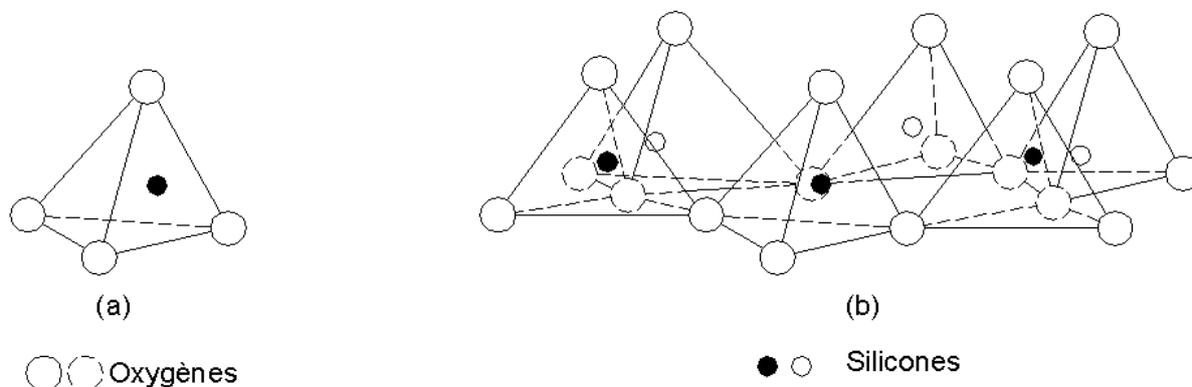


Figure 2.2 : Eléments structuraux : les tétraèdres (Eslinger & Peaver, 1988) [14].

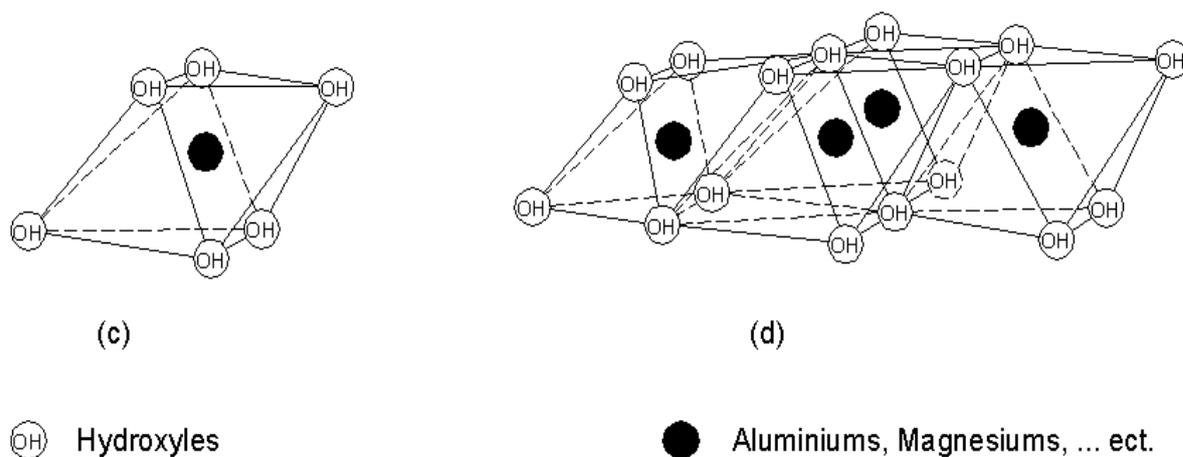


Figure 2.3 : Eléments structuraux : les octaèdres (Eslinger & Peaver, 1988) [14].

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figures 2.4 et 2.5). Les couches peuvent être neutres ou chargées négativement,

compensées par des cations qui se logent dans l'espace interfoliaire. La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets T ou O.

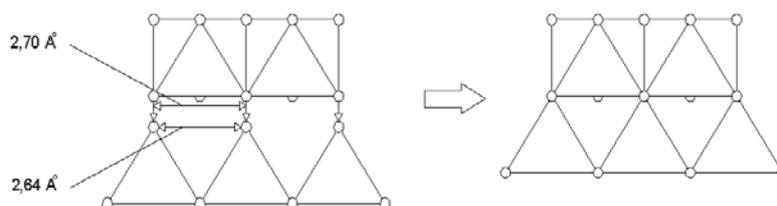


Figure 2.4 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres (Moore & Reynolds, 1989) [14].

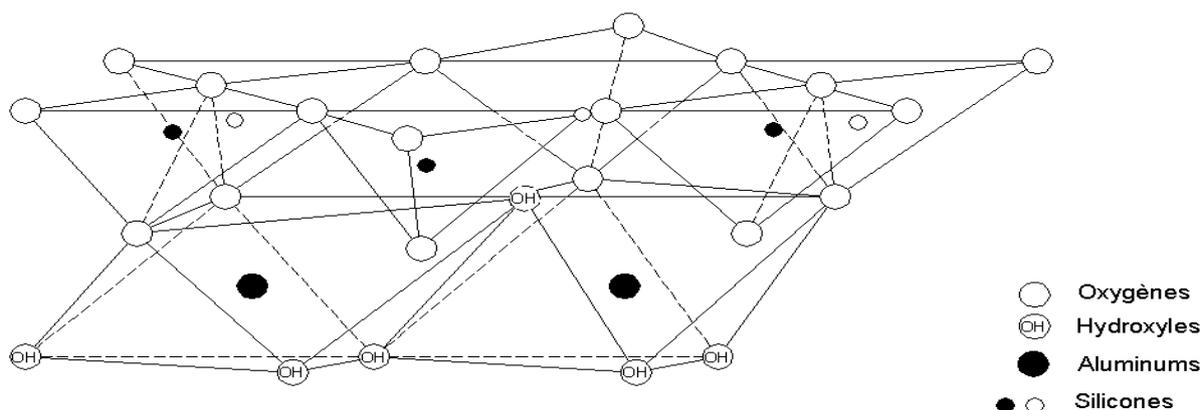


Figure 2.5 : Agencements des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 (Eslinger & Peaver, 1988 ; Weaver, 1989) [14].

#### 2.1.4. Propriétés des argiles

Les minéraux argileux se caractérisent par trois propriétés principales [14] :

1. leur forme et leur surface spécifique ;
2. leur capacité d'adsorption d'eau et de gonflement ;
3. leurs multiples possibilités d'échanges ioniques.

#### 2.1.5. Types d'argiles

Il y a sept groupes d'argiles, dans lesquels se distinguent environ 50 espèces, les six premiers groupes sont constitués de minéraux en feuillets (phyllosilicates), le septième est formé de minéraux en lattes [15] (Tableau 2.1).

Tableau 2.1 : Types d'argiles.

groupe		Formule chimique	Espace interfoliaire	Type de feuillet	Propriétés physico-chimiques
<b>Phyllosilicates</b>	kaolinite	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$	7 Å	T/O (1/1)	-faible capacité d'échanges de cations ( $\approx 10 \text{ cmol}(+)/\text{Kg}$ ). -grande capacité d'échange d'anions.
	illite	$(K, H_3O)(Al, Mg, Fe)_2(Si, Al)_4O_{10}[(OH)_2, (H_2O)]$	10 Å	T/O/T (2/1)	-présence de $K^+$ hydraté dans l'espace interfoliaire d'où résulte le collapse des feuillets argileux et l'absence de la propriété de gonflement. -la CEC est de $20 \text{ cmol}(+)/\text{Kg}$ .
	Montmorillonite	$(Na, Ca)_{0,3}(Al, Mg)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot nH_2O$	(10-17,5) Å	T/O/T (2/1)	-capacité de gonflement très élevée (présence de $H_2O$ dans l'espace interfoliaire). -plasticité et imperméabilité très importante. -suspension colloïdale stable dans l'eau. -la CEC est très élevée de l'ordre de $100 \text{ cmol}(+)/\text{Kg}$ .
	chlorite	$(Mg, Al, Fe)_6(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$	14 Å	T/O/T/O (2/1/1)	/
	vermiculite	$(Mg, Ca)_{0,7}(Mg, Fe, Al)_6(Al, Si)_8O_{22}(OH)_4 \cdot 8H_2O$	14 Å	T/O/T (2/1)	-la CEC est élevée de l'ordre de $100-150 \text{ cmol}(+)/\text{Kg}$ .
<b>lattes</b>	sépiolite et attapulgite		12 Å	T/O/T (2/1)	-la CEC est élevée de l'ordre de $25-30 \text{ cmol}(+)/\text{Kg}$ .
			10 Å	T/O/T (2/1)	

Remarque :

Le sixième groupe des argiles phylliteuses correspond aux argiles interstratifiées. Ce groupe comporte une infinie variété de formes intermédiaires entre les cinq groupes du tableau.

### 2.1.6. Classification des argiles

Les principaux critères de classification sont basés sur les paramètres suivants [16.17.18] :

- La combinaison de feuillets (T/O ou 1/1 ; T/O/T ou 2/1 ; T/O/T/O ou 2/1/1) ;
- Le type de cations dans l'octaèdre (dioctaédrique, trioctaédrique) ;
- La charge de la couche ;
- Le type de l'espèce dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau, ...).

Quelques critères secondaires sont [16.17.18] :

- Le polytypisme (mode d'empilement) ;
- La composition chimique ;
- Le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

#### 2.1.6.1. Argiles phylliteuses

Elles résultent de l'assemblage de couches octaédriques et tétraédriques qui ont en commun le plan ( $4O^{2-} + 20H^{-}$ ).

Les positions respectives de ces deux types de couches et leur nombre permettent de distinguer essentiellement trois grandes familles.

Dans une même famille, les minéraux se distinguent par des substitutions pouvant avoir lieu. La principale d'entre elles met en œuvre le magnésium et l'aluminium.

Les notions de dioctaédrie et de trioctaédrie ont conduit à une classification plus détaillée des minéraux phylliteux. On dira qu'un minéral est dioctaédrique si deux sites octaédriques sur deux sont occupés par  $Al^{3+}$  ou par un autre métal trivalent. Il sera trioctaédrique si trois sites octaédriques sur trois sont occupés par  $Mg^{2+}$  ou un autre divalent.

- famille des minéraux à 7 Å°, type 1/1

La kaolinite constitue le minéral le plus important de cette famille. C'est un minéral dioctaédrique se caractérisant par peu de substitutions cationiques.

Cette famille contient entre autres :

- La serpentine qui est trioctaédrique où tous les sites octaédriques sont occupés.

- L'hallosite est formée par altération de la kaolinite, suite à l'addition de couches d'eau entre les feuillets.
- famille des minéraux à 10 Å°, type 2/1

Les éléments les plus communs de cette famille sont :

- La montmorillonite : dioctaédrique ;
- L'illite : dioctaédrique ;
- La beidillite : dioctaédrique .
- famille des minéraux à 14 Å°, type 2/1/1

Cette famille représenté par :

- Les chlorites vrais à équidistance stable ;
- Les chlorites gonflants à équidistance variable.

### 2.1.6.2. Minéraux argileux interstratifiés

Les minéraux interstratifiés se caractérisent par la superposition, selon un empilement vertical, de deux ou plusieurs types de couches (exemple : illite-vermiculite, illite-montmorillonite, vermiculite-chlorite).

L'interstratification est due :

- Aux liaisons fortes dans les couches individuelles mais faible entre les couches ;
- A la configuration proche de toutes les couches avec l'oxygène pointant vers l'extérieur.

### 2.1.6.3 Minéraux à pseudo-feuillets

Les argiles à pseudo-feuillets dites fibreuses se caractérisent par des feuillets argileux discontinus et présentent une structure de base en ruban de type 2/1.

Les tétraèdres sont reliés entre les chaînes. Les feuillets tétraédriques sont continus et les feuillets octaédriques sont discontinus. Il y a de larges espaces entre les chaînes qui sont remplis d'eau et de cations échangeables. La structure en ruban confère à l'argile un aspect en lattes ou en fibres.

On distingue deux familles d'argiles fibreuses :

1. La sépiolite dont la distance interfoliaire est de 12 Å°, comporte essentiellement le magnésium (Mg) comme cation échangeable et rarement le sodium (Na).

2. La palygorskite (ou attapulgite) a une distance interfoliaire de  $10 \text{ \AA}$ , plus riche en aluminium (Al) que la sépiolite.

## 2.2. La bentonite

### 2.2.1. Généralités

Le terme bentonite a été employé en premier par Knight (1898) pour décrire une argile plastique fortement colloïdale et fortement gonflante de la région de Fort Benton au Wyoming, Etats-Unis d'Amérique.

La bentonite est une roche argileuse composée principalement du minéral montmorillonite. Les minéraux accessoires communément présents dans les gisements de bentonite incluent le quartz, le feldspath, les zéolites, la biotite, le zircon et la calcite.

### 2.2.2. Structure

Elle est composée de feuillets élémentaires d'épaisseur  $10 \text{ \AA}$  constitués de deux minéraux principaux la Silice et l'Aluminium (Si et Al). L'ensemble cristallin de la bentonite est construit à partir de deux éléments principaux [19] :

- La silice oxygène tétraédrique.
- L'alumine octaédrique.

La structure de la bentonite est le résultat de l'empilement de feuillets élémentaires constitués en sandwich. Une molécule de bentonite peut être constituée de plusieurs feuillets (Figure 2.6) [19].

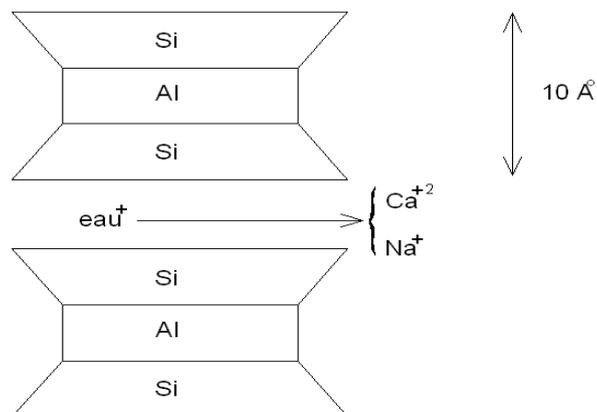


Figure 2.6 : Schématisation de la structure de la bentonite [19].

Le feuillet élémentaire est constitué de deux couches tétraédriques de  $\text{SiO}_4$ , dont le centre est un cation  $\text{Si}^{4+}$  liées et appliquées de part et d'autre d'une couche octaédrique d'alumine hydraté ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) dont le centre est occupé par un cation  $\text{Al}$ , et parfois associé à des ions  $\text{Mg}$  ou  $\text{Fe}$ . La liaison entre les feuillets élémentaires est très faible, de telle sorte que des molécules d'eau peuvent trouver place non seulement sur la surface externe (cas de tous les types d'argile) mais aussi entre les feuillets [19].

En raison de la faiblesse de la liaison entre les feuillets, les particules de bentonite ont des dimensions très faibles (1 à 15 feuillets seulement dans une particule) [19].

### 2.2.3. Les différents types de bentonite

#### 2.2.3.1. Bentonites naturelles

- Bentonites calciques ( $\text{Ca}^{+2}$ )

Elles constituent la plus grande part des gisements exploités dans le monde. Elles contiennent essentiellement des ions  $\text{Ca}^{+2}$  en position interfolaire. Ces argiles présentent un taux de gonflement de 3 à 7 fois le volume initial [19].

- Bentonites sodiques ( $\text{Na}^+$ )

Ce sont des argiles très rares et n'existent en état naturel qu'en Amérique (Wyoming). Leur ion interfolaire est le  $\text{Na}^+$ . Elles ont un pouvoir de liant et de gonflement très élevé (taux de gonflement de 12 à 18 fois le volume initial) [19].

#### 2.2.3.2. Bentonites permutées

Ce sont des bentonites calciques permutées et dopées par des ions  $\text{Na}^+$  [19].

#### 2.2.3.3. Bentonites activées

Ce sont des bentonites permutées ou des bentonites calciques activées chimiquement (polymères hydrosolubles) et artificiellement.

### 2.2.4. Domaines d'utilisation

On peut rappeler quelques domaines dans lesquels les bentonites sont couramment employées [20].

- Dans les moules à sable dans les fonderies.
- Dans les boues de Forage.
- En tant que catalyseurs ou supports catalytiques.
- Décolorants des huiles végétales et minérales etc.
- Les argiles peuvent être utilisées comme additifs aux mortiers de bétons.
- Industrie du pétrole : catalyseurs de cracking.
- Engrais, aliment de bétail : les bentonites peuvent être utilisées comme agent stabilisant dans la préparation d'engrais liquides ou dans la suspension d'engrais. Elles peuvent être également utilisées comme agent liant dans les aliments de détail en comprimés ou pastilles et comme agent de remplissage dans les mélanges humides et comme dispensateur de minéraux.
- Dans l'adsorption : les argiles (bentonite) peuvent jouer le rôle d'adsorbants en phase aqueuse, elles peuvent être utilisées pour l'élimination dans les eaux résiduaires :
  - Des matières organiques.
  - Des métaux lourds.

La bentonite est utilisée en pharmacie, cosmétiques, dans le domaine agro-alimentaire, etc...

### 2.3. Bentonite de Maghnia

Les premiers renseignements sur la présence des argiles bentonitiques dans la région de Maghnia avaient été fournis par L. Gentil en 1903. Plus tard se sont Millot (1958), Bouiface (1959) et Sadran (1964) qui se sont penchés sur l'étude de la géologie de cette région.

D'après les informations orales données par les autochtones, l'exploitation des argiles bentonitiques avaient commencé au début des années trente à 15 km vers le Nord-East de Maghnia.

Dés 1963, certaines carrières (Bab, Torba, Dar El Hamra, Dar Embarek, Roussel) ont repris leurs travaux et actuellement elles fournissent leur matière pour alimenter l'usine de Maghnia dont la production annuelle 200.000 t de poudre bentonitique.

En 1971, puis 1978 l'ORGM (ex SONAREM) a effectué une estimation économique des bentonites de Hammam Boughrara, les travaux réalisés dans le cadre de cette opération ont permis d'étudier 4 gisement de bentonite (Rousel I, Rousel II, Dar Embarak I, Dar Embarak II), il faut seulement noter que ces bentonites ont été étudiées pour être utilisées comme boue de forage ainsi que matière première pour le raffinage des huiles végétales et minérales.

En 1979, SIDAM (société industrielle canadienne) réévalua les réserves de bentonite de la région de Maghnia. Les principales conclusions de l'étude de SIDAM (1979,1981) furent les suivantes :

- Les propriétés physiques et chimiques de la bentonite de la région de Maghnia ne conviennent pas à son utilisation dans les boues de forage.
- La bentonite de la carrière Roussel est de bonne qualité pour le bouletage du minerai de fer, les moules de fonderie et la décoloration des huiles (minérales et végétales).
- La bentonite de la carrière Dar El Hamra est de bonne qualité pour les terres décolorantes.
- La bentonite de la carrière Dar Embarek est de qualité médiocre, et son exploitation n'est pas recommandée.

Au moment de l'étude de SIDAM, Les trois carrières Roussel, Dar Embarek et Dar El Hamra étaient en production. L'exploitation de la carrière Dar Embarek a cessé de puis, à cause d'une qualité insuffisante, de même que celle de la carrière Dar EL Hamra, à cause d'un taux de découverte trop élevé. A l'heure actuelle, seule la carrière Roussel est en exploitation.

### 2.3.1. La classification de la bentonite de Maghnia

SIDAM (1979) avait établie cinq catégories ( $Q_1$  à  $Q_5$ ) de qualités pour les bentonites de Maghnia, basées sur différents paramètres chimiques et physiques. En retour, ses paramètres déterminent les applications industrielles de chaque catégorie de bentonite.

La classification est présentée au Tableau 2.2.

Tableau 2.2 : Classification de la bentonite de Maghnia selon SIDAM.

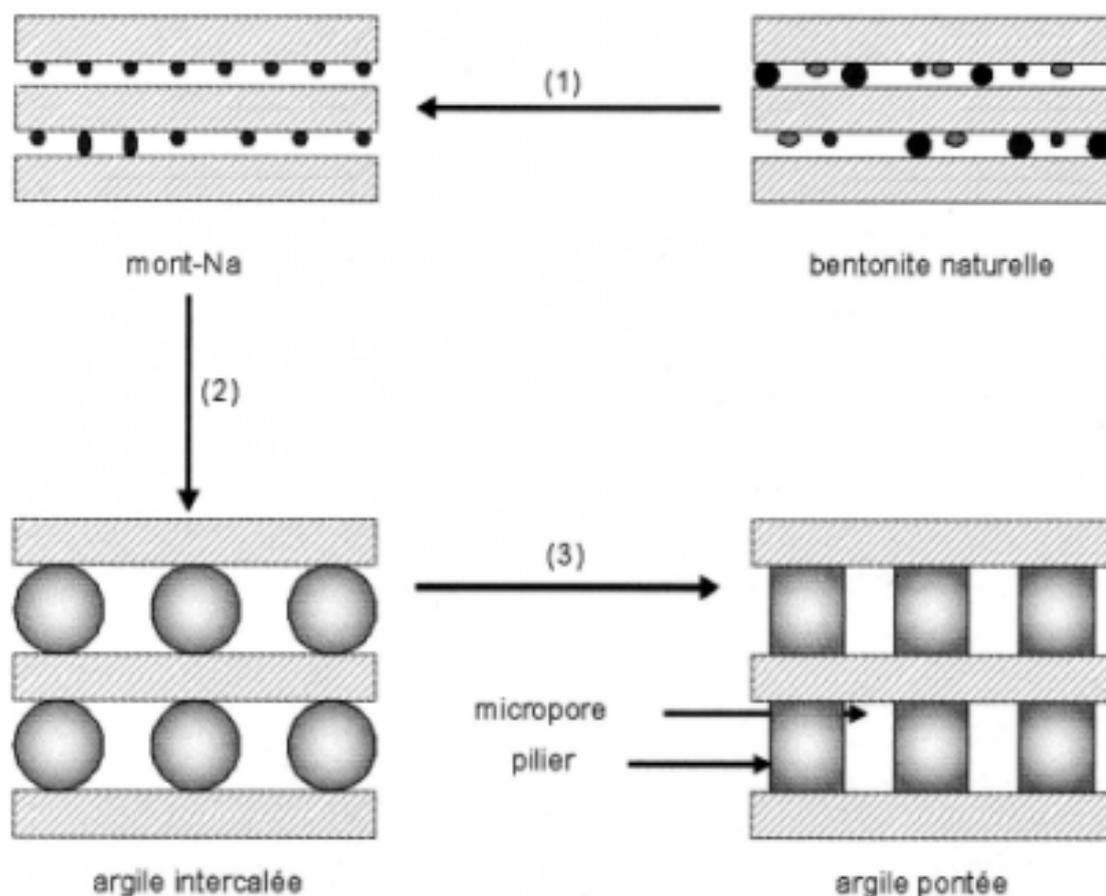
	Spécification de la bentonite	Marché	Production
<b>Bentonite première qualité</b>			
<b>Q<sub>1</sub></b>	-Na <sub>2</sub> O supérieur à 2%. -Indice de gonflement supérieur à 20. -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 20%. -SiO <sub>2</sub> entre 55-65%. -CaO inférieur à 2%.	-Pelletisation du minerai de fer. -Boues de forage. -Fonderie. -Génie civil.	-Séchage à 10% d'humidité pour bouletage, vendue en vrac. -Séchage à moins 5% humidité et pulvérisation à 90%. -Moins 74 microns, pour forage, fonderie et génie civil.
<b>Bentonite deuxième qualité</b>			
<b>Q<sub>2</sub></b>	-Na <sub>2</sub> O supérieur à 1%. -Indice de gonflement supérieur à 15. -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 20%. -MgO inférieur à 3%. -CaO inférieur à 4%.	-Fonderie. -Génie civil. -Bentonite de forage.	-Séchage à 10% d'humidité maximum, pulvérisation à 85-90%. -Moins 74 microns, ensachage.
<b>Bentonite troisième qualité</b>			
<b>Q<sub>3</sub></b>	-Indice de gonflement entre 10 à 15. -Propriété chimiques ne répondent pas aux classes 1 et 2 et aux terres décolorantes.	-Traitement des eaux, bentonite de charge, génie civil, application modérées. -Fonderie, 2 <sup>ème</sup> qualité.	-Séchage à 10% d'humidité maximum, pulvérisation à 85-90%. -Moins 74 microns, ensachage.
<b>Terres décolorantes, huiles végétales</b>			
<b>Q<sub>4</sub></b>	-MgO supérieur à 4%. -Indice de gonflement supérieur à 8. -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 18%. -SiO <sub>2</sub> entre 55-65%. -Fe inférieur à 2%.	-Décoloration des huiles végétales, milieu d'adsorption d'insecticide. -Catalyseurs.	-Séchage à 10% d'humidité, classification ; digestion à l'acide sulfurique 44% en poids ; matière solubles : mois de 1% à l'état sec ; aires de surface, 200 minimum.
<b>Terres décolorantes, huiles minérales</b>			
<b>Q<sub>5</sub></b>	-MgO supérieur à 3%. -Indice de gonflement supérieur à 10. -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> inférieur à 20%. -SiO <sub>2</sub> entre 55-65%. -Fe inférieur à 2%.	-Décoloration des huiles minérales, milieu d'adsorption d'insecticide (basse teneur). -Absorbant, désodorisant.	-Séchage à 10% d'humidité, classification ; digestion à l'acide sulfurique 28% en poids ; matière solubles : mois de 1% à l'état sec ; aires de surface, 100 minimum.

#### 2.4. Les argiles pontées

Vers la fin des années 1970, les chercheurs ont développé les argiles pontées pour la première fois. On appelle argile pontée une argile modifiée par intercalation des espèces organiques ou inorganiques entre les feuillets, selon le protocole général présenté dans la Figure 2.7.

En 1984, suite au développement du raffinage du pétrole et de la production de produits chimiques, on a enregistré une nette augmentation de la consommation mondiale de catalyseurs dépassant la somme de deux milliards de dollars. Des fournisseurs de catalyseurs et même les compagnies de pétrole se sont consacrées pour le développement de nouveaux catalyseurs possédant des avantages technologiques nécessaires pour concurrencer dans le marché. En raison du coût réduit des argiles pontées d'un côté et leur activité considérable d'un autre côté, elles ont suscité l'attention considérable des ingénieurs de pétrolier.

Les domaines d'application les plus étudiés sont en particulier: la catalyse dans différentes réactions de conversion, le traitement des eaux usées et la photocatalyse pour la dégradation des polluants, vu leur grande capacité d'adsorption et surface spécifique qui facilite la rétention des polluants et leurs produits intermédiaires [21,22].



- (1) purification de l'argile, homoionisation sodique.  
 (2) intercalation de l'argile purifiée.  
 (3) solidification du pontage.

Figure 2.7 : Schéma du pontage des argiles.

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

Le rapport métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ration solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. Le fait d'insérer des piliers inorganiques (généralement des hydroxydes métalliques) permet d'écartier les

feuilletés et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption [23,24,25].

La distance basale doit donc être la plus grande possible. Divers travaux ont permis de déterminer les paramètres optimaux pour la synthèse de montmorillonite pontée à l'aluminium [25,26] ou au titane [27].

La montmorillonite pontée par le titane a été préparée pour la première fois par Sterte en 1986 et Yamanaka en 1987. Ils ont employé le  $TiCl_4$ ,  $TiSO_4$  et l'isopropoxyde de titane, en tant que réactifs primaires pour la préparation des agents de pontage [27].

Le choix du titane comme agent intercalant vise un double objectif. Il accélère le processus de photodégradation des molécules aromatiques en présence de la lumière ultraviolette et permet d'obtenir des argiles à piliers de titane très efficaces : grands espacements interfoliaires, grande acidité et un réseau microporeux très développé [12].

Il est évident que le pontage réussi entraîne deux conséquences immédiates : une augmentation de la distance basale, et de la surface spécifique. Le terme « argile pontée » ne peut être utilisé si les deux critères ne sont pas simultanément satisfaits [34].

## CHAPITRE 3

### SEMI-CONDUCTEURS

#### 3.1. Introduction

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

#### 3.2. Théorie des bandes

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

Selon la façon dont ces bandes sont réparties, il est possible d'expliquer au moins schématiquement (Figure 3.1) les différences de comportement électrique entre un **isolant**, un **semi-conducteur** et un **conducteur**.

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

- le remplissage des bandes de conduction (BC) ;
- le remplissage des bandes de valence (BV) ;
- la hauteur de la bande interdite (BI) ;

- et d'après la variation de la conduction.

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

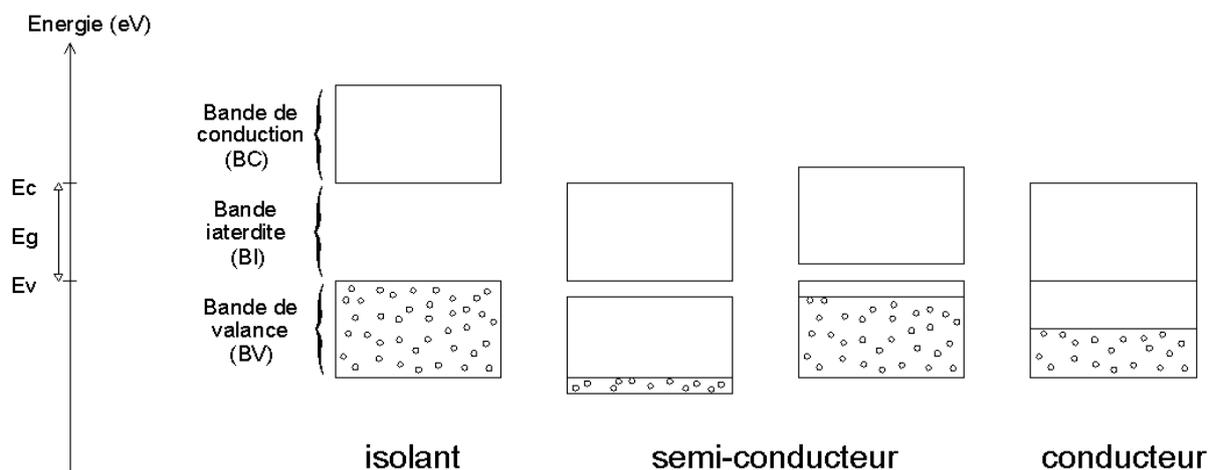


Figure 3.1 : Les différents types de matériaux.

### 3.3. Le niveau de Fermi

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

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

$$F(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_f}{k_B T}\right)} \quad (3.1)$$

Où :

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

$k_B$  : La constante de Boltzmann ;

$T$  : La température absolue ;

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

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

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

### 3.4. Un semi-conducteur

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

#### 3.4.1. Semi-conducteur intrinsèque

Un semi-conducteur est dit intrinsèque lorsqu'il est pur : il ne comporte aucune impureté et son comportement électrique ne dépend que de la structure du matériau. Ce comportement correspond à un semi-conducteur parfait, c'est-à-dire sans défaut structurel ou impureté chimique. Un semi-conducteur réel n'est jamais parfaitement intrinsèque mais peut parfois en être proche comme le silicium monocristallin pur.

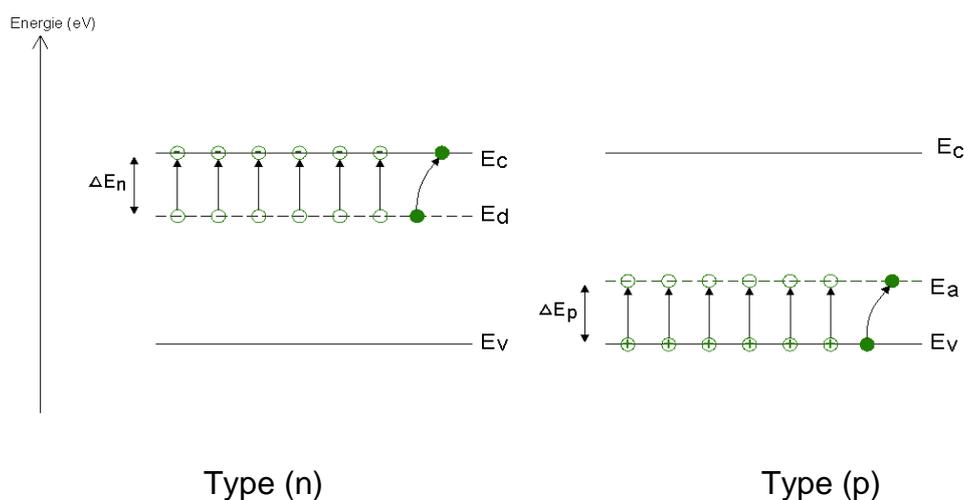
Dans un semi-conducteur intrinsèque, les concentrations d'électrons et de trous sont égales et le niveau de Fermi se positionne au milieu de la BI [28].

### 3.4.2. Semi-conducteur extrinsèque

La conductivité électrique dans un semi-conducteur intrinsèque est faible à cause de la faible concentration électronique. L'amélioration de cette conductivité nécessite l'augmentation du nombre de charges (électrons et/ou trous). Pour cela nous pouvons distinguer deux types de semi-conducteurs selon la nature du dopant [29].

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

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



$E_d$  : Bande donneuse.

$E_a$  : Bande acceptrice.

Figure 3.2 : Diagramme énergétique d'un semi-conducteur dopé.

### 3.5. Classification des semi-conducteurs du type (N) et (P)

La classification est faite selon leurs propriétés électroniques :

Tableau 3.1 : Classification des semi-conducteurs du type (N) et (P) selon leurs propriétés électroniques.

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

### 3.6. Notion de photo-électrochimie

Sous l'effet d'un apport énergétique (élévation de température, champ magnétique, absorption de lumière), supérieur ou égal à la largeur de la bande interdite « gap », certains de ses électrons de valence (liés à leurs atomes) peuvent être promus dans la bande de conduction et devenir des électrons de conduction. La place laissée vacante dans la bande de valence est appelée lacune électronique ou « trou ». Il y a formation d'une paire électron/trou ( $e^-/h^+$ ) [30]. Ce dernier laissé dans la BV est comblé par un autre électron et ainsi de suite, tout se passe comme si le trou se déplace en sens opposé de celui de l'électron [29] vers l'interface (semi-conducteur/électrolyte) (Figure 3.3).

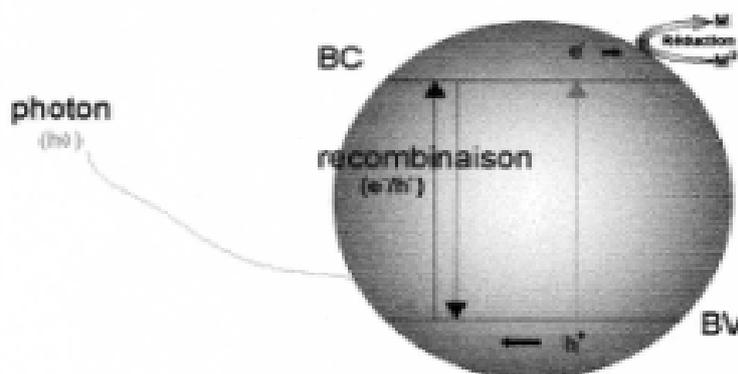
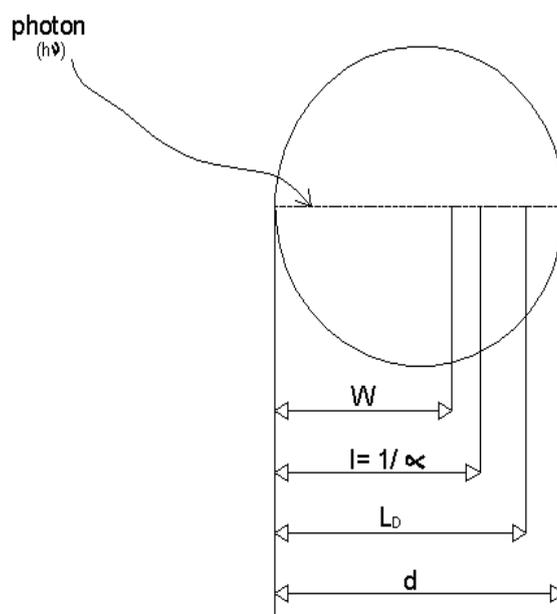


Figure 3.3 : Excitation d'un semi-conducteur par la lumière  $h\nu$  [31].

Des paires ( $e^-/h^+$ ) sont générées sur une longueur ( $l$ ) dite longueur de pénétration de la lumière :  $l=1/\alpha$ . ( $\alpha$ ) représente le coefficient d'absorption optique qui est proportionnel à la longueur d'onde. Les paires ( $e^-/h^+$ ) générées sont alors séparées par le champ électrique de jonction dans une région appelée région de

charge spatiale (RCS), au-delà de cette région les paires se combinent après avoir parcouru une longueur ( $L_D$ ) dite longueur de diffusion des porteurs (Figure 3.4) [31].

La recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est accompagnée d'un dégagement d'énergie par effet radiatif ou par effet thermique [31]. Dans l'effet radiatif, l'énergie est perdue sous forme de rayonnement lumineux donnant lieu à l'émission d'un photon. Dans l'effet thermique l'énergie est transmise au réseau cristallin sous forme de chaleur. Afin d'éviter la recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ), il faut que la longueur ( $W$ ) de la région de charge spatiale soit plus grande que la longueur ( $l$ ) de pénétration de la lumière pour permettre à toutes les paires générées d'être séparées efficacement par le champ électrique de jonction [31].



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

Figure 3.4 : Différentes longueurs caractéristiques dans un cristal semi-conducteur [31].

### 3.7. Deux semi-conducteurs en jonction $SC_x/TiO_2$

La majorité des oxydes semi-conducteurs utilisés en photocatalyse (par exemple  $TiO_2$  ou  $SrTiO_3$ ) sont considérés comme des matériaux à large bande

interdite. Ils ont l'avantage d'être d'une grande stabilité photoélectrochimique. Cependant, ces oxydes n'absorbent qu'une faible fraction du spectre solaire et ne présentent qu'un intérêt limité si leurs spectres d'absorption ne sont pas étendus à la lumière visible [32].

Pour améliorer les performances photocatalytiques du dioxyde de titane différentes stratégies ont été proposées comme par exemple : changer les propriétés électriques en variant la taille des cristallites ou alors en dopant  $\text{TiO}_2$  par des métaux de transitions afin d'induire un changement du bande gap par effet 'batho-chromic'. Le procédé de dopage a aussi pour effet de changer la concentration en électron ou en trou, d'augmenter la concentration des porteurs de charges et d'améliorer la conductivité. De plus, il est possible d'étendre le spectre d'adsorption de  $\text{TiO}_2$  dans la région du visible en adsorbant à sa surface une monocouche de colorant.

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

L'utilisation de deux semi-conducteurs en jonction avec des bandes de conduction et de valence à des niveaux d'énergies différents est considérée actuellement comme une bonne conception d'électrode pour permettre d'une part d'améliorer la séparation des charges, et d'autre part d'augmenter le temps de vie des porteurs de charges pour accroître l'efficacité du transfert de charges interfaciales vers le substrat adsorbé. Pour un transfert d'électrons efficace entre un semi-conducteur (considéré comme photosensibilisateur) et  $\text{TiO}_2$ , la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  doit être plus anodique que la bande correspondante du sensibilisateur [33].

Sous une irradiation de lumière visible, seul le sensibilisateur est excité. Les électrons générés dans sa bande de conduction sont injectés dans la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  (non activé). Si la bande de valence du sensibilisateur est plus cathodique que la bande de valence de  $\text{TiO}_2$ , alors les trous générés restent dans le sensibilisateur et ne peuvent migrer vers  $\text{TiO}_2$ . Ces conditions thermodynamiques favorisent le phénomène d'injection d'électrons [33].

Une illustration de transfert d'électrons entre deux particules est représentée dans la Figure 3.5.

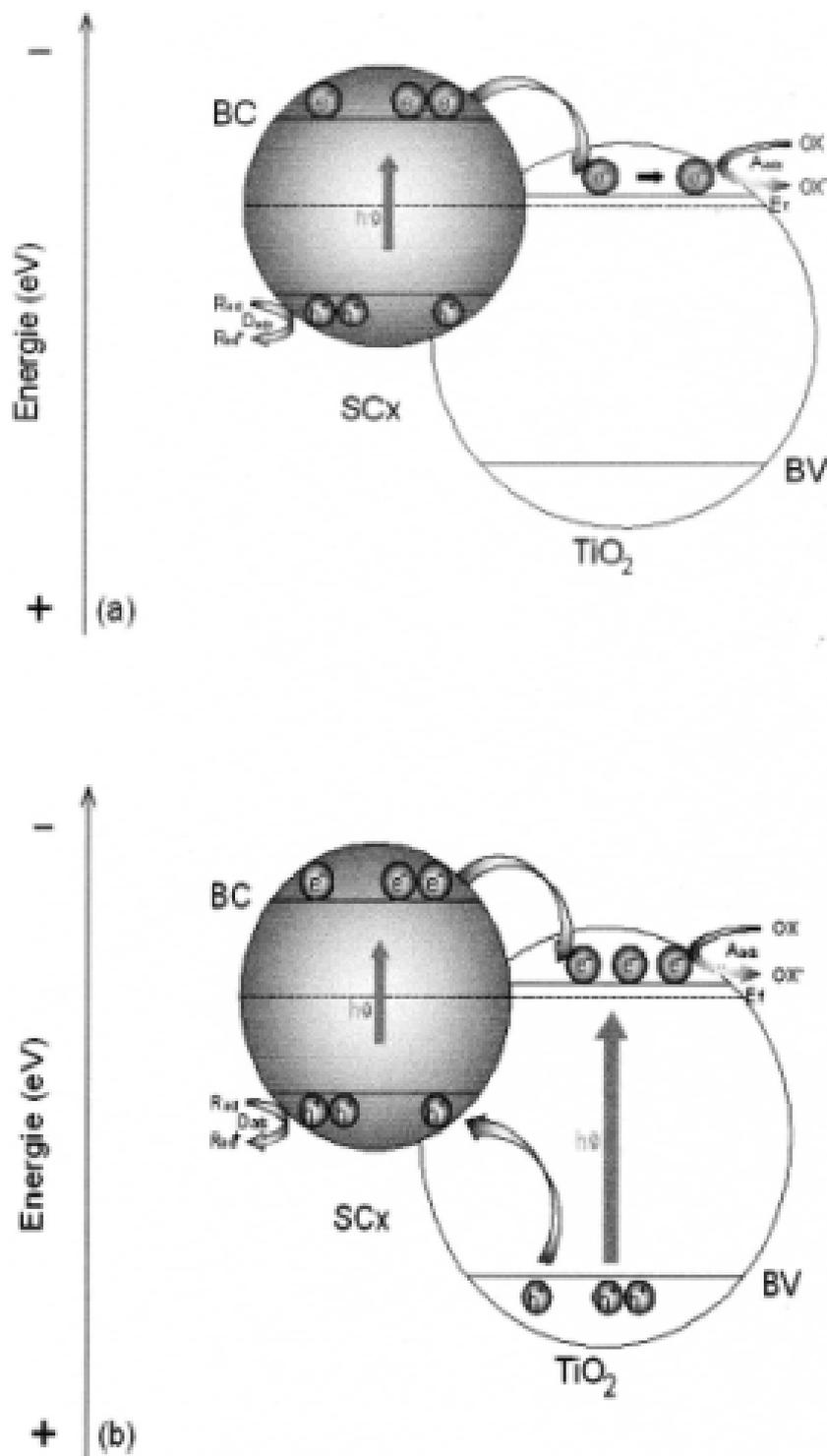


Figure 3.5 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre un semi-conducteur à bande interdite réduite et TiO<sub>2</sub> en jonction : (a) sous lumière Visible, (b) sous lumière UV-Visible [33].

Quand le système est sous irradiation UV-Visible, les deux semi-conducteurs sont excités. Les électrons sont injectés du sensibilisateur vers  $\text{TiO}_2$  comme dans le cas d'une excitation par la lumière Visible. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ , car à l'injection d'électrons par le sensibilisateur s'ajoute les électrons générés naturellement par  $\text{TiO}_2$ . L'interface  $\text{TiO}_2$ /électrolyte est par conséquent très riche en électron. Les trous générés dans la bande de valence de  $\text{TiO}_2$  sont transférés vers la bande de valence du sensibilisateur. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le sensibilisateur. Il en résulte également une grande concentration en trous à l'interface photosensibilisateur/électrolyte [33].

Précisions:

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

### 3.8. Le semi-conducteur $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20<sup>e</sup> siècle comme pigment pour blanches, en remplacement des oxydes de plombs, très toxiques. La production actuelle de  $\text{TiO}_2$  dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisée principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où  $\text{TiO}_2$  joue le rôle de pigment blanc, Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [30]. Et il est utilisé dans des applications de haute technologie en aéronautique et en astronautique. Des études scientifiques récentes, grâce aux nanotechnologies, ont révélé les capacités extraordinaires des nanomolécules de dioxyde de titane de détruire les polluants organiques présents sur les matériaux et dans l'air ou l'eau en les transformant en résidus non toxiques : eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) + gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ) en quantité infinitésimale.

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase (structure tétragonale), rutile (structure tétragonale), brookite (structure orthorhombique) et  $\text{TiO}_2$ -(B) (structure monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile :  $\text{TiO}_2$  (II) (structure similaire au  $\text{PbO}_2$ ) et  $\text{TiO}_2$  (H) (structure hollandite) [30].

Les deux formes allotropiques naturelles les plus courantes sont représentées par la Figure 3.6. Chaque octaèdre est une structure  $\text{TiO}_6$  centrée sur l'atome de titane. Les sommets des octaèdres sont les atomes d'oxygène créant la liaison entre les atomes de titane. Chaque atome de titane est en contact avec 6 oxygènes, les atomes d'oxygène étant eux-mêmes en liaison avec 3 atomes de titane. La structure des différents  $\text{TiO}_2$  diffère par la façon dont sont arrangés entre eux ces octaèdres  $\text{TiO}_6$ , qui peuvent être reliés entre eux par des arêtes et/ou des sommets.

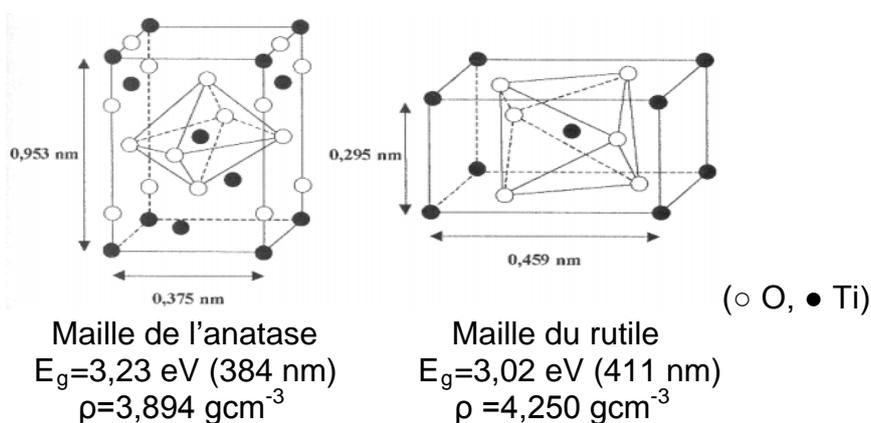


Figure 3.6 : Structures cristallines anatase et rutile du dioxyde de titane [34].

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile [32]. De plus, des études ont montré que l'activité de mélanges rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs purs rutile ou anatase [30].

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

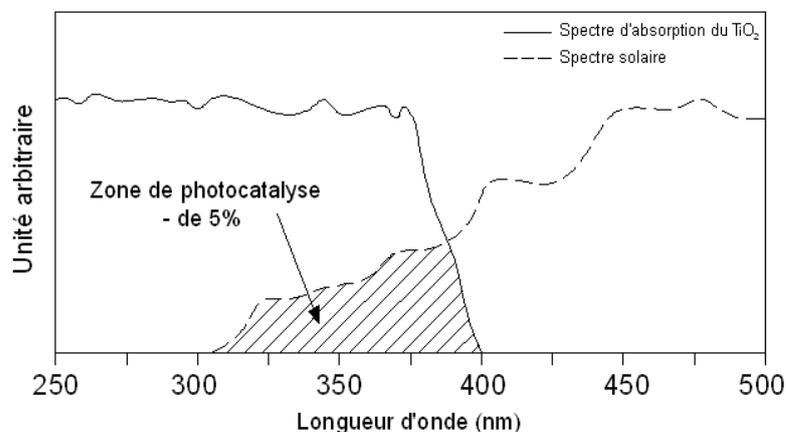


Figure 3.7 : Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$ .

La transformation anatase / rutile a lieu entre 875 K et 1000 K. Selon les conditions de préparations, le dioxyde de titane cristallise dans l'une ou l'autre des phases [34].

### 3.9. Semi-conducteur $\text{BiVO}_4$

Récemment,  $\text{BiVO}_4$  a inspiré un certain intérêt de recherches en raison de son excellente activité photocatalytique sous l'irradiation de la lumière visible [35], sa bonne conductivité ionique et sa ferroélasticité [36].

$\text{BiVO}_4$  est généralement utilisé comme un produit non toxique [35] pigment jaune dans les industries céramique et en plastique [37].

Comme il est bien connu  $\text{BiVO}_4$  cristallise dans trois différentes formes, à savoir le tétragonal zircon, monoclinique scheelite et tétragonal scheelite. Parmi les trois formes,  $\text{BiVO}_4$  monoclinique scheelite est le meilleur comme photocatalyseur pour la dégradation photocatalytique des polluants organiques [38], des colorants organiques [39-41], et pour le fractionnement de l'eau en hydrogène et en oxygène [42,43], due son énergie relativement étroite, bande interdite (2,4 eV) [35]. Par exemple, Kohtani et al. ont constaté que  $\text{BiVO}_4$  monoclinique scheelite a été capable de dégrader les alkylphénols des eaux usées sous l'irradiation lumineuse du soleil

[35]. Il a également été utilisé comme un photocatalyseur pour la photo-oxydation du phénol et de photo-réduction de Cr (VI) [35].

Pour cette raison, différents itinéraires ont été étudiés pour synthétiser le  $\text{BiVO}_4$  monoclinique scheelite, parmi ces méthodes :

- La méthode aqueuse [37,38,42-46] ;
- La méthode sono-chimique [41,47] ;
- La méthode hydro-thermique [39,40,48-52] ;
- La méthode co-précipitation [35,53] ;
- La méthode de la réaction à l'état solide [54,55] ;
- La méthode de la combustion de l'urée [36,56,57] ;

## **CAHPITRE 4**

### **PHOTOCATALYSE HETEROGENE**

#### 4.1. Introduction

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

La photocatalyse hétérogène constitue une alternative prometteuse pour l'élimination des polluants organiques présents dans l'eau. Le principe de la photodégradation catalytique repose sur le phénomène naturel de photolyse qui intervient dans l'environnement lorsque les conditions nécessaires au déroulement des réactions photochimiques sont réunies [58].

L'utilisation d'un catalyseur favorise la formation de radicaux libres et assure une forte augmentation de la vitesse de dégradation [58].

#### 4.2. Définitions

##### 4.2.1. Photocatalyse

Le mot photocatalyse est composé de deux mots « photo » et « catalyse » ; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière. En réalité, le terme de photocatalyse est vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de

photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photocatalyseurs [59].

#### 4.2.2. Catalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est de plus utilisée en très petite quantité par rapport aux produits réactifs en présence. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable [30].

#### 4.2.3. Catalyseur

Un catalyseur est une substance, qui, sans subir de transformations, modifie la vitesse d'une réaction. En général un catalyseur augmente la vitesse d'une réaction sans en modifier l'état final, mais dans de nombreux cas il oriente l'évolution de la réaction par sa sélectivité [60].

Les catalyseurs sont de natures très variées, allant du proton aux enzymes. Suivant que le catalyseur est soluble ou non dans le milieu réactionnel, on distingue trois types de catalyse [61] :

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

### 4.3. Principe de la photocatalyse

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

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique [30]. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_g > 3,2$  eV, soit 388 nm, ce qui correspond à de UV proche) séparant la bande de valence de la bande de conduction du matériau induit la promotion d'un électron de valence à la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence [62]. La formation de paires électron/trou ( $e^-/h^+$ ) à la surface de semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique [30] (Figure 4.1) :

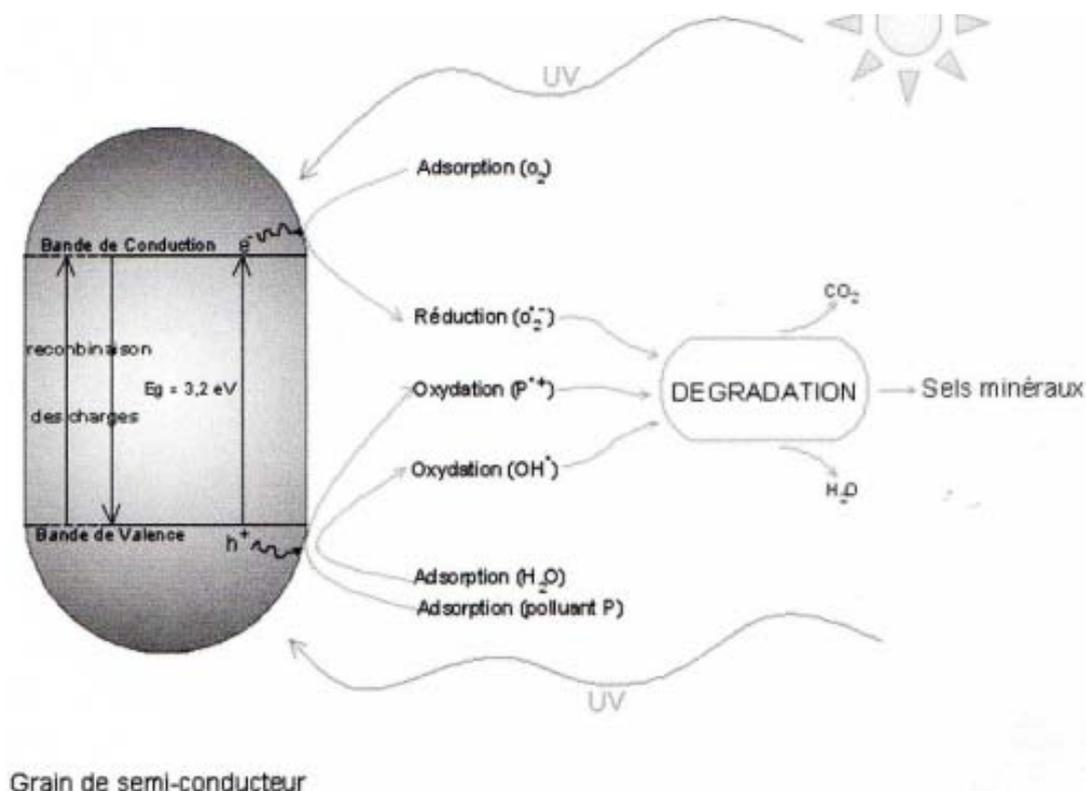
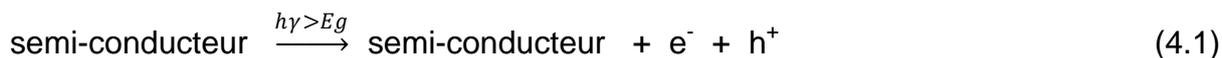


Figure 4.1 : Schéma du mécanisme de dégradation photocatalytique.

Les paires ( $e^-/h^+$ ) formées selon la réaction (4.1) peuvent soit se recombiner entre elles au sein du semi-conducteur selon (4.2), soit migrer vers la surface où elles peuvent se recombiner ou être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées. Les électrons générés par l'excitation lumineuse peuvent réduire un accepteur d'électron (oxydation) (4.3) et les trous peuvent oxyder un donneur d'électron (réduction) (4.4) :



Les molécules qui s'adsorbent à la surface de semi-conducteur peuvent être des polluants organiques ou minéraux, mais aussi des molécules d'eau, des ions hydroxydes, ou de l'oxygène dissout par exemple. Les paires ( $e^-/h^+$ ) peuvent initier des réactions d'oxydation menant à la formation [30] des radicaux les plus courants dans nos systèmes sont les suivantes :

- Oxydation des molécules d'eau par les trous :



- Réduction des molécules de dioxygène par les électrons :



- Formation de peroxyde d'hydrogène :

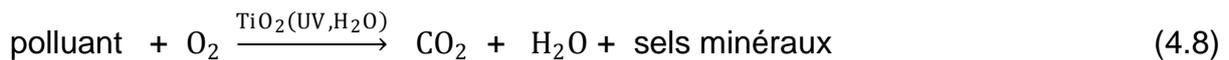


Ce sont ces espèces radicalaires formées en surface des particules de semi-conducteur qui initient la transformation oxydative des polluants organiques en produits finaux de réaction ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels minéraux).

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

#### 4.4. Processus de dégradation photocatalytique de polluants

L'oxydation d'un polluant par le dioxyde de titane peut se résumer par l'équation bilan suivante :



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

#### **Bilan sur les intermédiaires réactionnels**

Deux radicaux, présents en très faible concentration et de manière transitoire à la surface du dioxyde de titane, jouent un rôle primordial dans le mécanisme des réactions de dégradation des polluants :

- Les radicaux  $\text{OH}\cdot$  résultant de l'adsorption de l'eau ;
- Les radicaux  $\text{O}_2^-$  résultant à la fois de l'adsorption de l'eau et du dioxygène ; l'existence de ces deux provenances a été prouvée par Howe et Grätzel, en utilisant différents isotopes de l'oxygène.

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

- Oxydation directe par les trous, à la surface du dioxyde de titane ;
- Oxydation en plusieurs étapes, mettant en jeu les intermédiaires précédemment cités.

#### 4.5. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est généralement utilisé pour les descriptions quantitatives des réactions gaz-solide entre deux réactifs adsorbés, qui prennent place en surface des deux systèmes [63].

Il est aussi efficace pour une description quantitative des réactions liquide-solide. L'extrapolation du modèle L-H de ces dernières réactions nécessite quelques modifications de la surface du solide en suspension aqueuse, vu les groupements hydroxyles et les molécules d'eau qui le couvrent [64].

Des analyses rigoureuses des cinétiques dans l'oxydation photocatalytique de composés organiques, par irradiation des semi-conducteurs distinguent quatre cas possibles [65]:

1. La réaction se passe entre les deux substances adsorbées.
2. La réaction se produit entre le radical en solution et le substrat adsorbé.
3. La réaction se passe entre le radical relié à la surface et le substrat en solution.
4. La réaction se produit entre toutes les espèces en solution.

La photodégradation du polluant engendre des intermédiaires, qui s'adsorbent compétitivement en surface du catalyseur. La concentration de ces derniers varie au cours de la réaction, jusqu'à leur minéralisation [66].

La vitesse de la réaction peut ainsi prendre la forme suivante:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (i = 1, n) \quad (4.9)$$

Avec :

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

Sans la considération des concentrations des intermédiaires, l'équation (4.9) devient comme suit :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (4.10)$$

Après intégration de l'équation (4.9) :

$$-\left(\frac{1}{K} + 1\right) dC = k_r \cdot dt \quad (4.11)$$

$$-\int_{C_0}^C \left(\frac{1}{K} + 1\right) dC = \int_0^t k_r \cdot K \cdot dt \quad (4.12)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t + \text{cst} \quad (4.13)$$

$$\text{A } t = 0, \quad C_0 = C \Rightarrow \text{cst} = 0$$

On obtient l'expression suivante [67]:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t \quad (4.14)$$

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

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{\text{app}}} \cdot t \quad (4.15)$$

Où:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{\text{app}}} \cdot t} \quad (4.16)$$

Le tracé de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t)$  représente une droite, la pente étant égale à la constante  $k_{r_{\text{app}}}$  [68].

D'une autre manière, la formule (4.9) peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K \cdot C}{k_r \cdot K \cdot C} \quad (4.17)$$

Dans le cas d'utilisation de plusieurs concentrations initiales, la formule (4.17) devient :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \left(\frac{1}{C_0}\right) \quad (4.18)$$

Le tracé de  $\frac{1}{r_0} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$  représente une droite, avec une pente et une ordonnée à l'origine, qui détermineront  $K$  et  $k_r$  [69].

#### 4.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- En général, les produits de réaction se résument uniquement en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ , donc pas de résidus polluants.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique. Des procédés opérationnels entre  $20\text{ }^\circ\text{C}$  et  $80\text{ }^\circ\text{C}$  environ. Ces conditions thermiques permettent d'utiliser des appareillages peut coûteux comme le plastique.
- Utilisation d'une source d'énergie non polluante, à savoir le proche UV, ou encore directement l'énergie solaire.
- C'est un procédé propre.
- L'application sur une large gamme de pH.
- Les rayons ultraviolets permettent une désinfection efficace de l'eau traitée.
- Des sources ultraviolettes disponibles sur le marché.
- La mise en œuvre de la photocatalyse est simple et économique ; de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

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

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

supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile.

#### 4.7. 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, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [34].

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (5%) par le  $\text{TiO}_2$ , des procédés solaires ont été mis en place [34].

En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées; à l'exception du cycle 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazobenzène (acide cyanurique) et de l'acide trifluoroacétique, tous ces composés sont minéralisés.

## CHAPITRE 5

### MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

#### 5.1. Introduction

Ce chapitre englobe les méthodes de caractérisation et de préparation des nanocomposites ( $\text{Mont-TiO}_2$ ,  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{Mont-TiO}_2/\text{BiVO}_4$ ), et leur application dans la dégradation photocatalytique des colorants (Rhodamine 6G et Bleu de Méthylène).

#### 5.2. Matériels et méthodes de caractérisation

##### 5.2.1. Produits et appareils

###### 5.2.1.1. Produits

- Bentonite (Roussel).
- Chlorure de sodium ( $\text{NaCl}$ ), 99%, (Panreac).
- Nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), 99,9%, (Ampere).
- Isopropoxyde de titane (IV) ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ), 100%, (Fluka).
- Acide chlorhydrique ( $\text{HCl}$ ), 37,5%, (Chiminova).
- Bismuth (III) nitrate pentahydraté ( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 98%, (Panreac.Quimi CA.SA).
- Ammonium monovanadate ( $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ), 100%, (Prolabo).
- Acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), (53-54)%, (Panreac).
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), 98%, (Panreac).
- Colorant Rhodamine 6G ( $\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cl}$ ).
- Colorant Blue de Méthylène ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3 \cdot \text{S}$ ).

### 5.2.1.2. Appareillages

- Centrifugeuse (Eppendorf 5804).
- Etuve (MLW WS 100).
- Micro-ondes (SAMSUNG).
- Autoclave (ADOLF WOLF SANO Clav / Robot-boxl-str.13 73337 Bad Überkingen).
- Photoréacteur.
- Spectrophotométrie UV-Visible (SHIMADZU UV-1700).
- Spectrophotométrie infrarouge (SHIMADZU FTIR-8900).
- Diffraction aux rayons X (BRUKER D8 ADVANCE).
- Analyseur BET (Micromeritics ASAP 2010).
- Spectromètre de fluorescence X (PHILIPS MiniPal PW 4025).
- Microscopie électronique à balayage (JEOL.JSM-6360 LV).

### 5.2.2. Méthodes de caractérisation des nanocomposites

#### 5.2.2.1. Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Cette méthode très fine permet d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, d'autres éléments comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons du squelette. Ces points sont d'autant plus intéressants qu'ils échappent complètement à une étude par diffraction des rayons X. c'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformé de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de  $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ .

Les produits analysés sont la bentonite brute, la Mont-Na, Mont-TiO<sub>2</sub>, BiVO<sub>4</sub> et Mont-TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>.

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est

broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

#### 5.2.2.2. Diffraction de rayons X (DRX)

La diffraction de rayon X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...), ainsi que la forme cristalline (dimension de la maille, position des atomes,...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

Les échantillons analysés par cette technique sont: bentonite brute, Mont – Na, BiVO<sub>4</sub>, Mont – TiO<sub>2</sub>, Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>.

Pour les deux premiers, la comparaison des diffractogrammes permet d'évaluer la qualité de la procédure de purification et de d'homoionisation. Pour le troisième, le diffractogramme permet de renseigner sur les espèces chimiques. Par contre, la détermination de la distance basale  $d_{001}$  des autres échantillons permet de dire si oui ou non, il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Cette distance est déterminée par la loi de Bragg :  $\lambda = 2d \sin \theta$  (voir appendice C).

L'appareil utilisé est un diffractomètre de poudre de marque BRUKER D8 ADVANCE. Les conditions opératoires sont : un tube de rayon X avec anticathode en cuivre et filtre de Nickel (Radiation  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}=1,54 \text{ \AA}$ ), une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA. Il est piloté par micro-ordinateur doté du logiciel Diffrac plus EVA version 6.0 pour la plage  $2\theta$  balayée est de : 2 à 40°.

En suspension très diluée, la montmorillonite a tendance à sédimenter suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets, mettant ces derniers en positions parallèles. Cette caractéristique est mise à profit pour la préparation des échantillons pour DRX des produits bentonite brute, Mont – Na et Mont – TiO<sub>2</sub> ; c'est la méthode des agrégats orientés. Elle permet d'avoir une plus grande intensité des pics relatifs à la distance basale  $d_{001}$ . La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule

d'épaisseur uniforme collée à la lame. Pour  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{Mont-TiO}_2/\text{BiVO}_4$ , on utilise des échantillons en poudre finement broyée.

#### 5.2.2.3. Mesure texturale (méthode BET)

L'une des propriétés les plus importantes des catalyseurs est sa surface spécifique. Quand la surface spécifique est grande la possibilité d'adsorption est grande aussi. Cela favorise la catalyse des solides. La détermination de la surface spécifique des catalyseurs solides se fait par BET (Brunauer, Emmett et Teller) (voir appendice D).

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique de type Micromeritics ASAP 2010. Une masse de 0,15 g d'échantillon (la bentonite brute, la  $\text{Mont-Na}$ ,  $\text{Mont-TiO}_2$  et  $\text{Mont-TiO}_2/\text{BiVO}_4$ ), est soumise à un dégazage pendant 16 heures à 180 °C sous vide  $6,6 \cdot 10^{-9}$  bar. Le volume poreux est évalué à partir d'adsorption de  $\text{N}_2$  à une pression relative  $P/P_0$  égale à 0,95.

#### 5.2.2.4. Fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X, est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

L'irradiation d'un échantillon par des rayons X primaires rend cet échantillon excité. Cependant, l'analyse de l'énergie et l'intensité des rayonnements secondaires émis par l'échantillon renseignent sur la nature et la concentration massique des éléments contenus dans cet échantillon.

L'analyse des échantillons ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence X de marque PHILIPS, de type PW 4025 et de model Mini Pal piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

#### 5.2.2.5. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à explorer la surface d'un échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin

qui balaie point par point la surface de l'échantillon. Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro-diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. La résolution spatiale dépend de l'énergie des rayonnements. Cette nouvelle technologie a permis, du fait de sa profondeur de champ, l'observation du relief d'échantillons massifs. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très importants.

L'examen microscopique a été réalisé à l'aide d'une microscopie électronique à balayage (MEB) de marque JEOL.JSM-6360 LV, piloté par un ordinateur.

### 5.2.3. Méthode d'analyse des solutions traitées

#### 5.2.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible (UV-Vis)

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

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

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (5.1)$$

Avec:

$I_0$ : Intensité du faisceau incident,

$I$ : Intensité du faisceau transmis,

$A$ : L'absorbance,

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction molaire,

$C$ : Concentration,

$L$ : Épaisseur de la cellule.

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

Il comprend:

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

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

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

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

### 5.3. Préparation des nanocomposites

Pour obtenir des matériaux microporeux, thermostables, caractérisés par de grandes distances basales et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonite, on procède à l'intercalation de cette dernière par des polycations de titane et de bismuth, ces matériaux seront testés en tant que photocatalyseurs dans la dégradation photocatalytique des colorants: rhodamine 6G et bleu de méthylène.

Après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de pontage [68] et de préparation du photocatalyseur  $BiVO_4$  [40], on a procédé à l'utilisation des méthodes suivantes.

#### 5.3.1. Purification de la bentonite

Le traitement de la bentonite (provenant d'un gisement du nord-ouest algérien, région de Maghnia (Roussel), connue par sa meilleure pureté comparée à celle des gisements de Monstaganem) permet de la débarrasser des phases cristallines qui l'accompagne tel que (quartz, feldspath, calcite, etc.), de remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations tous identiques (bentonite

homoionique sodique) c'est-à-dire substitution des divers cations par le sodium ( $\text{Na}^+$ ) et surtout d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$ .

#### a- Traitement préliminaire

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

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

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

On doit noter qu'au cours de ces lavages les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz, etc.) sont éliminées.

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

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

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

#### b- Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation [12]. Le surnageant est jeté et on récupère la couche de solide supérieure d'une couleur claire. On doit noter qu'au cours de ces différentes opérations les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz, etc.) sont éliminées.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons (Mont – Na) par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriquée en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) sont plongées dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 h jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif [12], afin d'éliminer tous les ions chlorures.

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

### 5.3.2. Préparation du photocatalyseur Mont – TiO<sub>2</sub>

#### 5.3.2.1. Synthèse du polymère cationique (solution pontante TiO<sub>2</sub>)

Dans ce cas, on utilise une méthode appelée « méthode de sol-gel » où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] à une solution d'acide chlorhydrique (1 N) avec un rapport molaire  $\frac{\text{HCl}}{\text{Ti}} = 4$ . Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante.

### 5.3.2.2. Pontage de la montmorillonite sodique (Mont – Na)

Le polymère est ajouté à une suspension aqueuse de Mont – Na (1% mass) initialement bien homogénéisée, goutte à goutte et sous agitation, d'une façon à avoir un rapport molaire de 10 mmol de titane par gramme de Mont – Na.

La suspension est chauffée à 50 °C et agitée fortement pendant 3 h, le mélange est laissé se refroidir à la température ambiante, centrifugé et lavé avec de l'eau distillée, puis il est séché dans un four micro-ondes à 300 W pendant 10 min.

La poudre obtenue est soumise à une calcination à 900 W dans un micro-ondes pendant 10 min, que l'on symbolise par Mont – TiO<sub>2</sub>.

### 5.3.3. Préparation du photocatalyseur BiVO<sub>4</sub>

Les nanoparticules de BiVO<sub>4</sub> monoclinique scheelite ont été préparées par la méthode hydro-thermique [40].

Une quantité de Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.5H<sub>2</sub>O est dissoute dans une solution de HNO<sub>3</sub>, tandis que NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> a été dissoute dans la solution de NaOH. Après mélange des deux solutions, une suspension orange a été obtenue. L'acidité de la suspension a été ajustée à pH 7 avec une solution de NaOH, la suspension a été autoclavée à 120 °C pendant 1 h.

La solution ainsi obtenue de BiVO<sub>4</sub> est centrifugée, lavée plusieurs fois à l'eau distillée et l'éthanol absolu, et enfin séchée à 40 °C.

### 5.3.4. Préparation des photocatalyseur Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> à différents rapports

On disperse Mont – Na dans l'eau distillée à raison de 1% (masse), la solution est laissée sous agitation durant toute une nuit (plus que 8 h) pour avoir une bonne dispersion.

Sont ajoutés goutte à goutte sous agitation et chauffage à 50 °C, pendant 3 h, les deux solutions de TiO<sub>2</sub> et de BiVO<sub>4</sub> au même temps à cette suspension de Mont – Na d'une façon à avoir un pourcentage de 90% de Ti et de 10% de Bi. Le mélange est laissé se refroidir à la température ambiante, centrifugé et lavé avec de l'eau distillée, puis il est séché dans un four micro-ondes à 300 W pendant 10 min. La poudre obtenue est soumise à une calcination à 900 W dans un four micro-ondes pendant 10 min.

On prépare d'autres rapports (Tableau 5.1) de la même manière.

Tableau 5.1 : Les différents rapports du photocatalyseur Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>.

	Ti(%)	Bi(%)
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> 90/10</b>	90	10
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> 70/30</b>	70	30
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> 50/50</b>	50	50
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> 30/70</b>	30	70
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> 10/90</b>	10	90

#### 5.4. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

##### 5.4.1. Description de l'installation

Les réactions de la photodégradation ont été réalisées dans un photo-réacteur approprié schématisé ci-dessous (Figure 5.1). Il est constitué de trois parties.

La partie une : est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression, de marque philips HPK de puissance 125 W, l'énergie théorique de la lampe est de 47 Wm<sup>-2</sup>). A l'intérieur de l'enveloppe circule de l'eau froide.

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

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

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

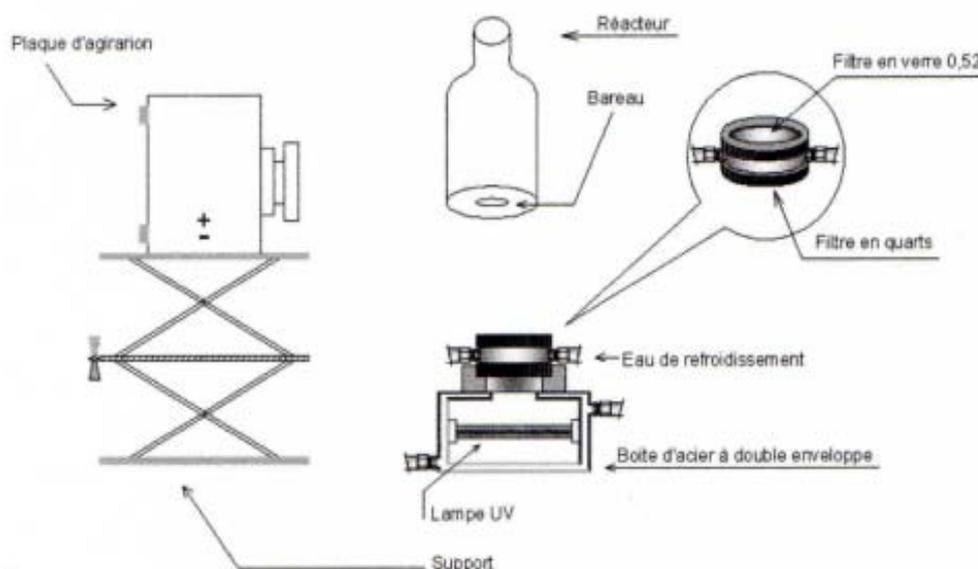


Figure 5.1 : Schéma descriptif de l'installation.

#### 5.4.2. Choix des colorants à étudier

Dans les expériences de la dégradation photocatalytiques des colorants textiles, nous avons choisi deux colorants le rhodamine 6G et le bleu de méthylène, qui sont des molécules organiques dont la structure chimique est présentée par la Figure 5.2 et leurs propriétés sont regroupées dans le Tableau 5.2.

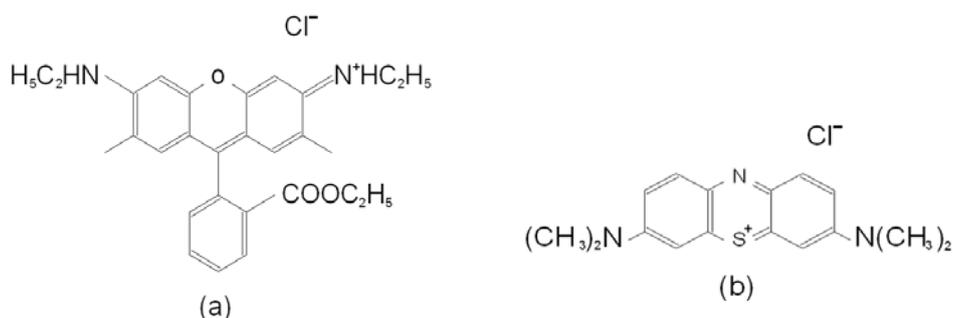


Figure 5.2 : Structure chimique : (a) rhodamine 6G[70], (b) bleu de méthylène[71].

Tableau 5.2 : Caractéristiques des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène.

	<b>Rhodamine 6G</b>	<b>Bleu de méthylène</b>
<b>Marque</b>	Sigma	Fluka
<b>Formule brute</b>	$C_{28}H_{31}N_2O_3 \cdot Cl$	$C_{16}H_{18}ClN_3 \cdot S$
<b>Nom</b>	Ester méthylique de la rhodamine	Chlorure de méthylthionium ou Bis-(diméthylamino)-3,7 phénazathionium chlorure
<b>Synonymes</b>	Rhodamine 590, R6G, Rh6G, C.I. Rouge 81 de Colorant, C.I. Rouge 169 de Colorant, C.I. 45160 et Jaune de base de Rhodamine.	C.I. 52015 et C.I. Bleu de base 9.
<b>Apparence</b>	Poudre cristalline de brun à noir avec des nuances pourpre rouge foncé	Cristaux bleu foncé
<b>Masse molaire (g mol<sup>-1</sup>)</b>	479,02	319,86
<b>Solubilité</b>	20 g L <sup>-1</sup> dans l'eau à 25 °C	50 g L <sup>-1</sup> dans l'eau à 20 °C 10 g L <sup>-1</sup> dans l'éthanol à 20 °C
<b><math>\lambda_{max}</math> (nm)</b>	530	668

#### 5.4.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Le balayage de deux solutions de colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène à une concentration de 50 mg L<sup>-1</sup> nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption de chaque colorant.

Les deux courbes d'étalonnage sont obtenues en mesurant les absorbances des différentes solutions de concentrations connues ( $Abs=f(C)$ ).

#### 5.4.4. Essais de photolyse sur les deux colorants

Une solution de concentration connue du colorant est exposée au rayon UV-visible en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse sur ces colorants, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

#### 5.4.5. Essais d'adsorption sur les deux colorants

Une solution de concentration connue du colorant est introduite dans le réacteur enveloppé par du papier aluminium dans le but d'éviter tous rayons lumineux, avec une concentration connue en catalyseur.

L'effet de l'adsorption sur les colorants se fait en suivant la variation de la concentration de la solution colorée en fonction du temps.

#### 5.4.6. Dégradation des colorants en présence des photocatalyseurs

La photodégradation est réalisée à température ambiante, à trois pH (pH de la solution, pH=3 et pH=10), à trois concentrations en nanocomposites (0,06 , 0,10 et 0,14 gL<sup>-1</sup>) et à deux concentrations (12 et 50 mgL<sup>-1</sup>) de la solution. Le pH des solutions de colorants a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) préparée à 0,1 N chacune.

Les solutions sont agitées magnétiquement pendant 30 minutes à l'obscurité avant irradiation, afin de permettre une bonne adsorption à la surface du catalyseur. Des prélèvements à des intervalles de temps séparés ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été centrifugés puis analysés par spectrophotomètre UV-vis.

#### 5.4.7. Effet de la concentration du colorant

Une concentration de 0,10 gL<sup>-1</sup> en nanocomposite et mise en contact avec 50 mL du colorant avec deux concentrations différentes 12 et 50 mgL<sup>-1</sup>, à pH de la solution colorée. Le mélange est soumis à une agitation magnétique pendant une durée de réaction de 3 h avec prélèvement et analyse de l'échantillon par UV-vis, chaque 30 minutes.

#### 5.4.8. Effet de la concentration en photocatalyseur

Un volume de 50 mL de la solution de rhodamine 6G ou bleu de méthylène de concentration 12 mgL<sup>-1</sup> est mis en contact avec trois concentrations différentes (0,06 , 0,10 et 0,14 gL<sup>-1</sup>) de nanocomposite, à pH de la solution, sous agitation magnétique et pour un temps de réaction de 3 h. Le prélèvement et l'analyse des échantillons par UV-vis s'effectuent chaque 30 minutes.

#### 5.4.8. Effet du pH

On fait réagir 50 mL de la solution de rhodamine 6G ou bleu de méthylène à  $12 \text{ mgL}^{-1}$  avec une concentration de  $0,10 \text{ gL}^{-1}$  en nanocomposite en variant le pH (3, pH de la solution et 10). Ce dernier a été ajusté par une solution de HCl (1 N) et NaOH (1 N). La réaction a été réalisée à température ambiante pour une durée de 3 h, avec prélèvement d'échantillons chaque 30 minutes pour l'analyser par UV-vis.

#### 5.5. Étude de la cinétique de dégradation photocatalytique

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

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (5.1)$$

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

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (5.2)$$

Où:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (5.3)$$

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

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

Les résultats expérimentaux de la cinétique de dégradation photocatalytique des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène sont analysés par l'application du modèle de L-H.

## CHAPITRE 6

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 6.1. Introduction

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

#### 6.2. Résultats de caractérisation

##### 6.2.1 Analyse par spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

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

L'analyse des spectres permet de faire les affectations suivantes :

- La bande d'absorption située entre  $3800 - 3300 \text{ cm}^{-1}$ , avec des épaulements à  $3621,01$  et  $3446,26 \text{ cm}^{-1}$  caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée soit à  $1\text{Al} + 1\text{Mg}$  soit à  $2\text{Al}$  [12].
- Les vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  absorbées entre les feuillets sont caractérisées par la bande centrée vers  $1646,25 \text{ cm}^{-1}$ .
- La bande intense située entre  $1200 - 900 \text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1030,28 \text{ cm}^{-1}$ , attribuée au Si – O, correspondant de la structure de la montmorillonite.

- Les deux dernières bandes vers  $537,52\text{ cm}^{-1}$  et  $459,15\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de Si – O – Mg et Si – O – Al de la couche octaédrique.
- La bande à  $433,97\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration du Ti – O [72].
- Cependant, dans les spectres un nouveau affichage de bande IR à environ  $920,58\text{ cm}^{-1}$ , ce qui est attribué à la vibration de Si–O<sup>δ-</sup>.....δ<sup>+</sup>–Ti (TiO<sub>2</sub> combiné avec SiO<sub>2</sub> en montmorillonite). En outre, la bande à  $820,29\text{ cm}^{-1}$  peut être assignée à la bande d'absorption caractéristique au TiO<sub>2</sub> [73].

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

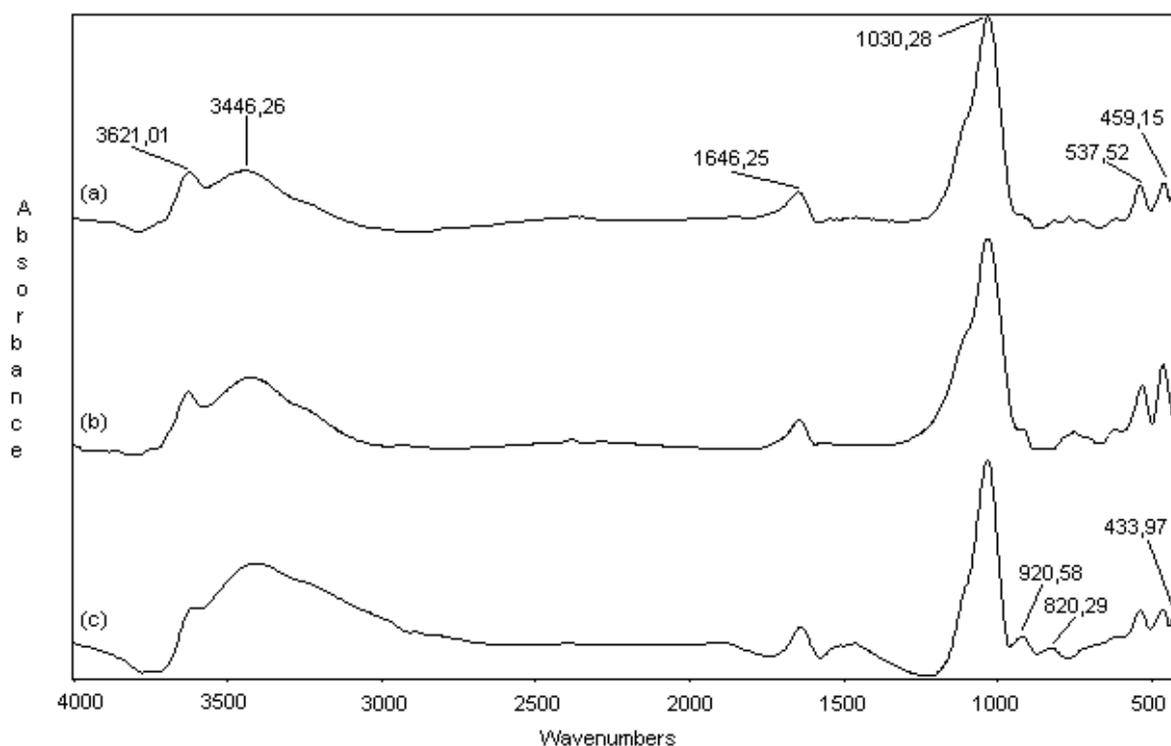


Figure 6.1 : Spectres IR : (a) Bentonite brute,  
(b) Mont – Na,  
(c) Mont – TiO<sub>2</sub>.

Le spectre rapporté dans la Figure 6.2 présente un pic très fort à  $745,27\text{ cm}^{-1}$  qui correspond à la vibration de valence de la liaison V – O [54,74].

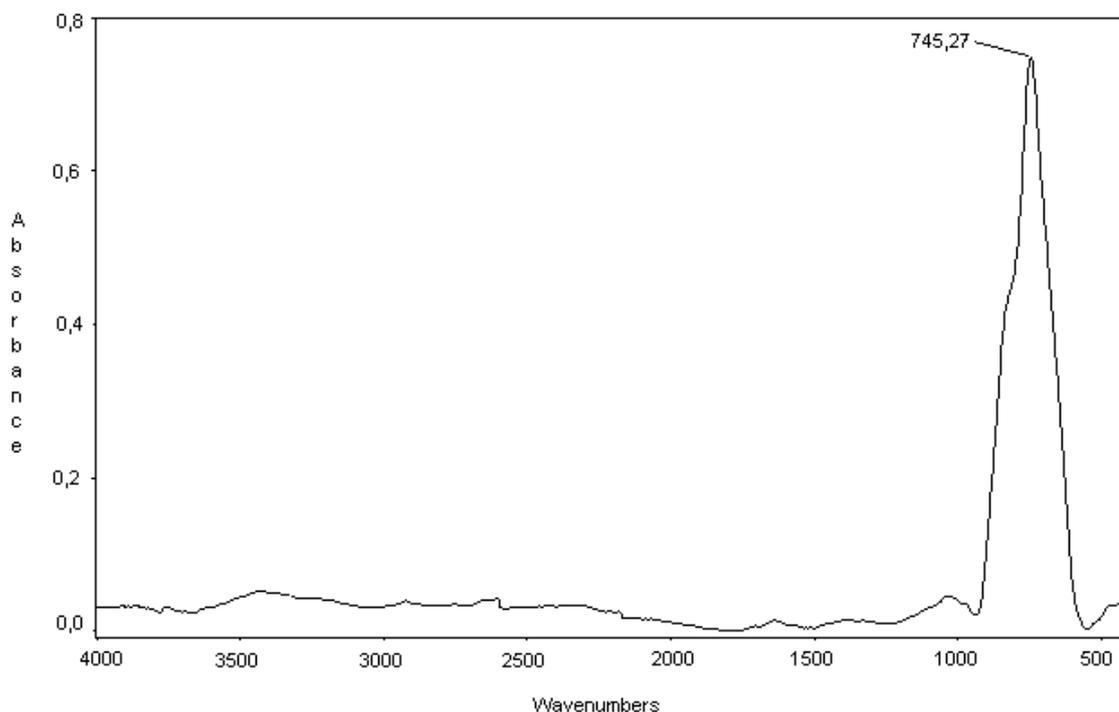


Figure 6.2 : Spectre IR de BiVO<sub>4</sub>.

Nous reproduisons dans la Figure 6.3 les spectres IRTF superposés des échantillons des différents rapports.

On constate de cette figure que :

- La bande à  $1044\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de la liaison de Bi – O – Ti [75].
- L'intensité du pic à  $744,20\text{ cm}^{-1}$  augmente avec l'augmentation de la quantité de BiVO<sub>4</sub>, contrairement à celle de pics  $3600,10$  ,  $3448,30$  ,  $1028,20$  ,  $536,72$  et  $460,11$  qui diminue avec la diminution de la quantité de TiO<sub>2</sub>.
- La présence des deux semi-conducteurs (BiVO<sub>4</sub> et TiO<sub>2</sub>) dans les nanocomposites est confirmée par l'analyse à l'IRTF.

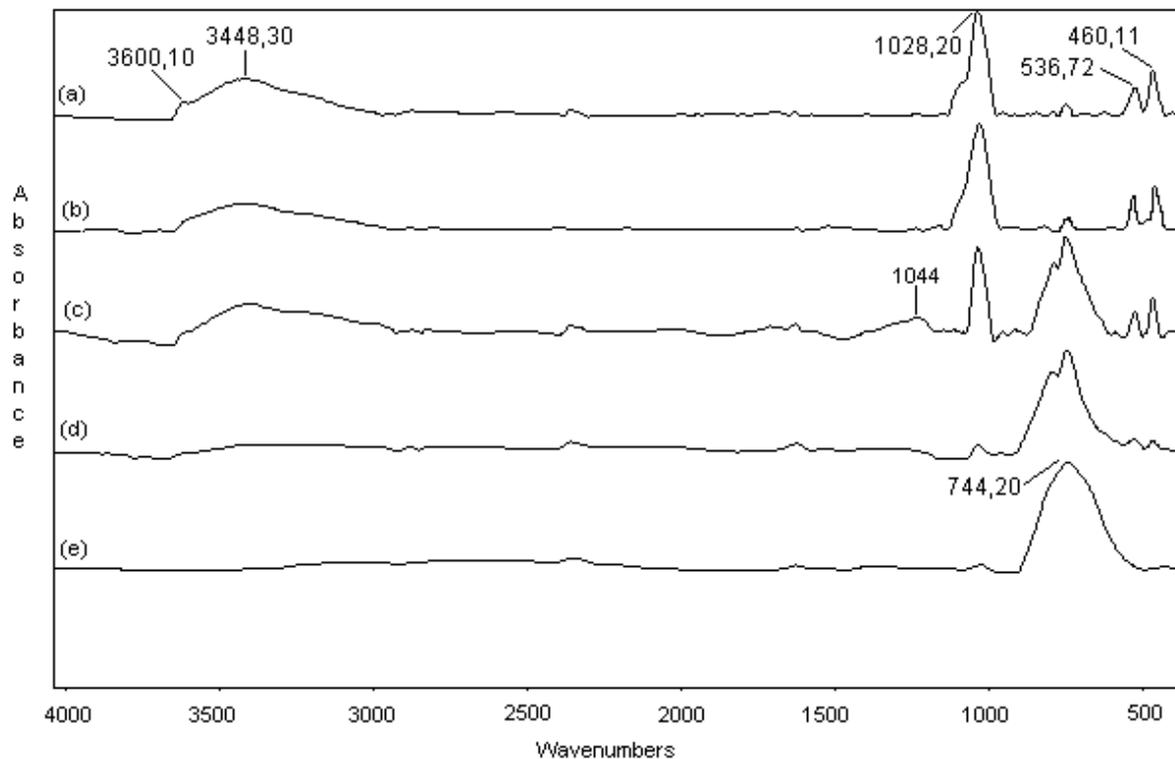


Figure 6.3 : Spectres IR des différents rapports : (a) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(90/10),  
 (b) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30),  
 (c) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(50/50),  
 (d) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(30/70),  
 (e) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(10/90).

### 6.2.2. Analyse par diffraction de rayons X (DRX)

La Figure 6.4.a représente le diffractogramme de la bentonite brute, qui révèle l'apparition des pics relatifs aux différents constituants de celle-ci, qui sont mis en évidence par les raies  $d_{001}$ .

L'échantillon de la bentonite brute est composé d'une fraction importante de minéraux argileux et d'une faible quantité d'impuretés cristallines comme il est montré dans le Tableau 6.1.

Ces résultats montrent une prédominance de la montmorillonite et l'existence de la kaolinite, de l'illite, de mica et d'autres impuretés cristallines tel que le quartz.

Le diffractogramme présenté en Figure 6.4.b, relatif au produit noté Mont – Na, fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic relatif à la montmorillonite apparaît maintenant à

$2\theta=6,37^\circ$ , ce qui correspond à une distance basale de  $13,87 \text{ \AA}$ , celle-ci est typique de la montmorillonite sodique.

On relève aussi, l'aplatissement ou même la disparition de la plupart des autres pics.

Ces deux observations reflètent le degré de pureté du produit Mont – Na, récupéré à la fin de la procédure de purification, qui a conduit à l'élimination de la plus grande fraction d'impuretés.

Cependant, le pic correspondant à l'illite et qui est située à  $2\theta=28,98^\circ$  n'a pas été disparue.

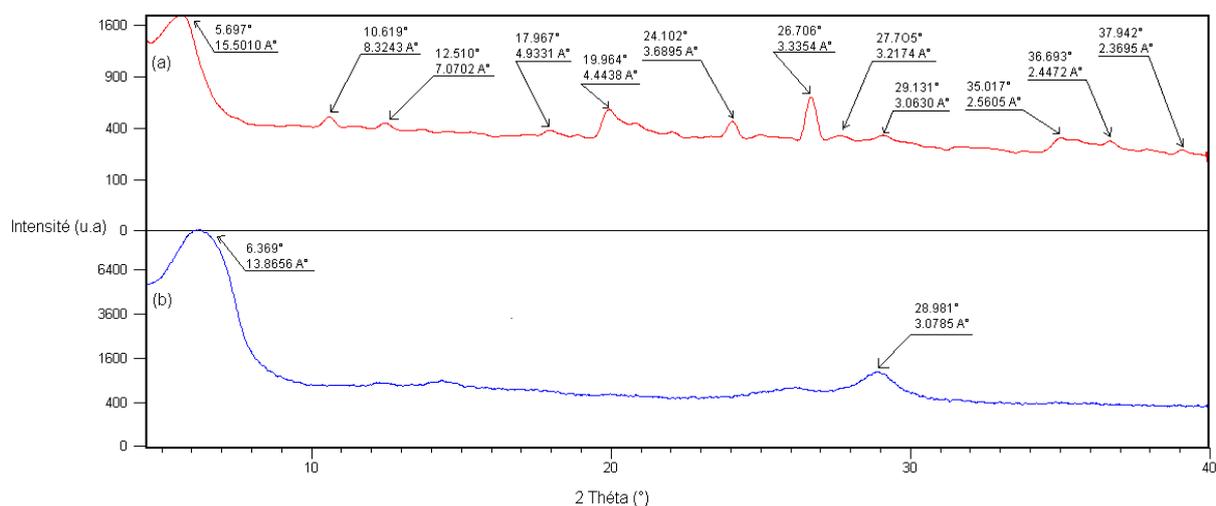


Figure 6.4 : Diffractogramme de : (a) Bentonite brute,  
(b) Mont – Na.

Tableau 6.1 : Résultats d'analyse par la DRX de la bentonite brute.

Phase argileuse	Montmorillonite	$2\theta$ (°)	5,70	36,69	-	-	-
		$d$ (Å)	15,50	2,45	-	-	-
	Kaolinite	$2\theta$ (°)	12,51	24,10	37,94	-	-
		$d$ (Å)	7,07	3,69	2,37	-	-
	Illite	$2\theta$ (°)	10,62	17,97	19,96	27,70	29,13
		$d$ (Å)	8,32	4,93	4,44	3,22	3,06
Mica	$2\theta$ (°)	35,02	-	-	-	-	
	$d$ (Å)	2,56	-	-	-	-	
Impuretés cristallines	Quartz	$2\theta$ (°)	26,71	-	-	-	-
		$d$ (Å)	3,33	-	-	-	-

Le diffractogramme obtenu pour l'analyse de Mont – TiO<sub>2</sub> (Figure 6.5) montre que la distance basale de la montmorillonite a augmenté de 3,37 Å ; d'après ce résultat, on constate que le pontage de la montmorillonite par le titane a été réalisé par un échange entre les cations interfoliaire (Na<sup>+</sup>) et des particules de titane qui sont probablement chargées positivement.

Le pic localisé à  $2\theta=25,48^\circ$  qui correspond à une distance basale de 3,49 Å, indique la prédominance de la forme cristallographique (anatase) du dioxyde de titane, qui est la plus stable, en plus d'autres pics présents relatifs à la montmorillonite sodique et qui sont localisés à  $2\theta=35,12^\circ$  et  $2\theta=37,89^\circ$ .

Nous remarquons aussi, que l'impureté cristalline (quartz) est localisé par le pic situes à  $2\theta=19,89^\circ$ .

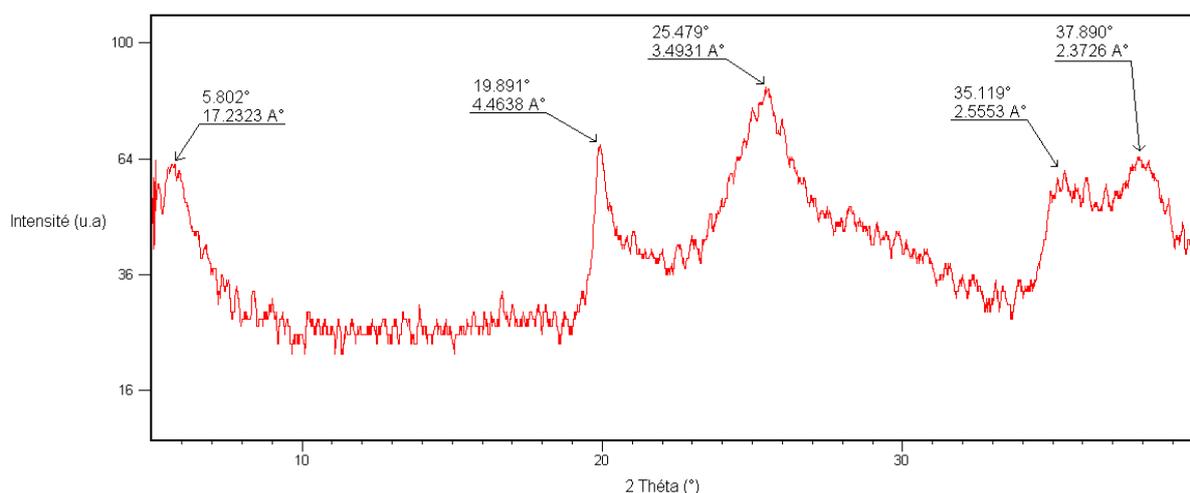


Figure 6.5 : Diffractogramme de Mont – TiO<sub>2</sub>.

La figure suivante montre le diffractogramme du semi-conducteur BiVO<sub>4</sub>. On a neuf pics qui sont situés à  $2\theta=17,18^\circ$  ,  $19,05^\circ$  ,  $26,13^\circ$  ,  $27,67^\circ$  ,  $29,01^\circ$  ,  $30,68^\circ$  ,  $34,63^\circ$  ,  $35,37^\circ$  et  $38,26^\circ$  qui correspond à des distances basales de 5,16 Å , 4,65 Å , 3,41 Å , 3,220 Å , 3,08 Å , 2,91 Å , 2,59 Å , 2,54 Å et 2,35 Å , respectivement. Ces résultats indique que le produit analysé c'est le BiVO<sub>4</sub> sous forme cristalline monoclinique scheelite [35,36,44,53,74,76].

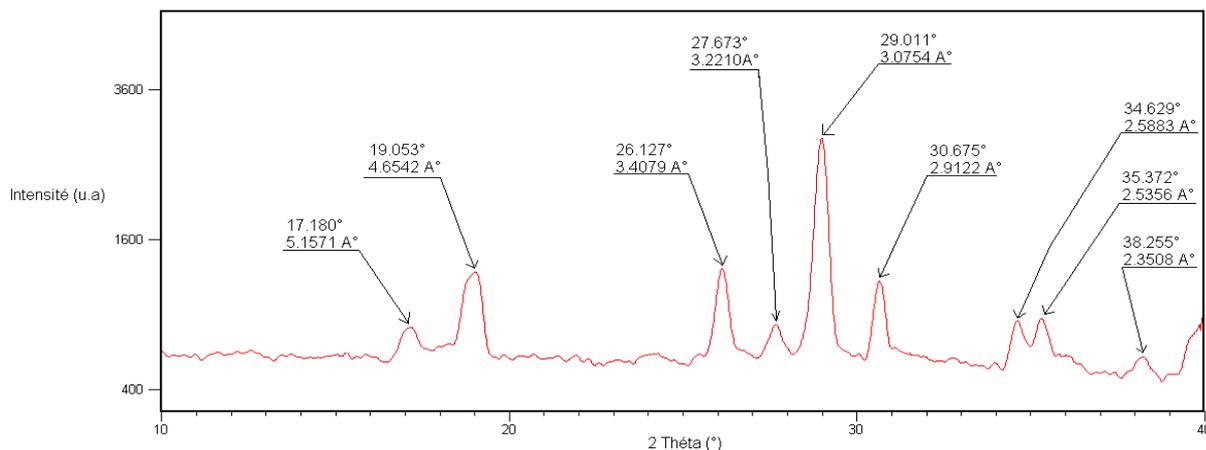


Figure 6.6 : Diffractogramme de  $\text{BiVO}_4$  .

D'après la Figure 6.7, on remarque que le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  présente une distance basale de  $18,47 \text{ \AA}$  qui est supérieure à celle de Mont –  $\text{TiO}_2$ . Alors qu'elle est faible pour la Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$  parce que les quantités de  $\text{TiO}_2$  et de  $\text{BiVO}_4$  n'étaient pas suffisantes pour élargir les feuillets.

Les diffractogrammes des nanocomposites Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$  et Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$  ne présentent pas le pic  $d_{001}$ , à cause de l'exfoliation des feuillets de la montmorillonite.

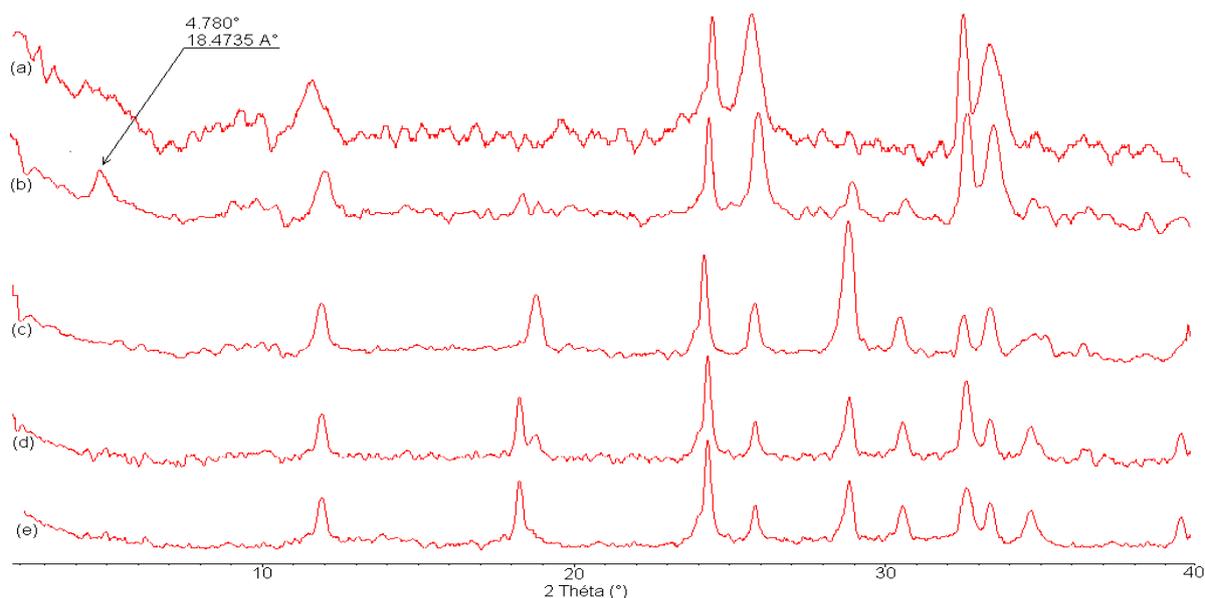


Figure 6.7 : Diffractogrammes des nanocomposites : (a) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ ,  
 (b) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ,  
 (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ ,  
 (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ ,  
 (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

### 6.2.3. Mesure texturales (BET)

L'argile modifiée est ouverte et par conséquent, les molécules sont accessibles à adsorber. D'après le Tableau 6.2 on remarque que:

- La surface spécifique de la Mont – Na est supérieure à celle de la bentonite brute, cette augmentation pourrait être expliquée par l'élimination des impuretés minérales, ce qui confirme l'efficacité du procédé de purification.
- Le photocatalyseur Mont – TiO<sub>2</sub> présente une surface spécifique d'environ 248 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, qui est nettement supérieure à celle de la Mont – Na ; indiquant la réalité de l'insertion du polycation de titane.
- Le semi-conducteur BiVO<sub>4</sub> a une surface spécifique très petite, ce résultat est confirmé par Jiang. H.JIANG et al. (2008) [36] qui ont trouvé que la surface spécifique de BiVO<sub>4</sub>, synthétisé par la méthode de la combustion de l'urée est égale à 0,74 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.
- La présence du semi-conducteur BiVO<sub>4</sub> dans le photocatalyseur Mont – TiO<sub>2</sub> conduit à une augmentation de la surface spécifique; ce résultat est similaire à celui obtenu par M.Kang et al. (2005) [77] qui ont dopé le TiO<sub>2</sub> par le Bi (10 mol %), ils ont trouvé que la surface spécifique de Bi/TiO<sub>2</sub> est grande (310 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) par rapport à celle de TiO<sub>2</sub> (140 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>). K.Lv et al. (2009) [75] ont montré que l'ajout de Bi au TiO<sub>2</sub> fait augmenter la surface spécifique de 106,1 à 146,2 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>.
- L'échantillon Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30) donne la meilleure surface spécifique 322 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. L'importante surface obtenue dans cette série, est due à l'insertion d'un nombre de piliers important, ce qui conduit à un nombre de pores plus grands, d'où une plus grande surface spécifique.
- Les échantillons Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(50/50), Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(30/70) et Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(10/90) marquent les plus faibles résultats par rapports au Mont – TiO<sub>2</sub>. Cette faible surface obtenue est due aux faibles taux de microporosité. Cette baisse du taux de microporosité peut probablement, être due à une distribution de piliers assez large conduisant à la formation d'une fraction mésoporeuse plus importante que celle des autres échantillons.
- Le rayon des pores des différents échantillons est presque constant.

Tableau 6.2 : La surface spécifique et le diamètre des pores des différents échantillons.

<b>Echantillon</b>	<b>Surface spécifique (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Rayon du pore (Å°)</b>
<b>Bentonite brute</b>	72	19,90
<b>Mont – Na</b>	84	20,09
<b>Mont – TiO<sub>2</sub></b>	248	20,23
<b>BiVO<sub>4</sub></b>	0,66	-
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(90/10)</b>	221	17,97
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30)</b>	322	17,93
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(50/50)</b>	130	17,86
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(30/70)</b>	64	19,97
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(10/90)</b>	46	20,14

#### 6.2.4. Étude par la fluorescence X (FX)

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

Les résultats obtenus sont illustrés au Tableau 6.3.

La première remarque concerne le rapport  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  pour la bentonite brute on 4,22 et pour la Mont – Na on a 3,22. Cette valeur diminue par rapport à celle de la bentonite brute 4,22. Cette diminution montre la bonne purification de l'argile (l'élimination du quartz). De plus ces résultats restent toujours en accord avec les données de la littérature. En effet, Du chauffour [78] admet que, ce rapport varie entre 2 à 5,5 pour une argile montmorillonite. Cela confirme bien l'appartenance de

nos échantillons au groupe phyllosilicate (montmorillonite). On remarque aussi que le phénomène d'intercalation n'a pas vraiment affecté ce rapport.

L'examen des résultats obtenus de la composition chimique de la bentonite brute et Mont – Na, montre que les constituants prédominants sont la silice et l'alumine.

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

Dans les échantillons intercalés, nous observons :

- Une diminution notable de la composition en  $\text{Na}_2\text{O}$  par rapport à la Mont – Na. Ceci montre bien que cet élément ne rentre pas dans la composition du feuillet, et s'échange facilement. Cela confirme qu'il s'élimine après le processus d'intercalation et participe à la capacité d'échange cationique de la montmorillonite.
- La teneur de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  reste presque la même. Ceci confirme la présence de l'illite car ces éléments entre dans sa composition ; qui est en accord avec les résultats de DRX.

L'échantillon Mont –  $\text{TiO}_2$ , montre une augmentation de  $\text{TiO}_2$ , et une diminution de  $\text{Na}_2\text{O}$ , ce qui confirme l'insertion du polycation de titane qui a eu lieu dans l'espace interfoliaire.

L'intercalation de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{BiVO}_4$  est justifiée par la présence de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , et  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans l'analyse des échantillons, on peut remarquer l'augmentation ou la diminution de leurs teneurs.

Tableau 6.3 : Résultats de l'analyse FX des différents échantillons utilisés.

éléments échantillon	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
<b>Bentonite brute</b>	70,50	16,70	3,01	2,16	2,21	2,35	2,30	0,20	-	-
<b>Mont – Na</b>	62,12	19,30	3,63	0,95	4,25	5,61	3,20	1,24	-	-
<b>Mont – TiO<sub>2</sub></b>	40,2	15,51	2,90	0,08	3,50	0,02	3,10	34,49	-	-
<b>BiVO<sub>4</sub></b>	-	-	-	0,02	-	0,01	-	0,01	70,2	29,5
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(90/10)</b>	39,31	15,32	3,52	0,05	2,60	0,03	3,15	31,70	2,50	1,04
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30)</b>	41,41	15,70	3,29	0,01	3,01	0,02	2,85	23,46	7,04	3,01
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(50/50)</b>	39,20	14,98	2,85	0,04	2,50	0,02	2,91	18,65	13,06	5,60
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(30/70)</b>	41,10	14,89	3,48	0,03	3,10	0,01	3,01	10,62	16,56	7,01
<b>Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(10/90)</b>	41,22	15,40	3,20	0,01	2,44	0,01	3,14	1,05	23,50	9,90

### 6.2.5. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

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

Les Figures 6.8-10 représentent les micrographes MEB des trois échantillons Mont – Na, Mont – TiO<sub>2</sub> et Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> (70/30), respectivement.

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

Après modification ; des particules de TiO<sub>2</sub> et de BiVO<sub>4</sub> semblent être lié à la surface de la montmorillonite, comme s'est indiqué par les petites taches lumineuses sur les feuilles, ces taches sont plus apparentes dans la Figure 6.10 que dans la Figure 6.9 à cause de la présence de BiVO<sub>4</sub>.

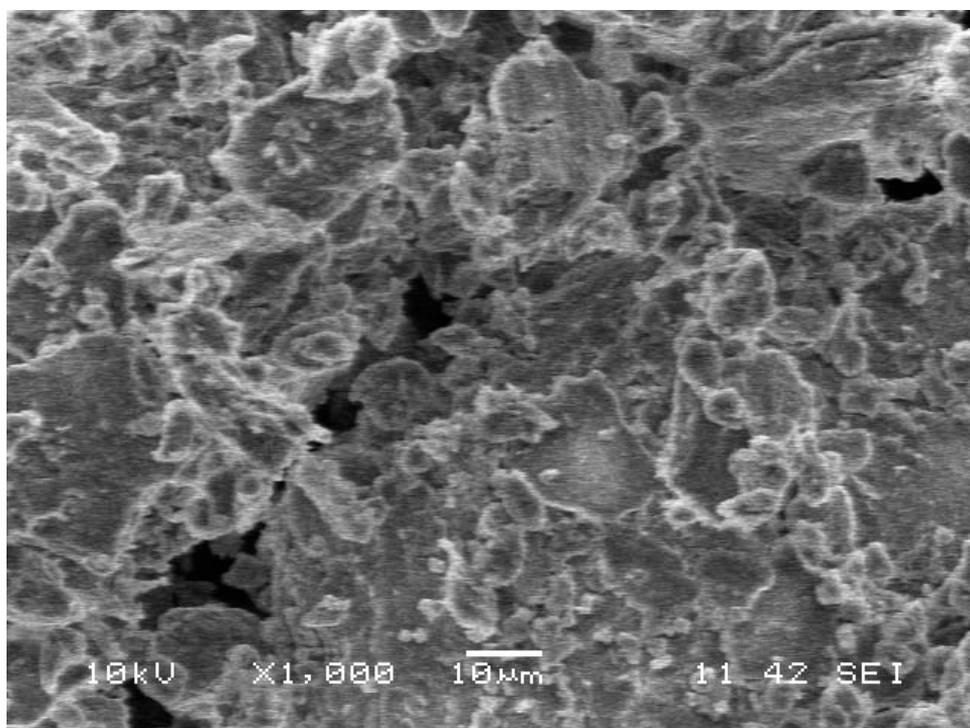
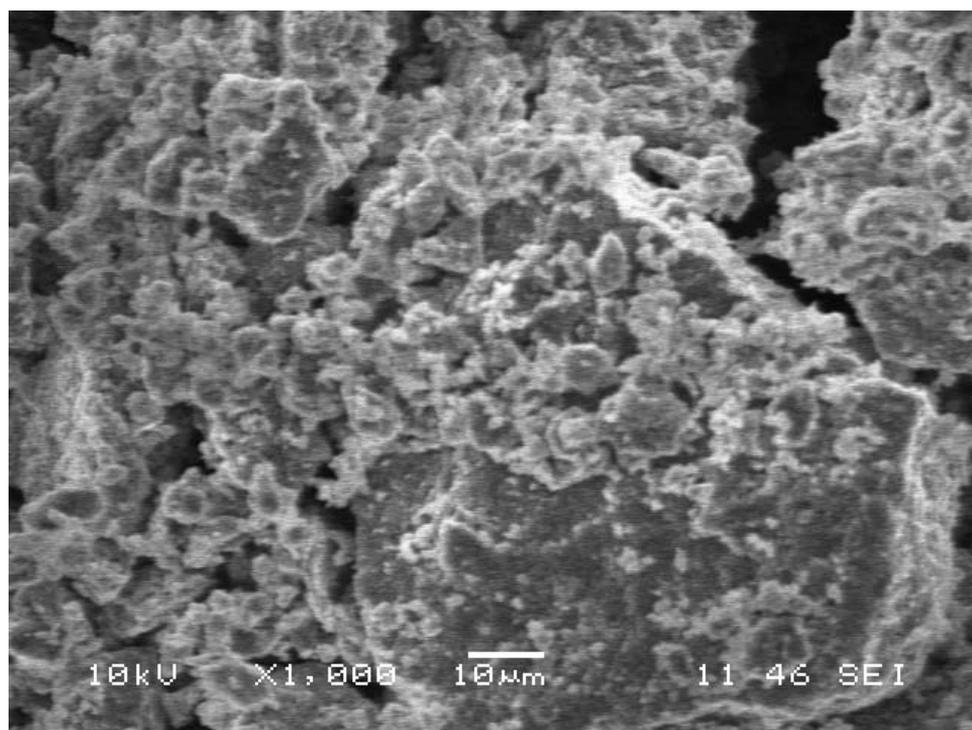
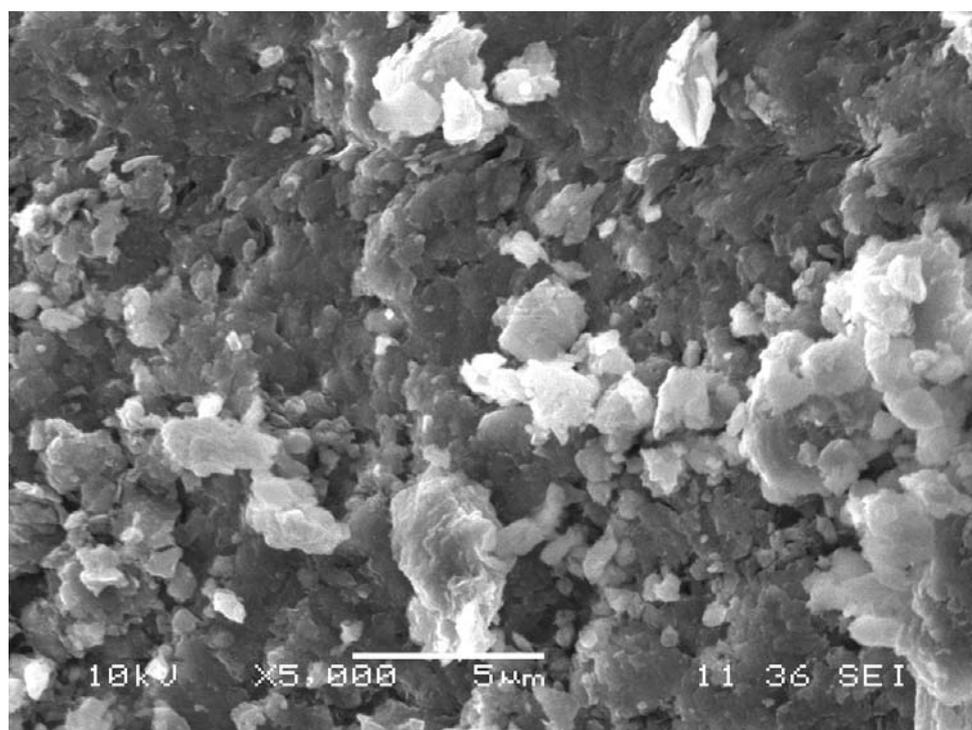


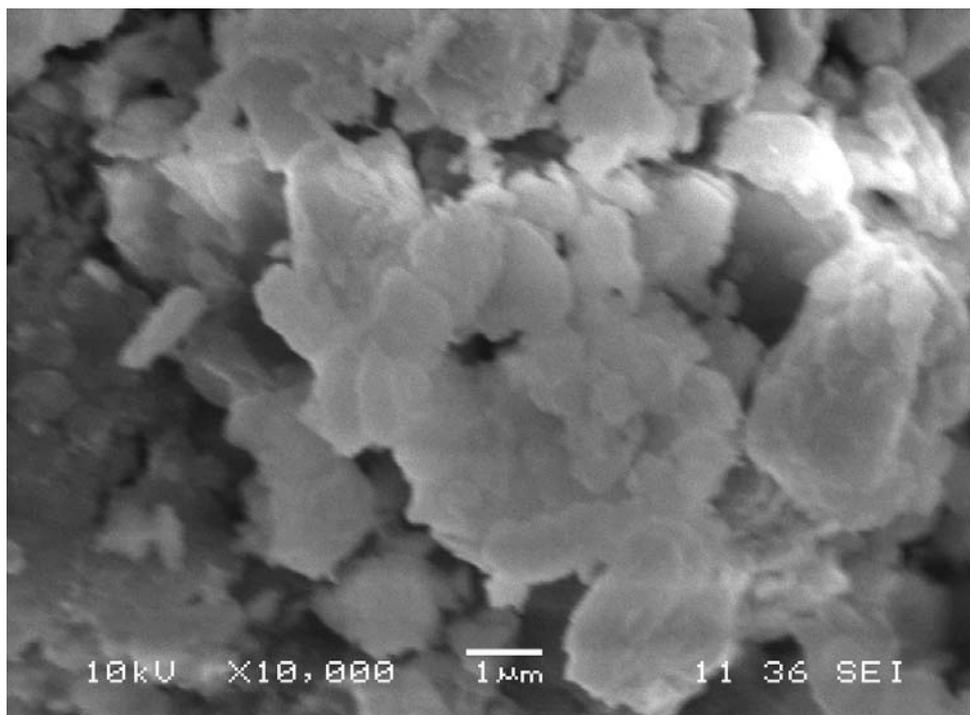
Figure 6.8: Micrographes MEB de Mont – Na .



(a)

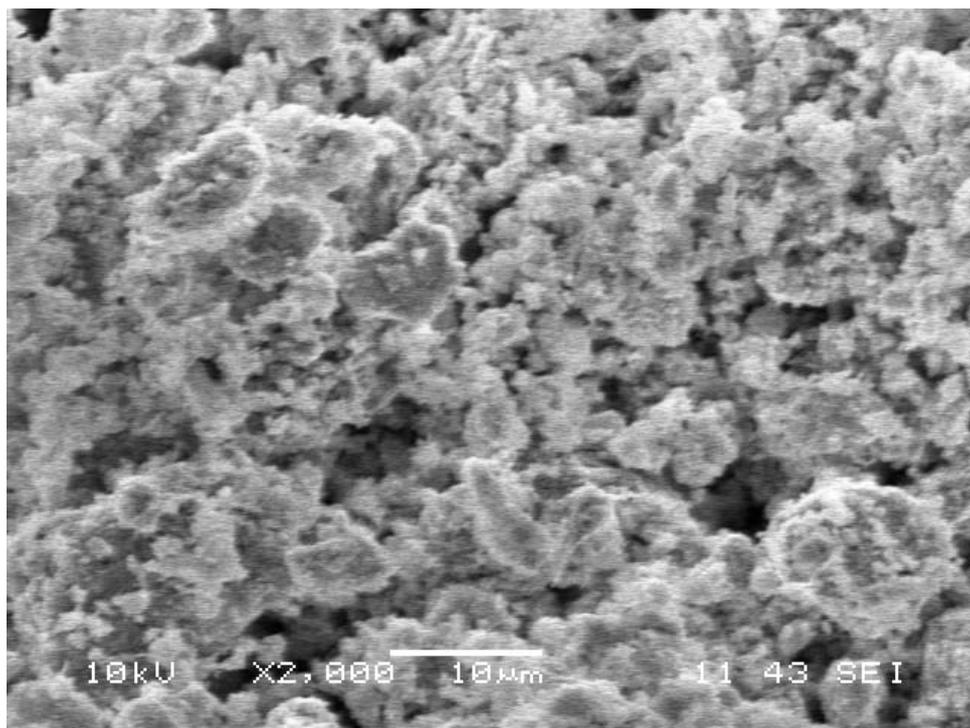


(b)

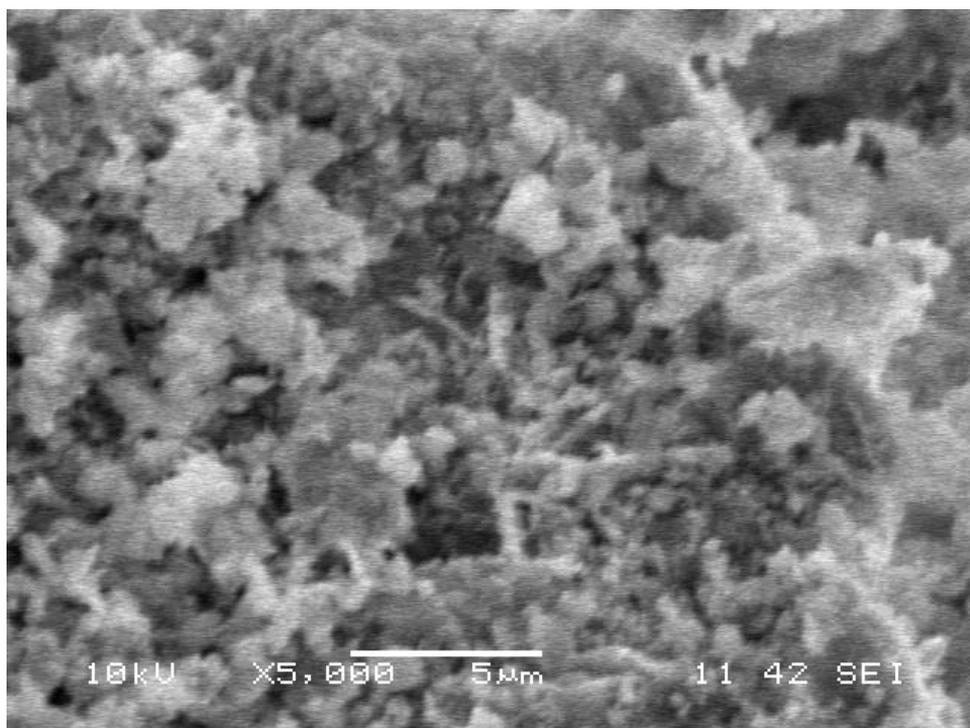


(c)

Figure 6.9: a, b et c) Micrographes MEB de Mont – TiO<sub>2</sub> à trois agrandissements.



(a)



(b)

Figure 6.10: a et b) Micrographes MEB de Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> (70/30) à deux agrandissements.

### 6.3. Tests préliminaires

#### 6.3.1. Tests de photolyse

Les résultats du test de photolyse de Rh6G et BM sous l'irradiation en absence du photocatalyseur sont présentés sur les Figures 6.13 et 14, ( $C/C_0=f(t)$  où  $C$  est la concentration de la solution colorée à temps  $t$ ,  $C_0$  est la concentration initiale et  $t$  est le temps d'irradiation).

D'après ces résultats, on remarque qu'il y a une faible réduction de la concentration en fonction du temps. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'irradiation seule est insuffisante à la dégradation des colorants Rh6G et BM avec un très faible taux de dégradation après 3 h d'irradiation.

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

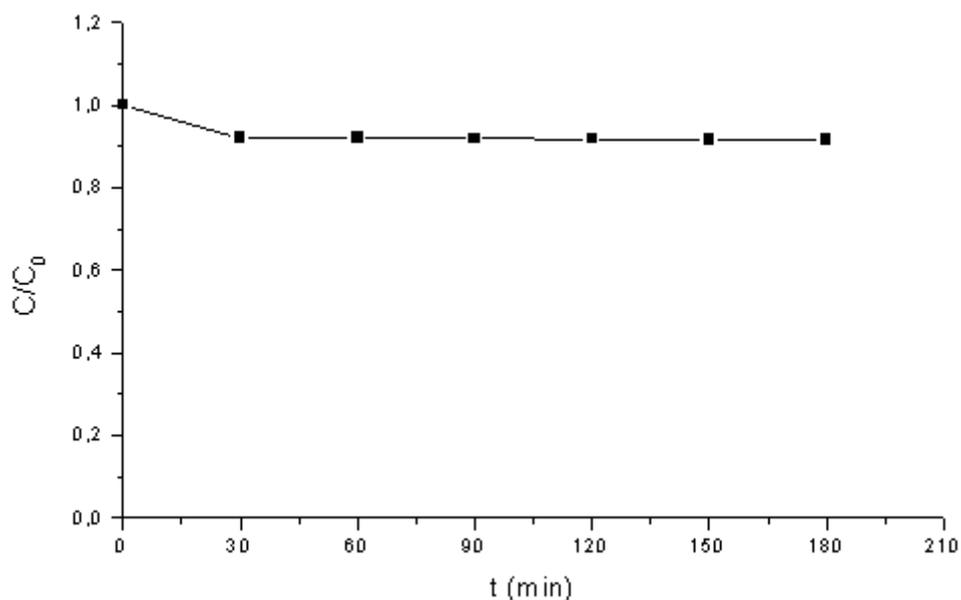


Figure 6.13 : Photolyse de rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ).

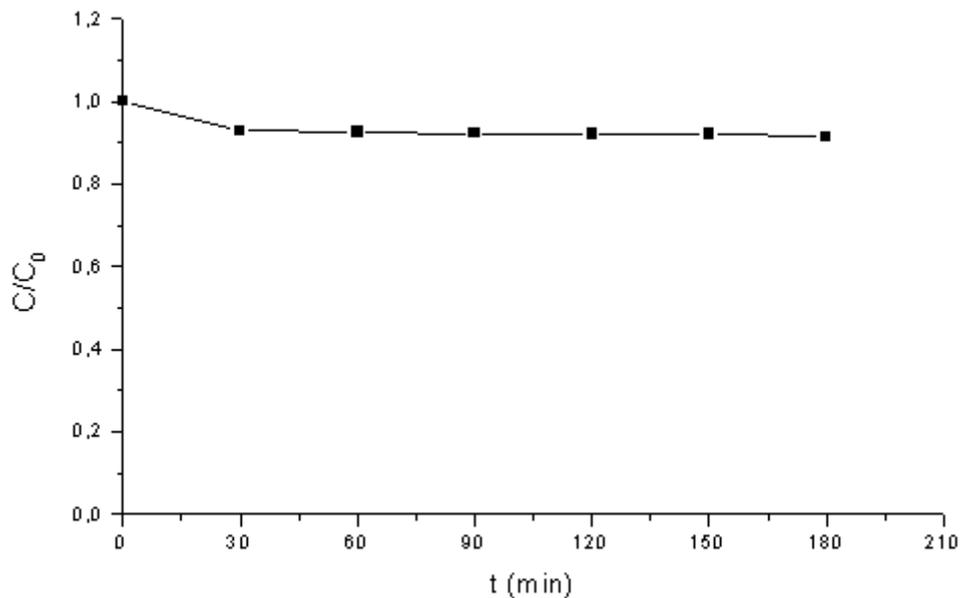


Figure 6.14 : Photolyse de bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ).

### 6.3.2. Tests d'adsorption

Nous représentons l'adsorption des colorants en présence des photocatalyseurs et en absence de la lumière sur les Figures 6.15 et 16.

D'après les résultats obtenus, on constate que les rendements d'adsorption sont faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une 30 min. On peut dire, que le photocatalyseur seul n'arrive pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation des colorants.

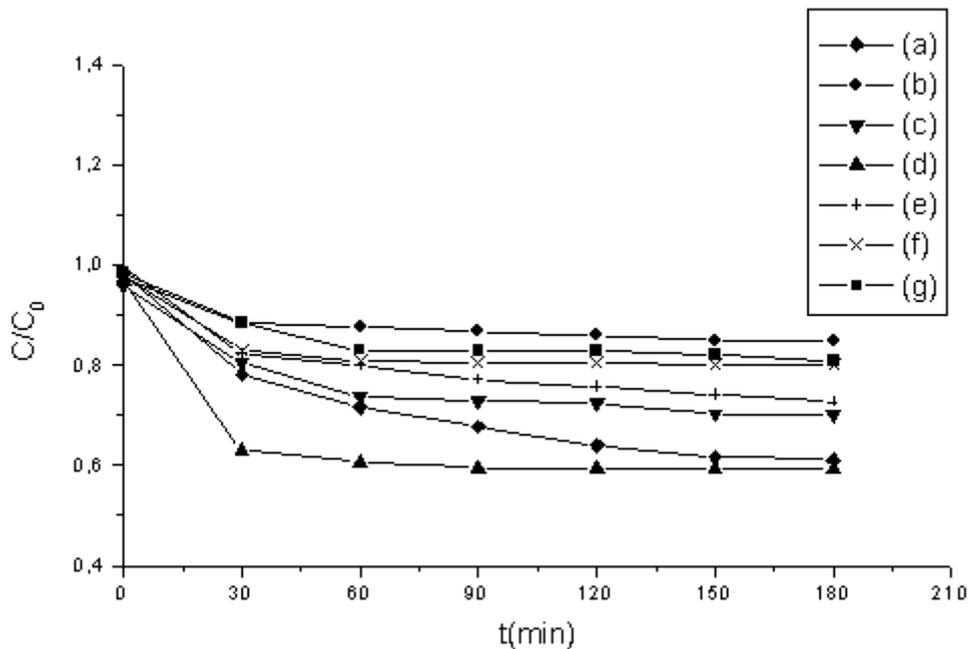


Figure 6.15 : Adsorption du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) en présence des différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ ,  
 (b)  $\text{BiVO}_4$ ,  
 (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ ,  
 (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ,  
 (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ ,  
 (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ ,  
 (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

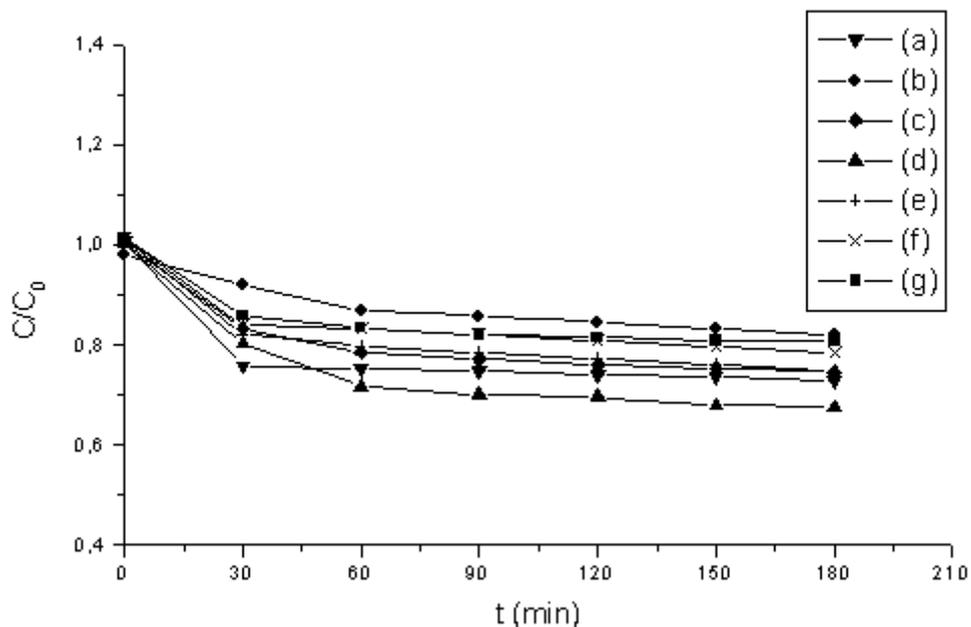


Figure 6.16 : Adsorption du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) en présence des différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{BiVO}_4$ , (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

Tableau 6.4 : Rendement de l'adsorption des deux colorants ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) pour les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ).

photocatalyseurs	Rendement (%)	
	Rh6G	BM
Mont – $\text{TiO}_2$	38,91	27,08
$\text{BiVO}_4$	14,98	17,89
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$	30,05	25,37
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$	40,83	32,48
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$	27,36	25,25
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$	19,93	21,57
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	19,12	19,12

## 6.4. Dégradation photocatalytique des colorants en présence des différents photocatalyseurs

### 6.4.1. Effet de la concentration des colorants

Pour étudier l'effet de la concentration des colorants sur la photodégradation, on a choisi deux concentrations (12 et 50 mgL<sup>-1</sup>), et la concentration du photocatalyseur est fixe (0,10 gL<sup>-1</sup>). On applique ces conditions sur tous les photocatalyseurs afin de choisir le meilleur photocatalyseur.

Les résultats obtenus sont illustrés dans les Figures 6.18-21.

D'après ces figures on remarque que :

- Les courbes dans les quatre figures ont la même allure.
- On a le même classement des photocatalyseurs selon le taux de la dégradation, d'où on a le meilleur nanocomposite est la Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30), et le mauvais est le BiVO<sub>4</sub>.
- L'ajout de BiVO<sub>4</sub> au nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub> améliore sa photodégradation, mais cette amélioration est remarquée avec un seul rapport (70/30). Cela est expliqué par le fait que les deux semi-conducteurs sont excités sous l'irradiation UV-visible, les électrons sont injectés du BiVO<sub>4</sub> vers TiO<sub>2</sub>. Il en résulte alors une forte concentration d'électrons dans la bande de conduction de TiO<sub>2</sub>, car à l'injection d'électrons par le BiVO<sub>4</sub> s'ajoute les électrons générés naturellement par le TiO<sub>2</sub>. L'interface TiO<sub>2</sub>/électrolyte est par conséquent très riche en électron. Les trous générés dans la bande de valence de TiO<sub>2</sub> sont transférés vers la bande de valence de BiVO<sub>4</sub>. A ces derniers s'ajoute les trous générés naturellement par le BiVO<sub>4</sub>. Il en résulte également, une grande concentration en trous à l'interface BiVO<sub>4</sub>/électrolyte. Les électrons et les trous peuvent réagir pour produire des radicaux libres (O<sub>2</sub><sup>-</sup> et OH<sup>·</sup>) qui dégradent les colorants (Figure 6.17).

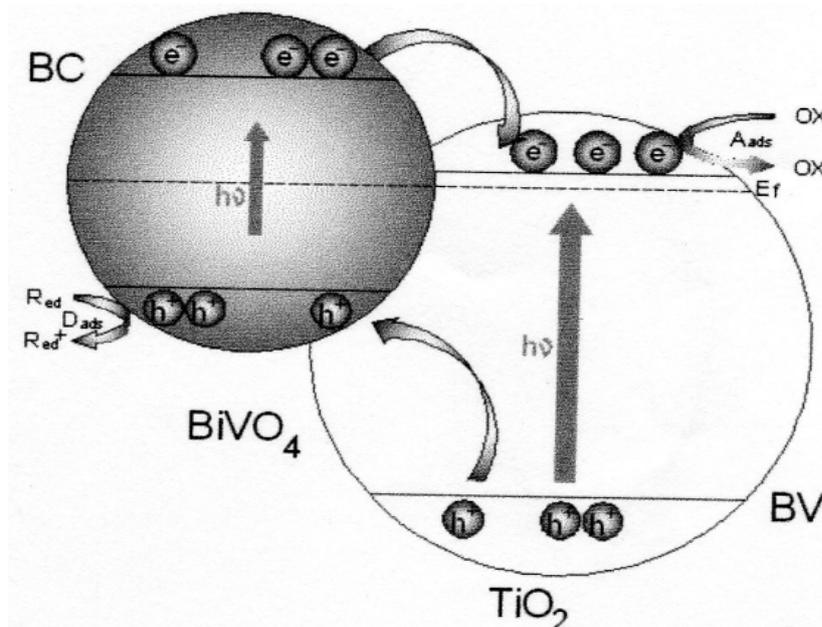


Figure 6.17 : Diagramme énergétique illustrant le transfert de charge entre  $\text{BiVO}_4$  et  $\text{TiO}_2$  en jonction sous lumière UV-visible.

- Les nanocomposites (Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$  et Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$  présentent des taux de dégradation inférieures à celui de Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , cela s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration en  $\text{BiVO}_4$  induit la formation d'un film qui va encapsuler les particules de  $\text{TiO}_2$ . Ceci a pour effet de bloquer les électrons de la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  provenant de l'excitation de  $\text{BiVO}_4$ . Par conséquent, les électrons ne peuvent pas réagir pour produire des radicaux et dégrader les colorants.
- Le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$  donne une photodégradation inférieure à celle de Mont –  $\text{TiO}_2$  malgré l'existence de  $\text{BiVO}_4$  à une faible concentration. Ceci est dû au fait que la plupart des particules de  $\text{BiVO}_4$  ne sont pas en contact avec celles de  $\text{TiO}_2$ .
- Le semi-conducteur  $\text{BiVO}_4$  seul donne le mauvais résultat, cela est dû à la recombinaison rapide des électrons/trous.
- les meilleurs rendements sont obtenus avec la concentration en colorant égale à  $12 \text{ mgL}^{-1}$  pour les deux colorants (Tableau 6.5).

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

K. Lv et al. (2009) [75] ont montré que le dopage de  $\text{TiO}_2$  par Bi améliore la photodégradation du colorant rhodamine B.

T. Ji et al. (2009) [79] ont montré que le dopage de  $\text{TiO}_2$  par le Bi améliore la photodégradation du colorant bleu de méthylène.

J. Yu et al. (2008) [80] ont fait le dopage de  $\text{TiO}_2$  par les ions de bismuth  $\text{Bi}^{3+}$ , à différents rapports molaire des ions de Bi (1%, 2%, 3%, 4% et 5%), ont montré que le rapport 3% donne le meilleur rendement de la dégradation photocatalytique de l'orange de méthyle.

Y. Bessekhoud et al. (2004) [81] ont préparé l'hétérojonction  $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$  à différents pourcentages massiques du semi-conducteur ( $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ) par rapport à la masse totale de catalyseur (10%, 30% et 50%), et ils ont trouvé que le pourcentage 10 donne le meilleur rendement de la photodégradation de l'orange II et l'acide 4-hydroxybenzoïque.

J. Xu et al. (2008) [82] ont synthétisé des films  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  composite et  $\text{TiO}_2$ . Ils ont préparé une série d'échantillons avec un rapport molaire de Bi/Ti variant de 0,89% à 1,75%, ont trouvé que tous les films  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$  composites présentent une plus grande activité photocatalytique par rapport au  $\text{TiO}_2$  pur sous irradiation solaire, tandis que le film avec Bi/Ti rapport atomique de 1,25% a montré la plus grande activité photocatalytique, pour la décomposition de X-3B.

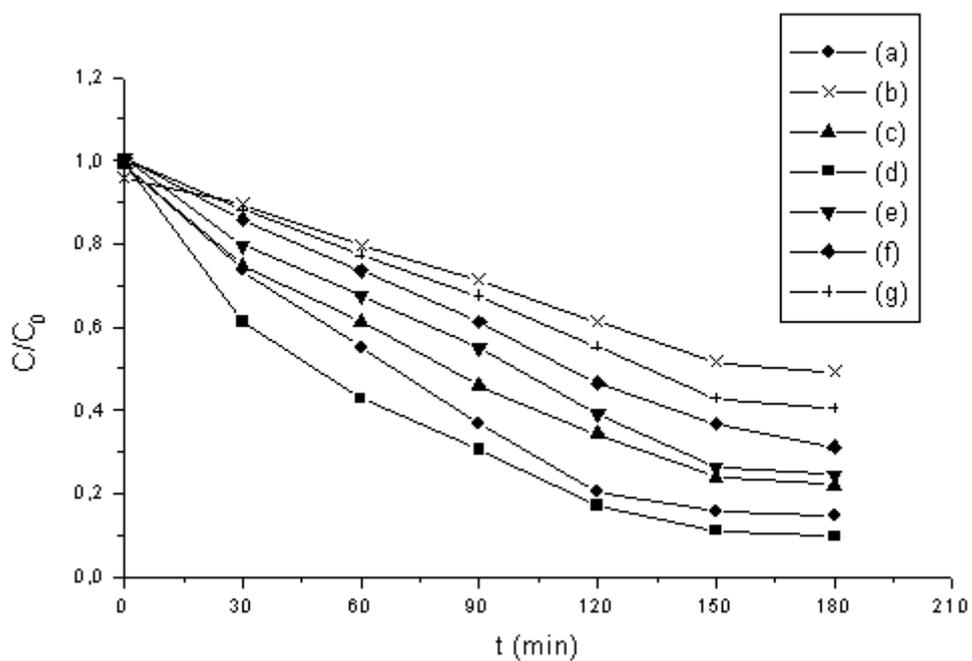


Figure 6.18 : Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ ,  
 (b)  $\text{BiVO}_4$ ,  
 (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ ,  
 (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ,  
 (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ ,  
 (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ ,  
 (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

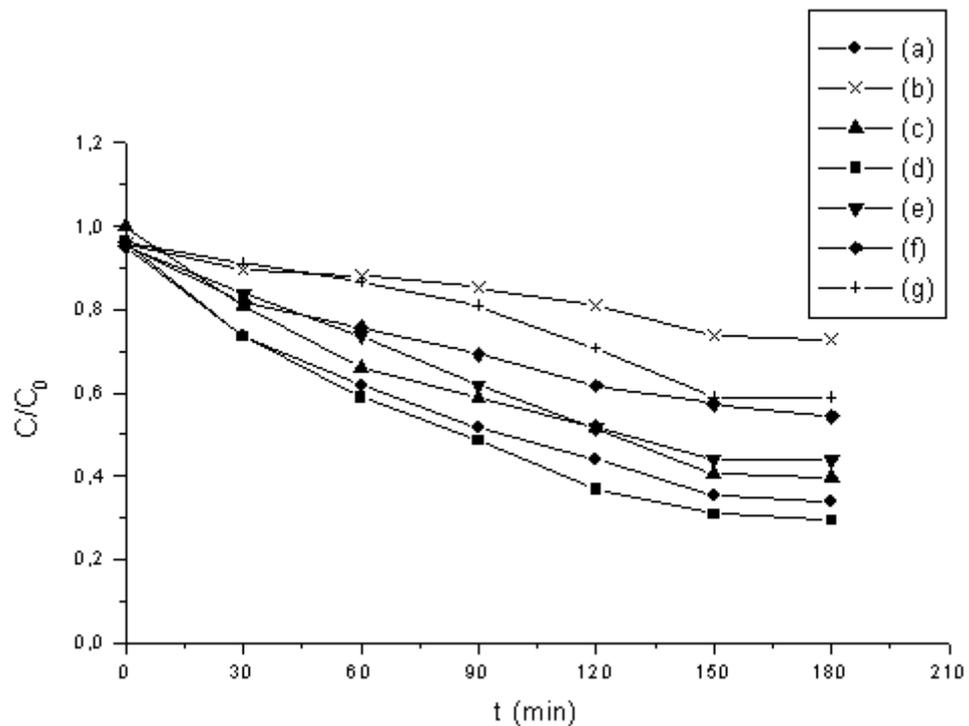


Figure 6.19 : Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ ,  
 (b)  $\text{BiVO}_4$ ,  
 (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (90/10),  
 (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (70/30),  
 (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (50/50),  
 (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (30/70),  
 (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$ (10/90).

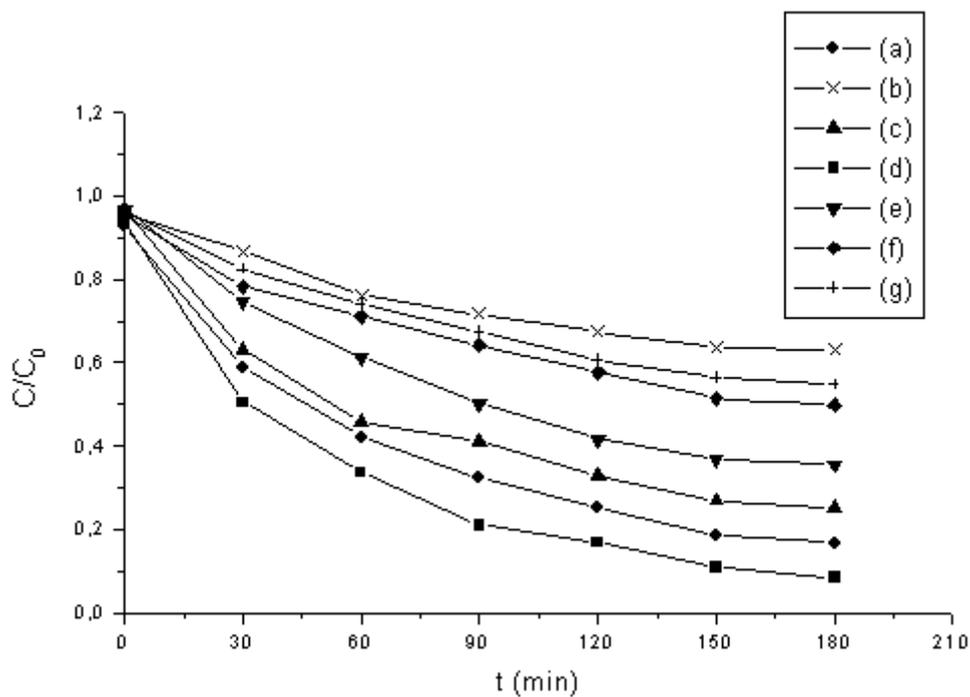


Figure 6.20 : Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont -  $\text{TiO}_2$ ,  
 (b)  $\text{BiVO}_4$ ,  
 (c) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ ,  
 (d) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ,  
 (e) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ ,  
 (f) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ ,  
 (g) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

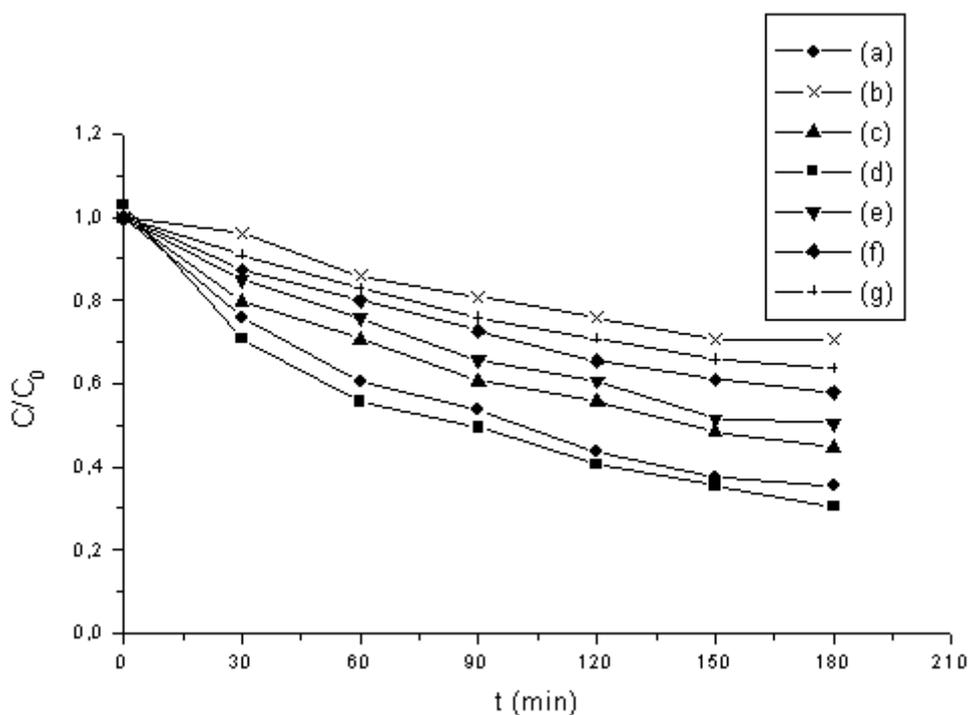


Figure 6.21 : Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{BiVO}_4$ , (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

Tableau 6.5 : Rendement de la dégradation photocatalytique des deux colorants pour les différents nanocomposites.

Photocatalyseurs	Rendement (%)			
	12ppm		50ppm	
	Rh6G	BM	Rh6G	BM
Mont – $\text{TiO}_2$	85,29	83,17	66,18	64,65
$\text{BiVO}_4$	50,98	36,87	27,35	29,29
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$	77,94	74,75	60,29	55,45
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$	90,20	91,58	70,59	69,70
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$	75,49	64,46	55,88	49,49
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$	68,75	50,20	45,59	42,06
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	59,56	45,29	41,18	36,36

#### 6.4.2. Effet de la concentration en photocatalyseur

Les figures suivantes représentent la photodégradation des colorants à différents concentration en photocatalyseur Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ .

On remarque que la concentration de  $0,14 \text{ gL}^{-1}$  en photocatalyseur a donnée le meilleur résultat pour les deux colorants avec un taux de dégradation de 94,77% et 97,64% du Rh6G et BM respectivement au bout de 3h.

En effet une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante ( $\text{OH}^\cdot$ ) responsable à la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre des sites actifs sur la surface du catalyseur [83], qui conduira à un nombre plus important des radicaux hydroxyles favorisant une meilleure dégradation photocatalytique des colorants.

Ce raisonnement est admis par S. Chakrabarti et al. (2004) [84], qui ont utilisé  $\text{ZnO}$  comme photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique de deux colorants issus des eaux usées de l'industrie textile. Ils ont montré et certifié, que l'augmentation de la masse du catalyseur à une certaine limite, apporte de meilleurs résultats en taux de dégradation. Au bout de 2h de réaction et avec 400 mL de la solution, le colorant Eosin s'est dégradé de 47 à 74% pour des masses de catalyseur allant de 0,2 à 1 g. Tandis que le colorant bleu de méthylène, son taux de dégradation est de 58 à 76% pour un intervalle de masse (0,4 - 2,4) g.

Selon une autre référence, I. Konstantinou et al. (2004) [85] ont donné un exemple de dégradation photocatalytique du colorant Reactive black 5, qui nécessite une concentration supérieure à  $3500 \text{ mgL}^{-1}$  en  $\text{TiO}_2$ , pour augmenter le taux de dégradation et réduire le temps de réaction.

La diminution de la concentration du colorant est due en premier lieu à l'adsorption du colorant à la surface du catalyseur avant irradiation (agitation pendant 30 minutes à l'obscurité). En second lieu elle correspond à l'élimination du colorant par dégradation photocatalytique.

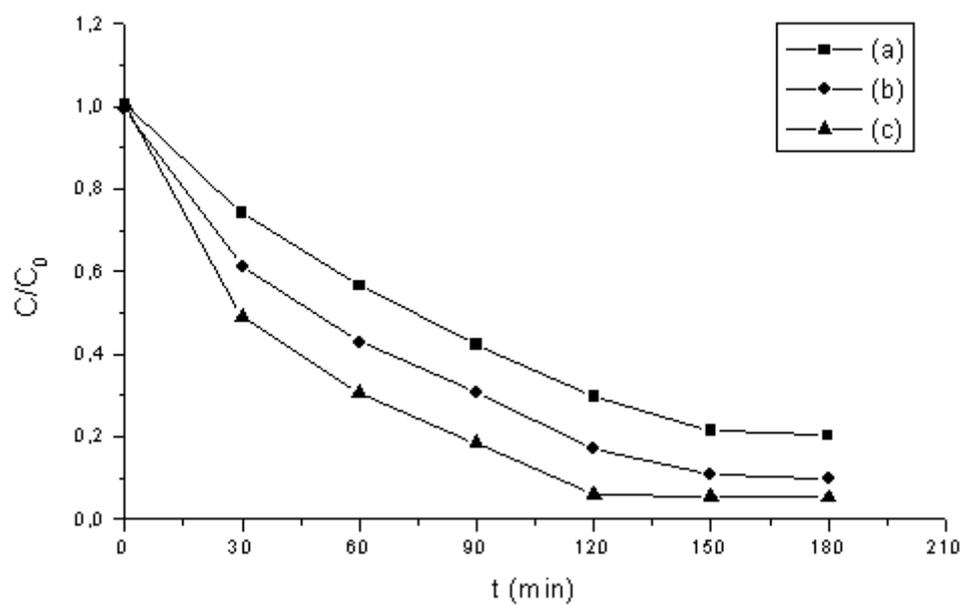


Figure 6.22 : Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  à différents concentrations : (a)  $0,06 \text{ gL}^{-1}$ , (b)  $0,10 \text{ gL}^{-1}$ , (c)  $0,14 \text{ gL}^{-1}$ .

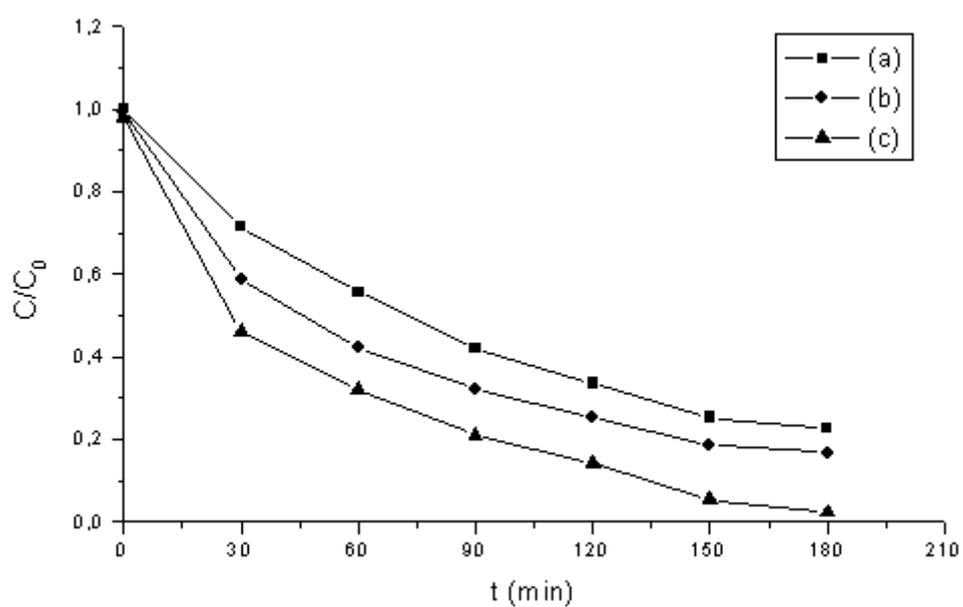


Figure 6.23 : Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  à différents concentrations : (a)  $0,06 \text{ gL}^{-1}$ , (b)  $0,10 \text{ gL}^{-1}$ , (c)  $0,14 \text{ gL}^{-1}$ .

Tableau 6.6 : Rendement de la dégradation photocatalytique pour le nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30) à différente concentration.

Concentration en photocatalyseur Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) (g.L <sup>-1</sup> )	Rendement (%)	
	Rh6G	BM
0,06	79,63	77,27
0,10	90,20	83,17
0,14	94,77	97,64

#### 6.4.3. Effet du pH

Plusieurs travaux ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique des différents composés. Il agit en favorisant l'adsorption de certains composés sur l'interface du photocatalyseur. La surface du photocatalyseur sera chargée positivement ou négativement respectivement à pH acide ou basique. En fonction de la charge des polluants et du pH interfacial.

L'interprétation de l'effet du pH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel de la photodégradation qui dépend à la fois de l'attaque des radicaux hydroxyles, de l'oxydation par les trous positive (h<sup>+</sup>), de la réduction par les électrons au niveau de la bande de conduction et éventuellement du caractère acido-basique du colorant suivant le pH du milieu.

Nous étudions la dégradation des colorant à trois conditions de pH : pH 3 ; pH de la solution et pH 10. La concentration en catalyseur est fixée à 0,10 gL<sup>-1</sup>.

Ces résultats montrent que le pH de la solution a une influence remarquable sur la dégradation photocatalytique des colorants. On constate que le taux de dégradation des colorants augmente avec l'augmentation du pH. Les résultats de l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique des colorant sont représentés sur les figures 6.24 et 25.

Dans notre cas, les meilleurs rendements de la dégradation photocatalytique des deux colorants sont obtenus en milieu basique (pH=10).

Cela s'explique par le fait qu'en milieu basique la surface du photocatalyseur devient chargée négativement, ce qui favorise l'adsorption des deux colorants cationiques. En revanche, un milieu acide défavorise l'adsorption des colorants par la

répulsion électrostatique créée entre la surface du photocatalyseur et les colorants, qui empêche la formation de  $\text{OH}\cdot$  qui conduit à une diminution de la photo-oxydation. Cette interprétation nous permet de suggérer que la photodégradation est favorisée en milieu basique par la formation des radicaux hydroxyles.

A. Martinez-de la Cruz et al. (2010) [53] ont étudiée l'effet du pH sur la dégradation photocatalytique du colorant rhodamine B par le  $\text{BiVO}_4$ , ils ont trouvé que le rendement de la dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation du pH.

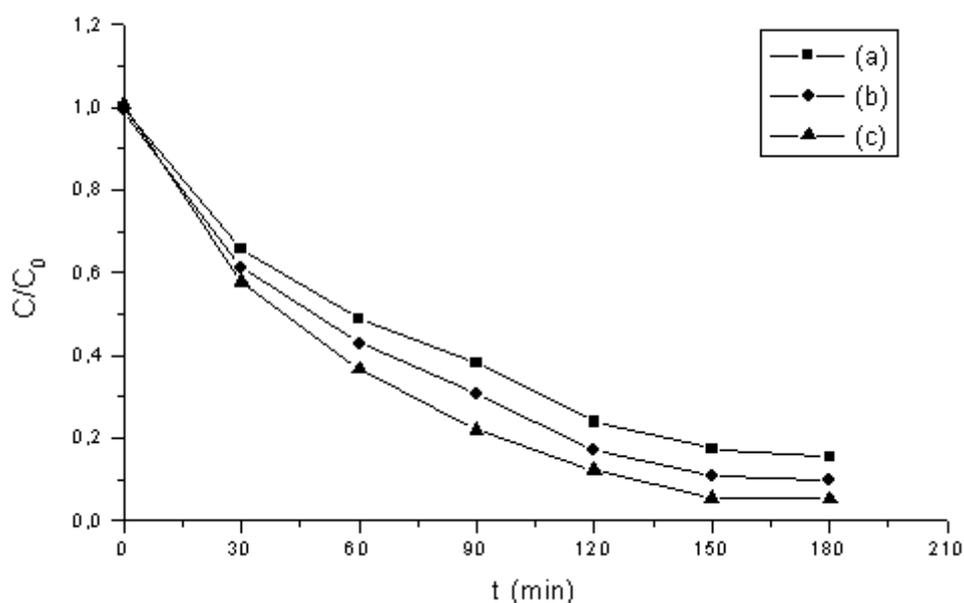


Figure 6.24 : Dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,90, (c) 10.

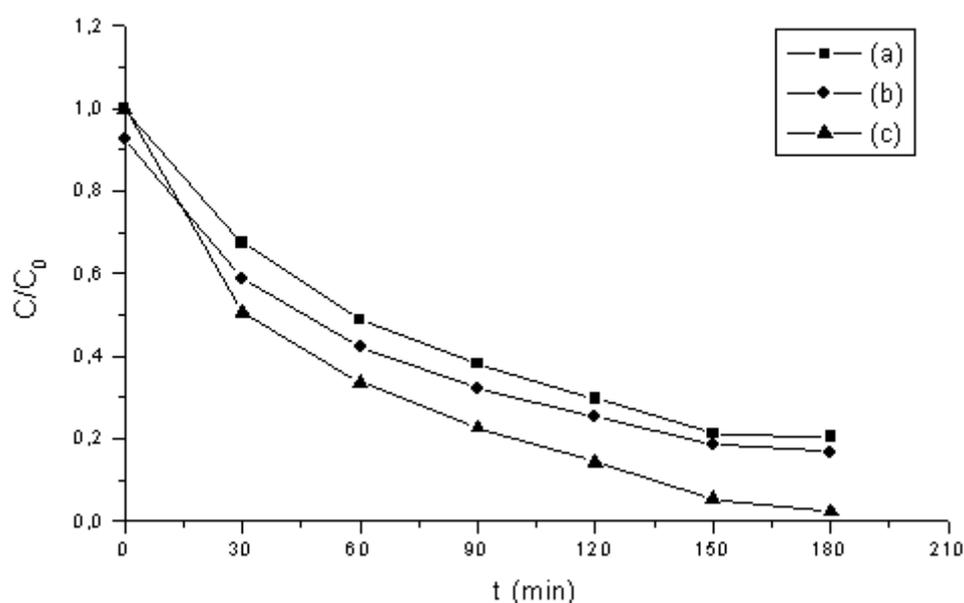


Figure 6.25 : Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,70, (c) 10.

Tableau 6.7 : Rendement de la dégradation photocatalytique pour le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  à différente valeur de pH.

pH	Rendement (%)	
	Rh6G	BM
3	84,68	79,45
4,70	-	84,27
4,90	91,30	-
10	95,87	98,74

### 6.5. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Les tracés de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t)$  présentés par les figures si dessous, sont linéaires avec un degré près.

Il résulte d'après les formes linéaires des graphes et les valeurs du coefficient de corrélation, que la dégradation des colorants obéit au modèle de L-H et l'ordre apparent de la réaction est égal à 1.

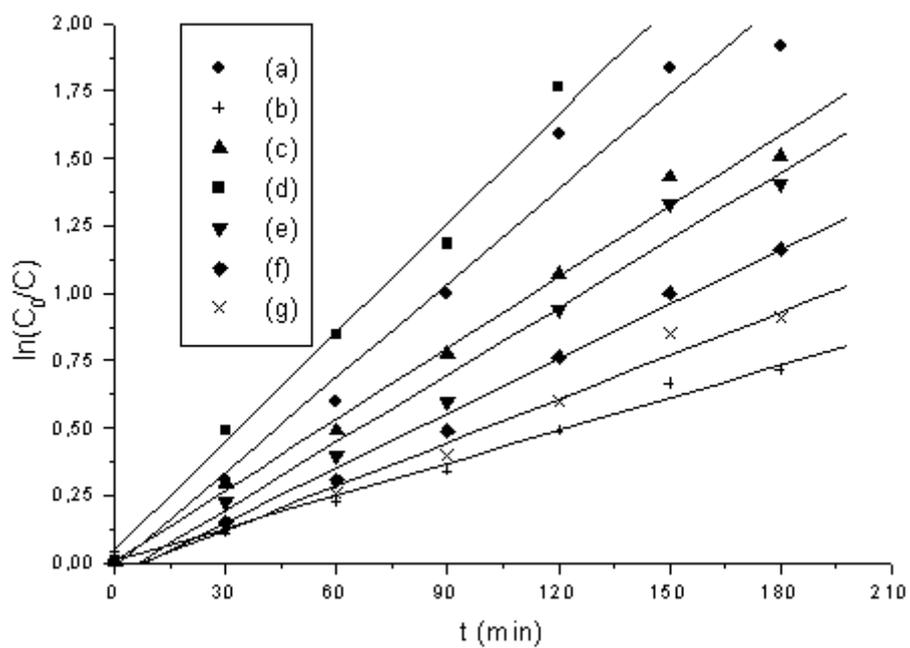


Figure 6.26 : Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{BiVO}_4$ , (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ , (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ , (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ , (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ , (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

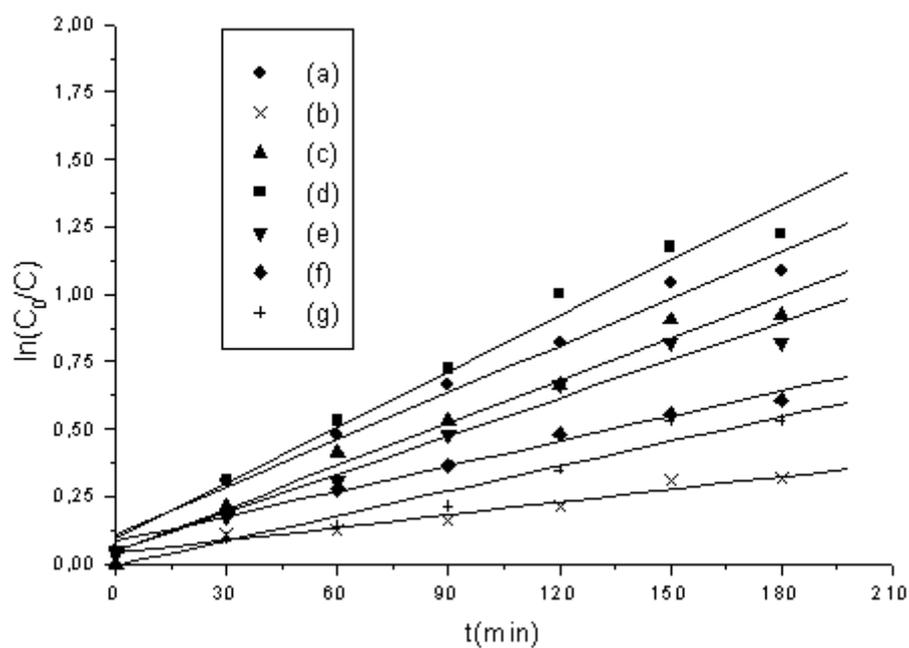


Figure 6.27 : Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont – TiO<sub>2</sub>, (b) BiVO<sub>4</sub>, (c) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(90/10), (d) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30), (e) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(50/50), (f) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(30/70), (g) Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(10/90).

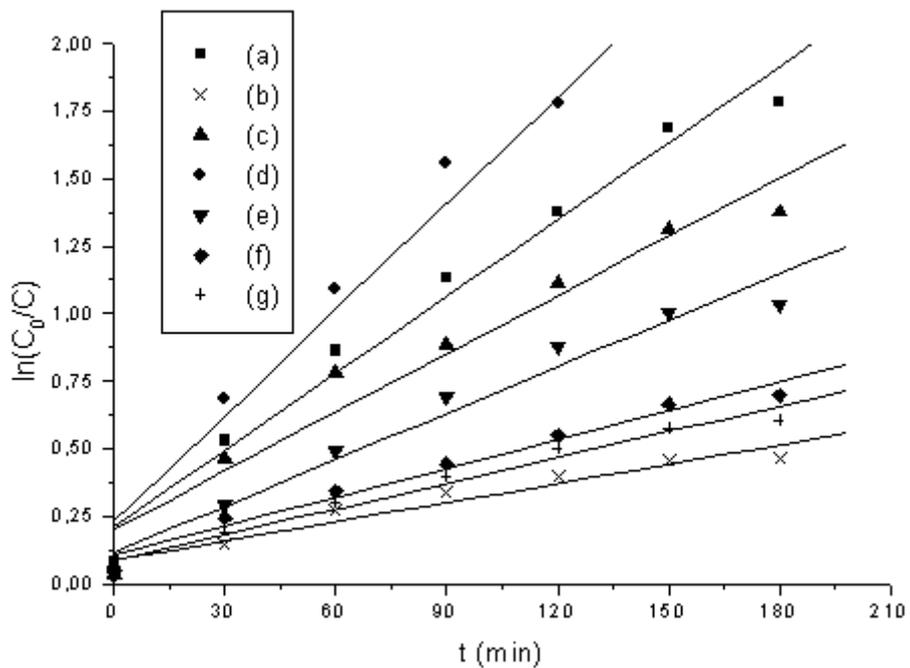


Figure 6.28 : Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont –  $\text{TiO}_2$ ,  
 (b)  $\text{BiVO}_4$ ,  
 (c) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (90/10),  
 (d) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (70/30),  
 (e) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (50/50),  
 (f) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (30/70),  
 (g) Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (10/90).

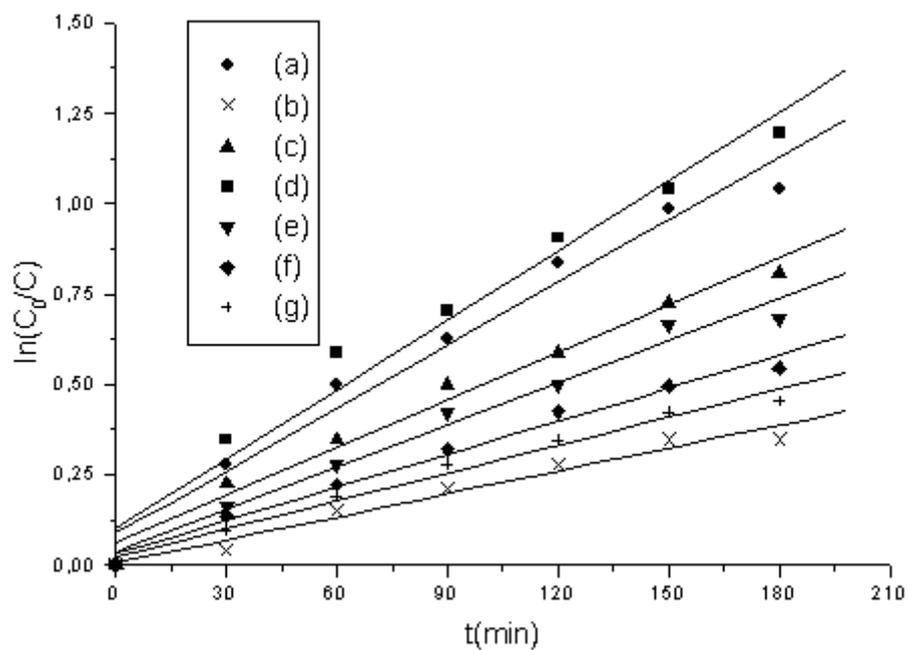


Figure 6.29 : Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $50 \text{ mgL}^{-1}$ ) par les différents nanocomposites ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) : (a) Mont -  $\text{TiO}_2$ ,  
 (b)  $\text{BiVO}_4$ ,  
 (c) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$ ,  
 (d) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ,  
 (e) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$ ,  
 (f) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$ ,  
 (g) Mont -  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$ .

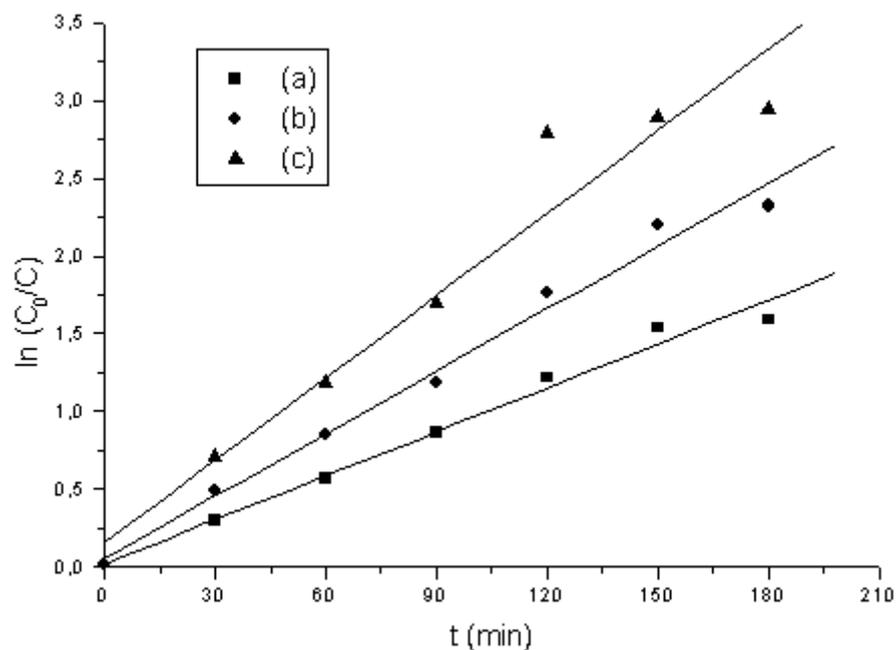


Figure 6.30 : Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  à différents concentrations : (a)  $0,06 \text{ gL}^{-1}$ , (b)  $0,10 \text{ gL}^{-1}$ , (c)  $0,14 \text{ gL}^{-1}$ .

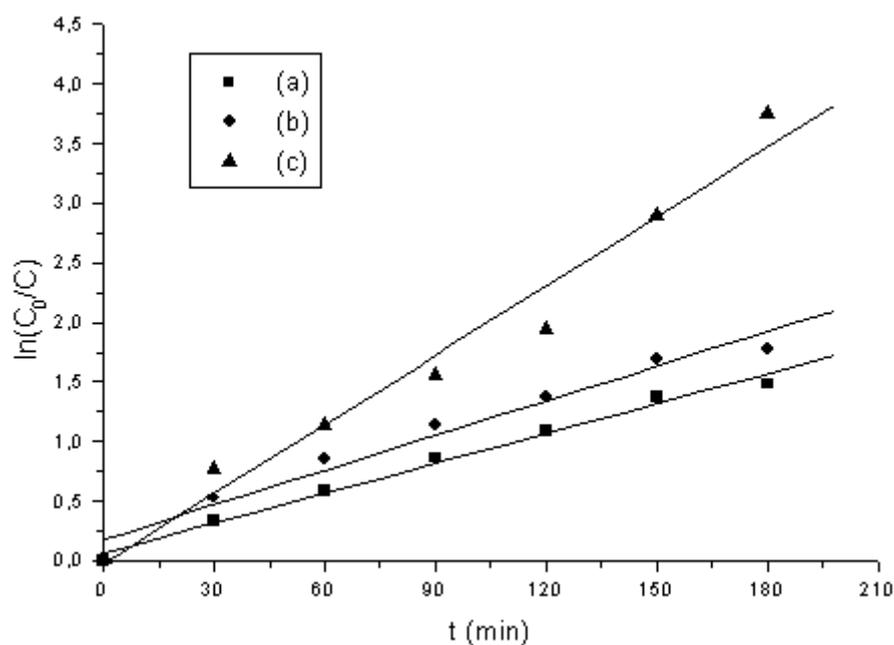


Figure 6.31 : Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  à différents concentrations : (a)  $0,06 \text{ gL}^{-1}$ , (b)  $0,10 \text{ gL}^{-1}$ , (c)  $0,14 \text{ gL}^{-1}$ .

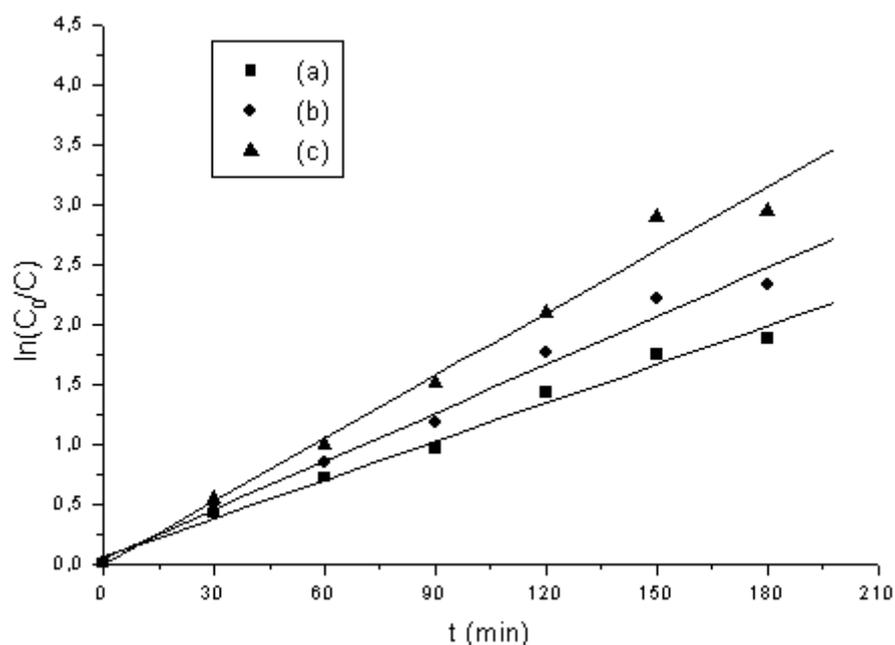


Figure 6.32 : Cinétique de dégradation photocatalytique du rhodamine 6G ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,90, (c) 10.

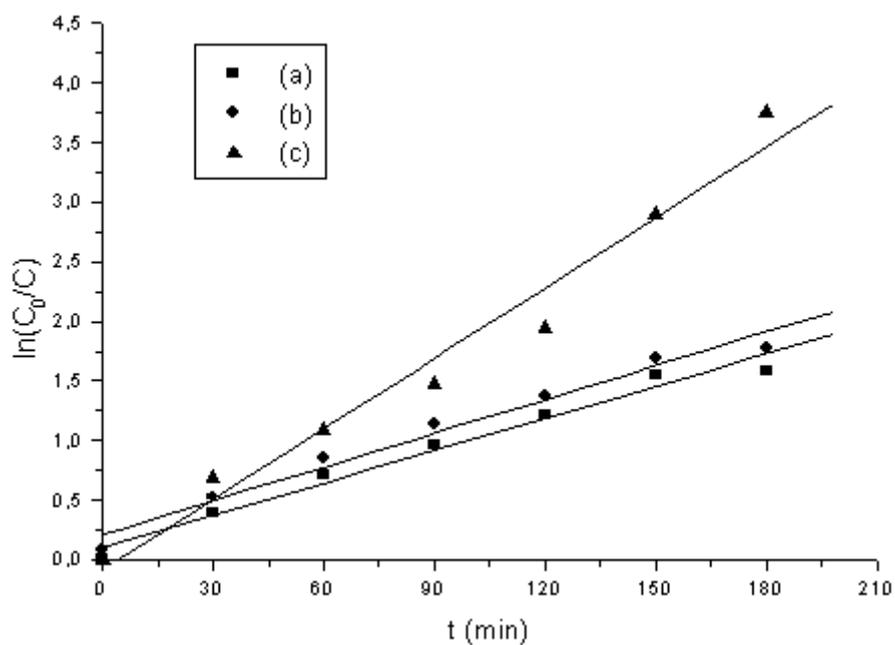


Figure 6.33 : Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu de méthylène ( $12 \text{ mgL}^{-1}$ ) par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  ( $0,10 \text{ gL}^{-1}$ ) à différents pH : (a) 3, (b) 4,90, (c) 10.

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

Tableau 6.8 : Valeurs de  $k_{r,app}$  des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant.

Photocatalyseurs	$k_{r,app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )			
	12 $\text{mgL}^{-1}$		50 $\text{mgL}^{-1}$	
	Rh6G	BM	Rh6G	BM
Mont – $\text{TiO}_2$	0,0117	0,0131	0,0058	0,0058
$\text{BiVO}_4$	0,0040	0,0024	0,0016	0,0021
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(90/10)$	0,0087	0,0072	0,0052	0,0044
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$	0,0137	0,0095	0,0069	0,0064
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(50/50)$	0,0083	0,0057	0,0047	0,0039
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(30/70)$	0,0067	0,0036	0,0031	0,0031
Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(10/90)$	0,0054	0,0032	0,0031	0,0026

Tableau 6.9 : Valeurs de  $k_{r,app}$  des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ .

Concentration en photocatalyseur Mont – $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ ( $\text{gL}^{-1}$ )	$k_{r,app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
	Rh6G	BM
0,06	0,0094	0,0084
0,10	0,0134	0,0097
0,14	0,0177	0,0194

Tableau 6.10 : Valeurs de  $k_{r,app}$  des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$ .

pH	$k_{r,app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	
	Rh6G	BM
3	0,0107	0,0090
4,70	-	0,0095
4,90	0,0134	-
10	0,0107	0,0197

Tableau 6.11 : Valeurs de  $R^2$  des essais de la cinétique du modèle L-H, pour les différents nanocomposites à deux concentrations du colorant.

Photocatalyseurs	$R^2$			
	12 mgL <sup>-1</sup>		50 mgL <sup>-1</sup>	
	Rh6G	BM	Rh6G	BM
Mont – TiO <sub>2</sub>	0,9740	0,9834	0,9832	0,9723
BiVO <sub>4</sub>	0,9851	0,9846	0,9412	0,9660
Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (90/10)	0,9897	0,9791	0,9485	0,9813
Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30)	0,9870	0,9798	0,9771	0,9661
Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (50/50)	0,9794	0,9764	0,9650	0,9809
Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (30/70)	0,9911	0,9856	0,9751	0,9854
Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (10/90)	0,9848	0,9480	0,9684	0,9839

Tableau 6.12 : Valeurs de  $R^2$  des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente concentration en nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30).

Concentration en photocatalyseur Mont – TiO <sub>2</sub> /BiVO <sub>4</sub> (70/30) (gL <sup>-1</sup> )	$R^2$	
	Rh6G	BM
0,06	0,9859	0,9895
0,10	0,9870	0,9696
0,14	0,9454	0,9710

Tableau 6.13 : Valeurs de  $R^2$  des essais de la cinétique du modèle L-H, à différente valeur du pH pour le nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30).

pH	$R^2$	
	Rh6G	BM
3	0,9881	0,9765
4,70	-	0,9771
4,90	0,9870	-
10	0,9846	0,9725

## CONCLUSION

L'objectif de cette étude, a visé principalement à l'amélioration de l'activité photocatalytique du photocatalyseur Mont – TiO<sub>2</sub> en le combinant à un matériau semi-conducteur à bande interdite réduite (BiVO<sub>4</sub>) et l'application de ce photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique de colorants : rhodamine 6G et bleu de méthylène.

Pour cela on a synthétisé à partir d'une bentonite brute de Maghnia, une montmorillonite sodique afin de l'utiliser pour la préparation des photocatalyseurs Mont – TiO<sub>2</sub> et Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub> avec différents rapports.

La caractérisation des produits synthétisés par les différentes méthodes d'analyse telle que IRTF, DRX, BET, FX et MEB a montrée l'efficacité du traitement de la bentonite et le procédé d'intercalation.

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

Le nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub> possède une distance basale et une surface spécifique supérieure à celle de la montmorillonite sodique.

Le nanocomposite Mont – TiO<sub>2</sub>/BiVO<sub>4</sub>(70/30) présente une distance basale de 18,47 Å et une surface spécifique d'environ 322 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, qui sont supérieurs à celle de Mont – TiO<sub>2</sub>.

L'analyse par FX, montre que la purification de la bentonite brute conduit à la diminution du rapport SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cela indique, l'élimination de quartz.

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

La dégradation des deux colorant Rh6G et BM par le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  à donné les meilleurs résultats par rapport au nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2$ .

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

Les résultats obtenus indiquent que le nanocomposite Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4(70/30)$  a un pouvoir photocatalytique intéressant sur les deux colorants sous les conditions suivantes :

- Concentration du colorant :  $12 \text{ mgL}^{-1}$ .
- Concentration de Mont –  $\text{TiO}_2/\text{BiVO}_4$  (70/30) :  $0,14 \text{ gL}^{-1}$ .
- pH : 10.

L'analyse des résultats expérimentaux des tests photocatalytiques des deux colorants, par l'application du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood (L-H) ; confirme en sa partialité que la dégradation photocatalytique obéit à cette cinétique et que le degré de la réaction est égale à 1.

Enfin, l'étude réalisée à permis de démontrer qu'il est possible d'améliorer le photocatalyseur Mont –  $\text{TiO}_2$  en lui ajoutant le  $\text{BiVO}_4$  mais à une concentration optimal.

Perspectives :

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

- ⇒ étudier l'effet de l'intensité de source lumineuse et l'effet de la température ;
- ⇒ utiliser ce nanocomposite dans la dégradation photocatalytique des pesticides et herbicides ;
- ⇒ utiliser ce nanocomposite dans la production d'hydrogène ;
- ⇒ étudier l'effet de l'ajout des métaux nobles ou de transition à ce nanocomposite.

## APPENDICE A : List des symboles et des abréviations

A	: absorbance
Abs	: absorption
$A_m$	: aire d'une molécule du gaz adsorbé
BC	: bandes de conduction
BET	: brunauer, Emmett et Teller
BM	: bleu de méthylène
BV	: band de valence
BI	: bande interdite
C	: concentration
C	: constante caractéristique du système gaz-solide
$C_i$	: concentration des intermédiaires à temps t
$C_0$	: concentration initiale des intermédiaires
$d$	: distance réticulaire
DRX	: diffraction de rayons X
$E_a$	: bande acceptrice
$E_c$	: énergie de conduction
$E_d$	: bande donneuse
$E_f$	: niveau de Fermi des électrons dans le système
$E_g$	: énergie de gap
$E_L$	: chaleur latente de liquéfactions de la vapeur à la température considérée
$E_v$	: énergie de valence
$E_1$	:chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide
F(E)	: la probabilité d'occupation du niveau par des électrons
FX	: fluorescence X
h	: constante de plack
i	: nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation
I	: Intensité du faisceau transmis
$I_0$	: Intensité du faisceau incident
IRTF	: infrarouge à transformé de Fourier
K	: constante d'adsorption du réactif
$k_B$	: constante de Boltzmann
$K_i$	: constante d'adsorption des intermédiaires à temps t
$k_r$	: constante de vitesse de la réaction
$k_{r_{app}}$	: constante de vitesse apparent
l	: longueur de pénétration de la lumière
L	: Épaisseur de la cellule
$L_D$	: longueur de diffusion
L-H	: Langmuir-Hinshelwood
MEB	: microscopie électronique à balayage
$\mathcal{N}$	: nombre d'avogadro
P	: pression du gaz adsorbé

$P_0$	: pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience
$r$	: vitesse d'oxydation des réactifs
$R$	: constante des gaz parfaits
Rh6G	: rhodamine 6G
$n_r$	: nombre de moles réagissant par unité de temps
RCS	: région de charge spatiale
$S$	: surface spécifique
$t$	: temps d'irradiation
$T$	: température
UV-vis	: ultraviolet-visible
$V_{ads}$	: volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression $P$
$V_m$	: volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant
$V_0$	: volume molaire
$V_0$	: différence de potentiel
$W$	: domaine d'existence du champ électrique
$\alpha$	: coefficient d'absorption
$\acute{\alpha}$	: coefficient d'absorption optique
$\gamma$	: fréquence
$\rho$	: masse volumique
$\epsilon$	: coefficient d'extinction molaire
$\lambda$	: longueur d'onde du rayonnement
$\theta$	: l'angle de diffraction exprimé en degrés

## APPENDICE B : Spectrophotométrie infrarouge

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

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

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

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

## APPENDICE C : Diffraction de rayons X (la loi de Bragg)

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

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

D'où :

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement ( $\text{Å}$ ) ;

$d$  : Distance réticulaire ;

$\theta$  : L'angle de diffraction exprimé en degrés.

## APPENDICE D : Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET)

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

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

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

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

Avec :

P : Pression du gaz adsorbé ;

$P_0$  : Pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

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

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

$E_1$  : Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ;

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

R : Constante des gaz parfaits ;

T : Température absolue ;

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

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

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

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

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

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

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

Avec :

S : Surface spécifique ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) ;

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

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

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

## APPENDICE E : Courbe d'étalonnage

Les longueurs d'onde maximales d'absorption des colorants rhodamine 6G et bleu de méthylène sont  $\lambda_{\max} = 530 \text{ nm}$  et  $\lambda_{\max} = 668 \text{ nm}$ , respectivement.

Les deux courbes d'étalonnage des colorants Rh6G et BM sont présentées si dessous :

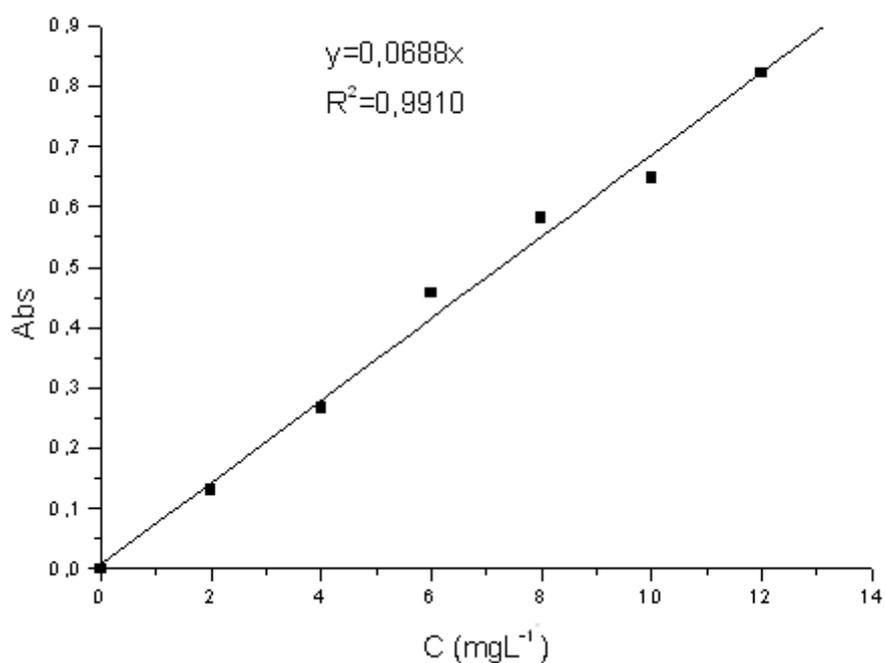


Figure 6.11 : Courbe d'étalonnage de rhodamine 6G à pH=5,20 et à T=18 °C.

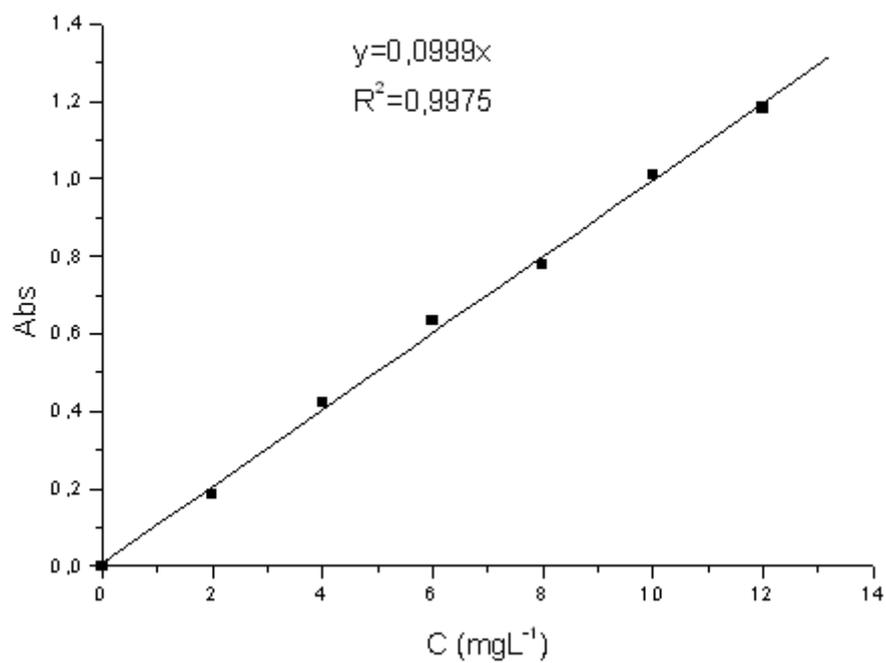


Figure 6.12 : Courbe d'étalonnage de bleu de méthylène à pH=5,22 et à T=22,10 °C.

A partir de ces courbes, on peut déterminer la concentration correspondante à chaque solution.

## REFERENCES

1. Bentaiba, F., "Optimisation des parametres opératoires dans l'oxydation photocatalytique de certains colorants synthétiques dans l'eau", mémoire de magister, Génie des procédés, Université Saad Dahlab, Blida, Alger, (Novembre 2008).
2. Harrlekas, F., "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile", thèse de doctorat, Génie des procédés et des produits, Université Cadi Ayyad de Marrakech, Maroc, et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France, n° 221, (09 Février 2008), 5 - 17.
3. Achour F., "Transformation du Naphtalène en adsorbant. Application aux colorants organiques", mémoire de Magister, Université M'hamed Bouguerra , Boumerdés, Alger, (2001).
4. Donzé, J., "Chimie organique Colorants textiles", Techniques de l'ingénieur, K350, (1988), 1 - 7.
5. Kositz, M., Antoniadis, A., Poullos, I., Kiridis I., Malato, S., "Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents", Journal of Solar Energy, V. 77, (2004), 591 - 600.
6. Arslan, I., Belcioglu, I. A., "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study", Journal of Dyes and Pigments, V. 43, (1999), 95 - 108.
7. Aguedacha, A., Brosillonb, S., Morvanb, J., Lhadia, E., "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", Applied Catalysis B: Environmental, V. 57, (2004), 55 - 62.
8. Capon, M., Courilleau, V., Valette, C., " Chimie des couleurs et des odeurs" Culture et techniques, (1993).
9. Millsl C., Bull R., J., Cantor, K., P., et al, "Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts", Maladie chronique au canada, (1998).

10. Robert Perrin et Jean-pierre Scharff, "Chimie industrielle ", Université Claude-Bernard, Lyon.
11. Gaombalet, J., "Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage", thèse de doctorat, Ecole polytechnique, (26 Mars 2004).
12. Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (31 Janvier 2003).
13. Caillère, S., Hénin, S., Rautureau, M., "Minéralogie des argiles, Structure et propriétés physico-chimiques ", deuxième édition, Masson, (1982), 14 - 15.
14. Robert Edwin White, "Géologie des argiles, Altérations sédimentologie géochimie", Masson, Paris, (1964), 61 - 82.
15. Iddir, N., "traitement et caractérisation des argiles : application à la rétention du cadmium présent dans les effluents aqueux ", mémoire de magister, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Alger, (2006), 5 - 21.
16. White, R. E., "Principals and Practice of Soil Science", édition Blackweel Publishing, (2005).
17. Velde, "Origin and meralogy of clays", édition Springer, (1995).
18. Eslinger., Peaver., "Clay Minerals for Petrleom Geologists and Angineers", édition Tulsa, (1988).
19. Chemli, A., "Etude expérimentale du comportement de la bentonite (Application à l'imperméabilisation des sites de décharges et au soutènement liquide)", mémoire de magister, Génie civil, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Alger, (28 Juin 1994), 1 - 8.
20. Benazzouk, S., "Formulation, Etude et Modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite algérienne modifiée : Application de la méthode des plans d'expériences", mémoire de magister, Génie des procédés, Université Saad Dahlab, Blida, Alger, (2004).
21. Houari, M., Saidi, M., Tabet, Dj., Pichat, P., Khalaf, H., "The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti / Zr- Pillared Bentonites as photocatalyst ", American Journal of Applied Sciences, V. 2, (2005), 1136 - 1140.
22. Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, Saidi, M., " Ti- montmorilloniteas photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air", Journal of Environmental Chemistry Letters, V. 2, (2005), 191 - 195.

23. Vengris, T., Binkiene, R., Sveikauskaitė, A., "Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent", *Journal of Applied Clay Science*, V.18, (2001), 183 - 190.
24. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A., Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et de tensio-actif", *Journal of Soc. Alg. Chim. (JSAC)*, V. 8, (1998), 57 - 66.
25. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V. "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Mater*", V.8, (1997), 141 - 150.
26. Lahodny-Sarc, O., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays", *Journal of Applied Clay Science*, V.8, (1994), 405 - 415.
27. Sterte, J., "Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite", *Journal of Clays Clay Miner*, V.34, (1986), 658 - 664.
28. Kittel, C., "Physique de l'Etat Solide", 5<sup>e</sup> édition, Paris, (1983).
29. Brahim, R., "Synthèses et Caractérisations de Semi-conducteurs  $\text{CuAlO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  et  $\text{PbS}$  et Etudes des Propriétés Photocatalytiques de Leurs Hétérojonctions avec  $\text{TiO}_2$ ", mémoire de magister, Chimie physique et théorique, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Alger, (12 Novembre 2006), 4 - 10.
30. Huchon, R., "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias), Application à la conception d'un photoréacteur piloté", thèse de doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I, France, (21 Décembre 2006), 15 - 52.
31. Ketir, W., "Etude d'un Procédé de Dépollution de l'eau par Photo-réduction des Nitrates et des Métaux", mémoire de magister, Chimie physique et théorique, Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, Alger, (08 Septembre 2007), 1 - 30.
32. Bessekhoad, Y., "Propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  nanocristallins dopés par des cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques /  $\text{TiO}_2$ ", thèse de doctorat, Chimie / Chimie-Physique, l'Université de Metz, France, (18 Décembre 2003), 98 - 111.
33. Bessekhoad, Y., Robert, D., Weber, J.-V., "Photocatalytic activity of  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{TiO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnMn}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$  heterojunctions", *Journal of Catalysis Today*, V.101, (07 avril 2005), 315 - 321.
34. DANION, A., "Développement d'un réacteur à base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau", thèse de doctorat, Chimie, Ecole Doctorale de Chimie, France, (17 septembre 2004), 98 - 111.

35. Dingning, Ke., Tianyou, Peng., Liang, Ma., Ping, Cai., and Ping, Jiang., "Photocatalytic water splitting for O<sub>2</sub> production under visible-light irradiation on BiVO<sub>4</sub> nanoparticles in different sacrificial reagent solutions", *Journal of Applied Catalysis A:General*, V.350, (2008), 111 - 117.
36. Hai-qing, Jiang., Hiromitsu, Endo., Hirotaka, Natori., Masayuki, Nagai. and Koichi, Kobayashi., "Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts through solution combustion synthesis method", *Journal of the European Ceramic Society*, V.28, (2008), 2955 - 2962.
37. Wood, P., Glasser, E.P., "Preparation and properties of pigmentary grade BiVO<sub>4</sub> precipitated from aqueous solution ", *Journal of Ceramics International*, V.30, (2004), 875 - 882.
38. Xie, B.P., Zhang, H.X., Cai, P.X., Qiu, R.L. and Xiong, Y., "Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of phenol over monoclinic BiVO<sub>4</sub> under visible light irradiation" ,*Journal of Chemosphere*,V.63, (2006), 956 - 963.
39. Zhang, X., Ai, Z.H., Jia, F.L., Zhang, L.Z., Fan, X.X. and Zou, Z.G., "Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases", *Journal of Mater Chem Phys*, V.103, (2007), 162 - 167.
40. Zhang, L., Chen, D.R. and Jiao, X.L., "Monoclinic structured BiVO<sub>4</sub> nanosheets: hydrothermal preparation, formation mechanism, and coloristic and photocatalytic properties", *Journal of Phys Chem B*, V.110, (2006), 2668 - 2673.
41. Zhou, L., Wang, W., Liu, S., Zhang, L., Xu, H. and Zhu, W., "A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO<sub>4</sub> photocatalys", *Journal of Mol Catal A Chem*, V.252, (2006), 120 - 124.
42. Kudo, A., Omori, K. and Kato, H., "A novel aqueous process for preparation of crystal form-controlled and highly crystalline BiVO<sub>4</sub> powder from layered vanadates at room temperature and its photocatalytic and photophysical properties", *Journal of Am Chem Soc*, V.121, (1999), 11459 - 11467.
43. Tokunaga, S., Kato, H. and Kudo, A., "Selective preparation of monoclinic and tetragonal BiVO<sub>4</sub> with scheelite structure and their photocatalytic properties", *Journal of Chem Mater*, V.13, (2001), 4624 - 4628.
44. Wenzong, Yin., Wenzhong, Wang., Lin, Zhou., Songmei, Sun., and Ling, Zhang., "CTAB-assisted synthesis of monoclinic BiVO<sub>4</sub> photocatalyst and its highly", *Journal of Hazardous Materials*, V.173, (2010), 194 - 199.
45. Kohtani, S., Makino, S., Kudo, A., Tokumura, K., Ishigaki, Y., Matsunaga, T., "Photocatalytic degradation of 4-n-nonylphenol under irradiation from solar simulator: comparison between BiVO<sub>4</sub> and TiO<sub>2</sub> photocatalysts", *Journal of Chem. Lett*, V.31, (2002), 60 - 61.

46. Zhou, L., Wang, W.Z., Zhang, L.S., Xu, H.L. and Zhu, W., "Single-crystalline BiVO<sub>4</sub> microtubes with square cross-sections: microstructure, growth mechanism, and photocatalytic property", *Journal of Phys. Chem.* V.111, (2007), 13659 - 13664.
47. Zhou, L., Wang, W.Z., Liu, S.W., Zhang, L.S., Xu, H.L., Zhu, W., "A sonochemical route to visible-light-driven high-activity BiVO<sub>4</sub> photocatalyst", *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.252, (2006), 120 - 124.
48. Zhao, Y., Xie, Y., Zhu, X., Yan, S. and Wang, S.X., "Surfactant-free synthesis of hyperbranched monoclinic bismuth vanadate and its applications in photocatalysis, gas sensing, and lithium-ion batteries", *Journal of Chem. Eur. J.* 14, (2008), 1601 - 1606.
49. Yu, J.O. and Kudo, A., "Effects of structural variation on the photocatalytic performance of hydrothermally synthesized BiVO<sub>4</sub>", *Journal of Adv. Funct. Mater.* V.16, (2006), 2163 - 2169.
50. Zhang, X., Ai, X.H., Jia, F.L., Zhang, L.Z., Fan, X.X. and Zou, Z.G., "Selective synthesis and visible-light photocatalytic activities of BiVO<sub>4</sub> with different crystalline phases", *Journal of Mater. Chem. Phys*, V.103, (2007), 162 - 167.
51. Ge, L., "Novel visible-light-driven Pt/BiVO<sub>4</sub> photocatalyst for efficient degradation of methyl orange", *Journal of Mol. Catal. A: Chem*, V.282, (2008), 62 - 66.
52. Ren, L., Jin, L., Wang, J.B., Yang, F., Qiu, M.Q., Yu, Y., "Template-free synthesis of BiVO<sub>4</sub> nanostructures: I. nanotubes with hexagonal cross sections by oriented attachment and their photocatalytic properties for water splitting under visible light", *Journal of Nanotechnology*, V.20, (2009), 115 - 603.
53. Martínez-de la Cruz, A., García Pérez, U.M., "Photocatalytic properties of BiVO<sub>4</sub> prepared by the co-precipitation method: Degradation of rhodamine B and possible reaction mechanisms under visible irradiation", *Journal of Materials Research Bulletin*, V.45, (2010), 135 - 141.
54. Goti, M., Musi, S., Ivanda, M., Soufek, M. and Popovi, S., "Synthesis and characterisation of bismuth(III) vanadate", *Journal of Molecular Structure*, V.744, (2005), 535 - 540.
55. Yao, W., Iwai, H. and Ye, J., "Effects of molybdenum substitution on the photocatalytic behavior of BiVO<sub>4</sub>", *Journal of Dalton Transactions*, (2008), 1426 - 1430.
56. Jiang, H.Q., Endo, H., Natori, H., Nagai, M. and Kobayashi, K., "Fabrication and photoactivities of spherical-shaped BiVO<sub>4</sub> photocatalysts through solution combustion synthesis method", *Journal of Eur. Ceram. Soc*, V.28, (2008), 2955 - 2962.

57. Xu, H., Wu, C., Li, H., Chu, J., Sun, G., Xu, Y. and Yan, Y., "Synthesis, characterization and photocatalytic activities of rare earth-loaded BiVO<sub>4</sub> catalysts", *Journal of Applied Surface Science*, V.256, (2009), 597 - 602.
58. Goetz, V., Cambon, J.P., Sacco, D. and Plantard, G., "Génie des réactions photocatalytiques pour la dépollution de l'eau par voie solaire", *Rapport sci. Laboratoire Procédés Matériaux et Energie Solaire, PROMES – CNRS Perpignan, France*, (2006).
59. Ouidri, S., "Etude de l'oxydation photocatalytique du toluène sur des argiles pontées par le TiO<sub>2</sub>", mémoire de magister, université Saad Dahlab de Blida, Alger, (2005),
60. Choukchou-Braham, A., et Didi, M.A., "Cinetique chimique et catalyse, par les problèmes (avec rappel de cours)", Office des publications universitaires, édition Alger, (2003), 125p.
61. Koller, E., "Aide-mémoire de l'ingénieur, génie chimique", édition DUNOD, paris, (2001), 35p.
62. Mills, A., LE.Hunte, S., "An overview of semiconductor photocatalysis", *Journal of photobiology A : Chemistry*, 108, (1997), 1 - 35.
63. Bailleux, C., "Élimination de traces de polluants gazeux de l'air par photocatalyse", *Cours IFP (Institut française de pétrole)*, (2003).
64. Fernandez-Ibanez, P., Malato, S. and De las Nieves, F.J., "Relationship between TiO<sub>2</sub> particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency", *Journal of Catalysis. Today*, V. 54, (1999), 195 - 204.
65. Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A., "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations A review", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 49, (2004), 1 - 14.
66. Demeestere, K. "Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25 ", *Chemical Engineering Science*, V.58, (2003), 2255 - 2267.
67. Lewandowski, M., "Halid acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale", *Journal of Catalysis*, V.217, (2003), 38 - 46.
68. Aguedacha, A., Brosillonb, S., Morvanb, J. and Lhadia, E., "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 57, (2004), 55 - 62.

69. Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. and Mansilla, H.D., "Optimized photodegradation of reactive Blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions", *Catalysis Today*, V.76, (2002), 235 - 246.
70. Shinozaki, R. and Nakato, T., "Photochemical behavior of rhodamine 6G dye intercalated in photocatalytically active layered hexaniobate", *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, V.113, (2008), 81 - 89.
71. Rauf, M.A., Meetani, M.A., Khaleel, A. and Ahmed, A., "Photocatalytic degradation of Methylene Blue using a mixed catalyst and product analysis by LC/MS", *Journal of Chemical Engineering*, V.157, (2010), 373 - 378.
72. Jianhua, L., Rong, Y. and Songmei, L., "Synthesis and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub>/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Composite Catalyst Doped with Rare Earth Ions", *Journal of Rare Earths*, V.25, (2007), 173 - 178.
73. Akyol, M., Bayramoglu, "Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst", *Journal of Hazardous Materials B124*, (2005), 241 - 246.
74. Ke, D., Peng, T., Ma, L., Cai, P. and Dai, K., "Effects of Hydrothermal Temperature on the Microstructures of BiVO<sub>4</sub> and Its Photocatalytic O<sub>2</sub> Evolution Activity under Visible Light", *Journal of Inorganic Chemistry*, V.48, (2009), 4685 - 4691.
75. Lv, K., Zuo, H., Sun, J., Deng, K., Liu, S., Li, X. and Wang, D., "(Bi, C and N) codoped TiO<sub>2</sub> nanoparticles", *Journal of Hazardous Materials*, V.161, (2009), 396 - 401.
76. Shang, M., Wang, W., Zhou, L., Sun, S. and Yin, W., "Nanosized BiVO<sub>4</sub> with high visible-light-induced photocatalytic activity: Ultrasonic-assisted synthesis and protective effect of surfactant", *Journal of Hazardous Materials*, V.172, (2009), 338 - 344.
77. Kang, M., Ko, Y., Jeon, M., Lee, S., Choung, S., Park, J., Kim, S. and Choi, S., "Characterization of Bi/TiO<sub>2</sub> nanometer sized particle synthesized by solvothermal method and CH<sub>3</sub>CHO decomposition in a plasma-photocatalytic system", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.173, (2005), 128 - 136.
78. Du Chufour, P., "précis de pédologie", édition Masson et Cie, paris, (1974).
79. Ji, T., Yang, F., Lv, Y., Zhou, J. and Sun, J., "Synthesis and visible-light photocatalytic activity of Bi-doped TiO<sub>2</sub> nanobelts", *Journal of Materials Letters*, V.63, (2009), 2044 - 2046.
80. Yu, J., Liu, S., Xiu, Z., Yu, W. and Feng, G., "Combustion synthesis and photocatalytic activities of Bi<sup>3+</sup>-doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals", *Journal of Alloys and Compounds*, V.461, (2008), 17 - 19.

81. Bessekhoud, Y., Robert, D. and Weber, J.V., "Bi<sub>2</sub>S<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and CdS/TiO<sub>2</sub> heterojunctions as an available configuration for photocatalytic degradation of organic pollutant", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.163, (2004), 569 - 580.
82. Xu, J., Ao, Y., Fu, D. and Yuan, C., "Synthesis of Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> composite film with high-photocatalytic activity under sunlight irradiation", *Journal of Applied Surface Science*, V.255, (2008), 2365 - 2369.
83. Issma, L., "Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique de quelques colorants synthétiques", mémoire de magister, Génie des procédés, Université Saad Dahlab, Blida, Alger, (Septembre 2006).
84. Chakrabarti, S. and Dutta, B. K., "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconducteur catalyst", *Journal of Hazardous Materials B*, V.112, (2004), 269 - 278.
85. Konstantinou, I. K. and Albanis, T. A., "TiO<sub>2</sub>-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: Kinetic and mechanistic investigations A review", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V.49, (2004), 1 - 14.