



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET  
POPULAIRE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

جامعة باجي مختار - عنابة

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR - ANNABA

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE

Thèse En vue de l'obtention d'un Diplôme de Doctorat-LMD en CHIMIE

**Option : CHIMIE ANALYTIQUE ET ENVIRONNEMENT**

**Thème**

**Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels**

**Présentée par : Mr. Ridha DJELLABI**

**Membres de Jury:**

|                             |                                 |                                |
|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| <b>Directeur de thèse :</b> | <b>Pr. GHORAB Mohamed Fouzi</b> | <b>UBMAnnaba</b>               |
| <b>Président de Jury :</b>  | <b>Pr. DELIMI Rachid</b>        | <b>UBMAnnaba</b>               |
| <b>Examineur :</b>          | <b>Pr. SEHILI Tahar</b>         | <b>Université Constantine1</b> |
| <b>Examineur :</b>          | <b>Pr. DJEBBAR Kamel</b>        | <b>Université Constantine1</b> |
| <b>Examinatrice :</b>       | <b>Pr. ZOUAGHI Razika</b>       | <b>Université Constantine1</b> |
| <b>Examineur :</b>          | <b>Pr. HAZOURLI Sabir</b>       | <b>UBMAnnaba</b>               |

**Année universitaire 2014/2015**

## Remerciements

Le travail faisant l'objet de cette thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Traitement des Eaux et Valorisation des Déchets Industriels (LTEVDI) à l'Université d'Annaba (Algérie). Une partie du travail a été faite au Laboratoire de département de Chimie à l'Université Degli Studi di Milano (Italie).

Tout d'abord je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse, Monsieur **GHORAB Mohamed Fouzi**, Professeur à l'Université d'Annaba, pour le temps accordé, les conseils, sa disponibilité ainsi que pour son aide lors de la rédaction des articles et cette thèse.

J'adresse mes chaleureux remerciements à Madame **BIANCHI L. Claudia**, Professeur à l'Université Degli Studi di Milano (Italie) pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant mes stages de courte durée.

Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur **DELIMI Rachid**, Professeur à l'Université d'Annaba et directeur du laboratoire LTEVDI, qui m'a fait un grand honneur de présider le jury.

Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **HAZOURLI Sabir** (Professeur à l'Université d'Annaba), Monsieur **SEHILI Tahar** (Professeur à l'Université de Constantine1 et directeur du Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement), Monsieur **DJEBBAR Kamel** (Professeur à l'Université de Constantine1) et Madame **ZOUAGHI Razika** (Professeur à l'Université de Constantine1), d'avoir accepté d'être examinateurs de mon travail.

Je voudrais également remercier tous les membres du laboratoire LTEVDI et tous ceux qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.

Mes remerciements spéciaux vont également à ma mère, mes frères et sœurs, pour leur soutien et tout ce qu'ils ont fait pour moi. Ils se sont beaucoup sacrifiés pour m'offrir toutes les conditions nécessaires afin que je puisse devenir ce que je suis.

*DJELLABI Ridha*

## SOMMAIRE

**Remerciements**

**Sommaire**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

**Abréviations**

|                              |   |
|------------------------------|---|
| <b>Introduction Générale</b> | 1 |
| Références bibliographiques  | 6 |

### **Chapitre 1. Revue bibliographique**

|  |    |
|--|----|
| <b>I. Généralité sur la photocatalyse hétérogène</b>               | 10 |
| <b>I.1. Introduction</b>   | 10 |
| <b>I.2. Le photocatalyseur TiO<sub>2</sub></b>                     | 10 |
| <b>I.3. Principe de la photocatalyse hétérogène</b>                | 11 |
| <b>I.4. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique</b> | 15 |
| <b>I.4.1. Paramètres opératoires</b>                               | 15 |
| I.4.1.1. Masse du photocatalyseur                                  | 15 |
| I.4.1.2. Concentration du polluant                                 | 16 |
| I.4.1.3. pH de la solution   | 18 |
| I.4.1.4. Température   | 19 |
| I.4.1.5. Longueur d'onde   | 20 |
| I.4.1.6. Flux lumineux   | 20 |
| I.4.1.7. Accepteurs d'électrons                                    | 21 |
| I.4.1.8. Ions dans la solution                                     | 21 |
| I.4.1.8. Turbidité   | 22 |
| <b>I.4.2. Paramètres structuraux du photocatalyseur</b>            | 22 |
| I.4.2.1. Variété allotropique du catalyseur du TiO <sub>2</sub>    | 22 |
| I.4.2.2. Surface spécifique et de la taille des particules         | 24 |

|   |    |
|---|----|
| <b>I.5. Généralité sur les photocatalyseurs supportés</b>                             | 25 |
| <b>I.5.1. Photocatalyseur fixé après synthèse</b>                                     | 26 |
| <b>I.5.2. Photocatalyseur généré in-situ</b>  | 26 |
| <b>I.6. La photocatalyse solaire</b>  | 26 |
| <b>I.6.1. Le spectre solaire</b>  | 27 |
| <b>I.6.2. L'absorption de l'énergie solaire par le TiO<sub>2</sub></b>                | 29 |
| Références bibliographiques   | 30 |
| <br>  |    |
| <b>II. Les minéraux argileux et les argiles pontées</b>                               | 39 |
| <b>II.1. Généralité</b>   | 39 |
| <b>II.2. Caractéristiques des minéraux argileux</b>                                   | 39 |
| <b>II.2.1. Structures cristallines</b>  | 39 |
| <b>II.2.2. Organisation texturale des phyllosilicates</b>                             | 43 |
| II.2.2.1. Organisation multi-échelle de la phase solide                               | 43 |
| II.2.2.2. Surface spécifique  | 43 |
| II.2.2.3. Organisation des espaces poreux   | 45 |
| <b>II.3. Les argiles pontées dans la photocatalyse hétérogène</b>                     | 46 |
| Références bibliographiques   | 50 |
| <br>  |    |
| <b>III. Comportement du fer et propriétés photochimiques</b>                          | 54 |
| <b>III.1. Cycle du fer dans l'eau et l'eau atmosphérique</b>                          | 54 |
| <b>III.2. Spéciation du Fe(III) en solution aqueuse</b>                               | 55 |
| <b>III.3. Comportement des complexes aqueux du fer(III) sous excitation lumineuse</b> | 57 |
| Références bibliographiques   | 60 |
| <br>  |    |
| <b>Chapitre 2. Matériels et techniques expérimentales</b>                             |    |
| <br>  |    |
| <b>I. Matériaux et testes photocatalytiques</b>                                       | 64 |
| <b>I.1. Les matériaux</b>   | 64 |
| <b>I.1.1. La bentonite</b>  | 64 |

|  |    |
|--|----|
| <b>I.1.2.</b> Les photocatalyseurs commerciaux   | 64 |
| <b>I.2.</b> Les solutions synthétiques des polluants   | 65 |
| <b>I.3.</b> Les testes photocatalytiques   | 66 |
| <b>I.3.1.</b> Réacteur sous irradiation UV artificielle  | 66 |
| <b>I.3.2.</b> Réacteur sous irradiation solaire naturelle  | 66 |
| <b>II. Protocoles des études réalisées</b>   | 71 |
| <b>II.1.</b> Synthèse, caractérisation et utilisation de montmorillonite-TiO <sub>2</sub>  | 71 |
| <b>II.1.1.</b> Synthèse de la montmorillonite à piliers de TiO <sub>2</sub>  | 71 |
| <b>II.1.2.</b> Caractérisation de la montmorillonite à piliers de TiO <sub>2</sub>   | 72 |
| II.1.2.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)   | 72 |
| II.1.2.2. Analyse Thermique (ATG/ATD)  | 73 |
| II.1.2.3. Mesure de la surface spécifique (BET)  | 73 |
| II.1.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS   | 74 |
| II.1.2.5. Diffraction des Rayons X (DRX)   | 75 |
| II.1.2.6. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)  | 76 |
| <b>II.1.3.</b> Utilisation de montmorillonite-TiO <sub>2</sub> pour le traitement photocatalytique                               | 77 |
| II.1.3.1. Effet du rapport de TiO <sub>2</sub> /montmorillonite sur la décoloration du cristal violet                            | 77 |
| II.1.3.2. Décoloration de cinq colorants sous irradiation UV: étude comparative  | 78 |
| II.1.3.3. Réduction du Cr(VI) par le montmorillonite/TiO <sub>2</sub> sous irradiation solaire                                   | 78 |
| <b>II.2.</b> Préparation et utilisation du TiO <sub>2</sub> -supporté  | 78 |
| <b>II.2.1.</b> Fixation du TiO <sub>2</sub> P25 sur les plaques de verre   | 78 |
| <b>II.2.2.</b> Photodégradation du cristal violet par le système TiO <sub>2</sub> -supporté/solaire                              | 79 |
| <b>II.2.3.</b> Photoréduction du Cr(VI) par le système TiO <sub>2</sub> -supporté/solaire  | 79 |
| <b>II.3.</b> Élimination simultanée du bleu de méthylène et chrome hexavalent par le processus TiO <sub>2</sub> /Fe(III)/solaire | 80 |
| Références bibliographiques  | 81 |

## Chapitre 3. Résultats et discussion

|  |     |
|--|-----|
| <b>I. Caractérisation et utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub></b>                              | 83  |
| <b>I.1. Caractérisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub></b>   | 83  |
| <b>I.1.1. Spectroscopie Infrarouge IRTF</b>  | 83  |
| <b>I.1.2. Analyse thermique ATD/ATG</b>  | 84  |
| <b>I.1.3. Surface spécifique (BET)</b>   | 85  |
| <b>I.1.4. Analyse MEB</b>  | 86  |
| <b>I.1.5. Analyse EDS</b>  | 88  |
| <b>I.1.6. Analyse DRX</b>  | 90  |
| <b>I.1.7. Analyse XPS</b>  | 91  |
| <b>I.2. Utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> pour le traitement photocatalytique</b>           | 93  |
| <b>I.2.1. Effet du rapport de TiO<sub>2</sub>/montmorillonite sur la décoloration du cristal violet</b>  | 93  |
| <b>I. 2.2. Décoloration de quelques colorants: étude comparative</b>                                     | 95  |
| <b>I. 2.3. Photoréduction du chrome hexavalent en utilisant le système M-TiO<sub>2</sub>/solaire</b>     | 100 |
| I.2.3.1. Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la réduction du Cr(VI)                       | 100 |
| I.2.3.2. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)   | 103 |
| I.2.3.3. Effet de la masse de M-Ti(10%) sur la photoréduction du Cr(VI)                                  | 104 |
| I.2.3.4. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)  | 106 |
| I.2.3.5. Effet de la présence des ions inorganiques et métalliques                                       | 106 |
| <b>I.3. Conclusion</b>   | 107 |
| Références bibliographiques  | 109 |
| <b>II. Utilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté pour le traitement photocatalytique solaire</b>           | 112 |
| <b>II.1. Photodégradation du cristal violet en utilisant le système TiO<sub>2</sub>-supporté/solaire</b> | 112 |
| <b>II.1.1. Comparaison entre TiO<sub>2</sub>-suspension et TiO<sub>2</sub>-supporté</b>                  | 112 |
| <b>II.1.2. Effet de la concentration initiale</b>  | 113 |

|   |     |
|---|-----|
| II.1.3. Effet du nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté                                    | 114 |
| II.1.4. Effet du pH de la solution  | 115 |
| II.1.5. Effet de la présence de quelques ions métalliques   | 116 |
| II.1.6. Réutilisation du TiO <sub>2</sub> -supporté pour la dégradation du CV                       | 117 |
| II.2. Photoréduction du chrome hexavalent par le système TiO <sub>2</sub> supporté/solaire          | 119 |
| II.2.1. Effet de quelques agents sacrificiels sur la photoréduction du Cr(VI)                       | 120 |
| II.2.2. Effet de la concertation de l'acide tartrique sur la réduction du Cr(VI)                    | 120 |
| II.2.3. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)  | 121 |
| II.2.4. Effet du pH de la solution  | 122 |
| II.2.5. Effet de la présence des ions inorganiques et métalliques                                   | 123 |
| II.2.6. Réutilisation du TiO <sub>2</sub> -supporté pour la réduction du Cr(VI)                     | 124 |
| II.3. Conclusion  | 125 |
| Références bibliographiques   | 127 |
| <b>III. Élimination simultanée du BM et Cr(VI) par le processus TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire</b> | 129 |
| III.1. Photodégradation du BM seul et en présence du Cr(VI)   | 129 |
| III.2. Photoréduction du Cr(VI) seul et en présence du BM   | 131 |
| III.3. Comparaison  | 133 |
| III.4. Effet de la concentration des polluants  | 134 |
| III.5. Effet du pH de la solution sur l'élimination simultanée                                      | 136 |
| III.6. Effet de l'ajout du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 137 |
| III.7. Mécanisme proposé pour l'élimination simultanée du BM et Cr(VI)                              | 139 |
| III.8. Conclusion   | 141 |
| Références bibliographiques   | 142 |
| <b>Conclusion Générale</b>  | 144 |
| <b>Résumés</b>  |     |
| <b>Publications et communications</b>   |     |

## Liste des figures

| Figure              | Titre   | Page |
|---------------------|---|------|
| <b>Introduction</b> | Consommation mondiale de l'eau par secteur.   | 1    |
| <b>Chapitre 1.</b>  |   |      |
| Figure I.1.         | Structures des formes anatase et rutile.  | 11   |
| Figure I.2.         | Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.   | 12   |
| Figure I.3.         | Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur.  | 13   |
| Figure I.4.         | Positions relative de la bande de conduction de TiO <sub>2</sub> vis-à-vis aux potentiels redox de certains cations métalliques.  | 15   |
| Figure I.5.         | Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.  | 18   |
| Figure I.6.         | Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.  | 21   |
| Figure I.7.         | Photoactivité et transfert d'électrons entre l'anatase et rutile.   | 24   |
| Figure I.8.         | Spectre d'énergie solaire.  | 28   |
| Figure I.9.         | Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO <sub>2</sub> .   | 29   |
| Figure II.1.        | (a) tétraèdre [TO <sub>4</sub> ]; (b) couche tétraédrique. O <sub>a</sub> et O <sub>b</sub> réfèrent respectivement les atomes oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules.   | 40   |
| Figure II.2.        | (a) Orientation de Ooct (OH, F, Cl) dans cis-octaèdre et trans-octaèdre; (b) localisation de cis- et trans-sites dans la couche octaédrique. O <sub>a</sub> et O <sub>b</sub> réfèrent respectivement les atomes d'oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules. | 41   |
| Figure II.3.        | Modèle présente les types des minéraux a: Type 1:1 (cas de Kaolinite) b : Type 2:1 (cas de montmorillonite).  | 42   |
| Figure II.4.        | Allures typiques des particules de minéraux argileux.   | 43   |
| Figure II.5.        | Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite).   | 43   |
| Figure II.6.        | Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules.   | 44   |
| Figure II.7.        | Surface des particules argileuses (smectite), interne et externe.   | 44   |
| Figure II.8.        | Les différents types d'espaces poreux.  | 46   |
| Figure II.9.        | Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$ . Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal. Etape 2 : calcination.   | 47   |
| Figure III.1.       | Cycle du fer dans l'eau proposé par Sulzberger <i>et al.</i>  | 54   |
| Figure III.2.       | Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon Behra et Sigg.  | 55   |
| Figure III.3.       | Spéciation du Fe(III) en solution. [Fe(III)] <sub>totale</sub> : 1 mM, température: 25°C.   | 56   |
| Figure III.4.       | Spectres d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de fer(III).  | 57   |
| Figure III.5.       | Mécanisme de photoréduction du Cr(VI) et photodégradation du bisphénol-A par le système Fe(III)-OH/UV.  | 59   |
| <b>Chapitre 2.</b>  |   |      |
| Figure I.1.         | Structures et masses moléculaires des colorants utilisés.   | 65   |
| Figure I.2.         | Schémas des montages des testes photocatalytiques. (a): sous irradiation UV,  | 67   |



|                    |   |    |
|--------------------|---|----|
|                    | (b): sous irradiation solaire.  |    |
| Figure I.3.        | Spectre d'absorption (à $10^{-5}$ M) et la courbe d'étalonnage de la rhodamine B.   | 68 |
| Figure I.4.        | Spectre d'absorption (à $0.5 \cdot 10^{-5}$ M) et la courbe d'étalonnage du cristal violet.   | 68 |
| Figure I.5.        | Spectre d'absorption (à $10^{-5}$ M) et la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.  | 68 |
| Figure I.6.        | Spectre d'absorption (à $10^{-5}$ M) et la courbe d'étalonnage du méthyle orange.   | 69 |
| Figure I.7.        | Spectre d'absorption (à $0.33 \cdot 10^{-4}$ M) et la courbe d'étalonnage du rouge congo.   | 69 |
| Figure I.8.        | Spectre d'absorption (à 3 ppm) et la courbe d'étalonnage du complexe Cr(VI)-DPC.  | 70 |
| Figure II.1.       | Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.  | 74 |
| Figure II.2.       | Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).  | 75 |
| Figure II.3.       | Schéma de principe de la spectroscopie XPS.   | 77 |
| Figure II.4.       | Position des plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté dans le bécher.  | 80 |
| <b>Chapitre 3.</b> |   |    |
| Figure I.1.        | Spectres IRTF de M-Na et M-Ti(10%).   | 84 |
| Figure I.2.        | Thermogrammes ATD/ATG des échantillons M-Na et M-Ti(10%).   | 85 |
| Figure I.3.        | Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons M-Na et M-Ti(10%).  | 86 |
| Figure I.4.        | Distribution des pores selon la méthode BJH de M-Na et M-Ti(10%).   | 86 |
| Figure I.5.        | Micrographies MEB de M-Na à deux échelles (a : 2 $\mu$ m ; b : 200 nm).   | 87 |
| Figure I.6.        | Micrographies MEB de M-Ti(10%) à deux échelles (a : 2 $\mu$ m ; b : 200 nm).  | 87 |
| Figure I.7.        | Micrographies MEB de M-Ti(30%) à deux échelles (2 $\mu$ m et 200 nm).   | 88 |
| Figure I.8.        | Distribution des particules du TiO <sub>2</sub> dans des échantillons M-Ti(10%) et M-Ti(30%).   | 88 |
| Figure I.9.        | Spectres EDS des échantillons M-Na, M-Ti(10%) et M-Ti(30%).   | 89 |
| Figure I.10.       | Spectres DRX des poudres de M-Na et M-Ti(10%).  | 90 |
| Figure I.11.       | Spectre XPS général de l'échantillon M-Ti(10%).   | 91 |
| Figure I.12.       | Spectres des zones énergétiques (haute résolution) de Ti 2p et O 1s.  | 91 |
| Figure I.13.       | Adsorption à l'obscurité du CV par les différents photocatalyseurs. Conditions: [CV] : $10^{-4}$ M, [photocatalyseur] : 0.16 g/L, pH naturel.   | 94 |
| Figure I.14.       | Décoloration du CV sous irradiation UV par les différents photocatalyseurs. Conditions: [CV] : $10^{-4}$ M, [photocatalyseur] : 0.16 g/L, pH naturel.   | 94 |
| Figure I.15.       | Décoloration des différents colorants (a): photolyse, (b): TiO <sub>2</sub> P25 (à l'obscurité), (c): M-Ti(10%) (à l'obscurité), (d): TiO <sub>2</sub> P25 (Sous UV), (e): M-Ti(10%) (Sous UV). Conditions: [colorant] : $10^{-4}$ M, [photocatalyseur] : 0.16 g/L, pH naturel. | 97 |
| Figure I.16.       | Evolution du spectre UV-Visible de la décoloration photocatalytique de RB en fonction de temps, a : TiO <sub>2</sub> P25 ; b : M-Ti(10%).   | 98 |
| Figure I.17.       | Evolution du spectre UV-Visible de la décoloration photocatalytique de RG en fonction de temps, a : TiO <sub>2</sub> P25 ; b : M-Ti(10%).   | 99 |
| Figure I.18.       | Evolution du spectre UV-Visible de la décoloration photocatalytique de BM   | 99 |

|              |  |     |
|--------------|--|-----|
|              | en fonction de temps, a : TiO <sub>2</sub> P25 ; b : M-Ti(10%).  |     |
| Figure I.19. | (a) : Schéma de la photoréduction des cations métalliques (e.g. chrome hexavalent). (b) : Diagramme montre les niveaux d'énergie du TiO <sub>2</sub> vis-à-vis du potentiel redox de Cr(VI)/Cr(III).   | 100 |
| Figure I.20. | Effet de la concentration de l'acide tartrique sur l'adsorption du Cr(VI) sur le M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, pH : 2.2.  | 102 |
| Figure I.21. | Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la photoréduction sous irradiation solaire du Cr(VI) par le M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, pH : 2.2.  | 102 |
| Figure I.22. | Images montrent les solutions du Cr(VI) après : (a) la photoréduction sous irradiation solaire, (b) : l'adsorption à l'obscurité. Conditions : [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, pH : 2.2.   | 103 |
| Figure I.23. | Image montre la déposition des ions Cr(III) formés durant la réduction du Cr(VI) sur la surface du TiO <sub>2</sub> P25.   | 103 |
| Figure I.24. | Effet du pH de la solution sur la photoréduction du Cr(VI) par le M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, [AT] : 60 ppm.  | 104 |
| Figure I.25. | Cinétique de réduction du Cr(VI) en fonction de la masse M-Ti(10%) selon la réaction pseudo premier ordre. Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [AT] : 60 ppm, pH : 2.2.   | 105 |
| Figure I.26. | Effet de la présence des ions inorganiques et métalliques sur la photoréduction du Cr(VI). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, [AT]: 60 ppm, [ion] : 50 ppm, pH : 2.2, temps : 4 h.  | 107 |
| Figure II.1. | Dégradation du CV par TiO <sub>2</sub> -suspension et TiO <sub>2</sub> -supporté sous irradiation solaire. Conditions : [CV]: 10 <sup>-5</sup> M, pH: 6.3, [TiO <sub>2</sub> -suspension]: 0.5 g/L, nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté: 2.            | 113 |
| Figure II.2. | Effet de la concentration initiale du CV sur le processus de dégradation par le TiO <sub>2</sub> -supporté sous irradiation solaire. Conditions: pH: 6.3, nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté: 2.  | 114 |
| Figure II.3. | Effet du nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté sur le processus de dégradation sous irradiation solaire. Conditions: pH: 6.3, [CV]: 10 <sup>-5</sup> mol/L.  | 114 |
| Figure II.4. | Effet de la présence de quelques cations métalliques sur le processus de dégradation par le TiO <sub>2</sub> -supporté sous irradiation solaire. Conditions: [CV]: 10 <sup>-5</sup> mol/L, nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté: 2, [cation] = 50 mg/L. | 117 |
| Figure II.5. | Réutilisation du TiO <sub>2</sub> -supporté pour la dégradation du CV. Conditions: [CV]: 10 <sup>-5</sup> mol/L, pH: 6.3, nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté: 2.  | 118 |
| Figure II.6. | Effet de quelques agents sacrificiels sur la photoréduction du Cr(VI) par le TiO <sub>2</sub> -supporté sous irradiation solaire. Conditions: [Cr(VI)]: 30 mg/L, pH: 2.2, [agent sacrificiel]: 40 mg/L, une plaque du TiO <sub>2</sub> .                           | 120 |
| Figure II.7. | Schéma montre la photoréduction du Cr(VI) par le transfert d'électron entre le groupe carboxylique et le TiO <sub>2</sub> .  | 120 |
| Figure II.8. | Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la photoréduction du Cr(VI) par le TiO <sub>2</sub> -supporté sous irradiation solaire. Conditions: [Cr(VI)]: 30 mg/L, pH: 2.2, une plaque du TiO <sub>2</sub> .  | 121 |

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| Figure II.9.   | Effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur le processus de réduction par le TiO <sub>2</sub> -supporté sous irradiation solaire. Conditions: pH: 2.2, [A.T]: 40 mg/L, une plaque du TiO <sub>2</sub> . | 122 |
| Figure II.10.  | Cinétique de la réduction du Cr(VI) par le TiO <sub>2</sub> -supporté en fonction du pH selon la réaction pseudo premier ordre. Conditions: [Cr(VI)]: 30 ppm, [AT]: 40 ppm, pH: 2.2.                         | 123 |
| Figure II.11.  | Effet de la présence des ions interférents sur la réduction du Cr(VI). Conditions: [Cr(VI)]: 30 ppm, [AT]: 40ppm, [ion]: 50 ppm, pH: 2.2, une plaque du TiO <sub>2</sub> , temps : 4 h.                      | 124 |
| Figure II.12.  | Réutilisation du TiO <sub>2</sub> -supporté pour la réduction du Cr(VI) sous irradiation solaire. Conditions : [Cr(VI)]: 30 mg/L, [AT]: 40 ppm, une plaque du TiO <sub>2</sub> , temps : 4 h.                | 125 |
| Figure III.1.  | Dégradation du BM seul par les trois processus sous irradiation solaire. Conditions: [BM]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.  | 131 |
| Figure III.2.  | Dégradation du BM en présence du Cr(VI) par les trois processus sous irradiation solaire. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.             | 131 |
| Figure III.3.  | Réduction du Cr(VI) seul par les trois processus sous irradiation solaire. Conditions: [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.  | 132 |
| Figure III.4.  | Réduction du Cr(VI) en présence du BM par les trois processus sous irradiation solaire. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.               | 133 |
| Figure III.5.  | Effet du rapport [BM]/[Cr(VI)] sur la dégradation du BM. Conditions: pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.  | 135 |
| Figure III.6.  | Effet du rapport [BM]/[Cr(VI)] sur la réduction du Cr(VI). Conditions: pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.  | 135 |
| Figure III.7.  | Effet du pH sur l'élimination simultanée du BM et Cr(VI). Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.  | 136 |
| Figure III.8.  | Effet du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la dégradation du BM dans le mélange. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.                      | 137 |
| Figure III.9.  | Effet du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la réduction du Cr(VI) dans le mélange. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO <sub>2</sub> ]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.                    | 138 |
| Figure III.10. | Mécanisme proposé pour l'élimination simultanée du BM et Cr(VI) par le processus TiO <sub>2</sub> /Fe(III)/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /solaire.   | 140 |

## Liste des tableaux

| Tableau            | Titre  | Page |
|--------------------|--|------|
| <b>Chapitre 1.</b> |  |      |
| Tableau I.1.       | Statistiques d'ensoleillement par zone en Algérie.   | 29   |
| Tableau II.1.      | Comparaison de la surface spécifique des smectites par rapport à celles d'autres familles argileuses.  | 45   |
| Tableau II.2.      | Techniques de caractérisation physico-chimiques des argiles pontées à base de TiO <sub>2</sub> .   | 49   |
| <b>Chapitre 3.</b> |  |      |
| Tableau I.1.       | Composition élémentaire EDS de M-Na, M-Ti(10%) et M-Ti(30%) en (%).  | 90   |
| Tableau I.2.       | Taux de décoloration du CV par les différents photocatalyseurs.  | 95   |
| Tableau I.3.       | Taux de décoloration de différents colorants à l'obscurité et sous UV.   | 98   |
| Tableau I.4.       | Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction de la masse de M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [AT] : 60 ppm, pH : 2.2, temps : 4 h.      | 105  |
| Tableau I.5.       | Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration initiale du Cr(VI). Conditions: [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, [AT] : 60 ppm, pH : 2.2. | 106  |
| Tableau II.1.      | Effet du pH de la solution sur le processus de disparition du CV. Conditions : [CV]: 10 <sup>-5</sup> M, nombre de plaques du TiO <sub>2</sub> -supporté: 2.                 | 115  |
| Tableau II.2.      | Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction du pH. Conditions: [Cr(VI)]: 30 mg/L, [AT]: 40 ppm, une plaque du TiO <sub>2</sub> .                | 122  |
| Tableau III.1.     | Comparaison d'élimination du BM et Cr(VI) séparément et en mélange par les différents processus.   | 134  |
| Tableau III.2.     | Effet de la concentration du H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur l'élimination simultanée.   | 137  |

## **Abréviations**

A : Additif sacrificiel (*hole scavenger* en anglais)

AT : Acide tartrique

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrique

BC : Bande de conduction

BET : Méthode de Brunnauer, Emmett et Teller pour mesurer de la surface spécifique

BM : Bleu de méthylène

BV : Bande de valence

CV : Cristal violet

DPC : 1,5-diphénylcarbazine

DRX : Diffraction des Rayons X

EDS : Spectroscopie à rayons X à Dispersion d'énergie

$e_{BC}^-$  : Électron photogénéré dans la bande de conduction du  $TiO_2$

Eg : Bande gap (interdite) de semi-conducteur

$h^+$  : Trou positif photogénéré dans la bande de valence du  $TiO_2$

IRTF : Infrarouge à Transformée de Fourier

$k_{app}$  : Constante de la vitesse apparente

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

M-Na : Montmorillonite sodique

MO : Méthyle orange

M-Ti(10%) : Montmorillonite pontée au  $TiO_2$  (rapport de Ti (g/g) = 10%)

M-Ti(20%) : Montmorillonite pontée au  $TiO_2$  (rapport de Ti (g/g) = 20%)

M-Ti(30%) : Montmorillonite pontée au  $TiO_2$  (rapport de Ti (g/g) = 30%)

M-Ti(5%) : Montmorillonite pontée au  $TiO_2$  (rapport de Ti (g/g) = 5%)

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

PZC : Point de Zéro Charge

RB: Rhodamine B

RG: Rouge congo

XPS : Spectroscopie de Photoélectrons X

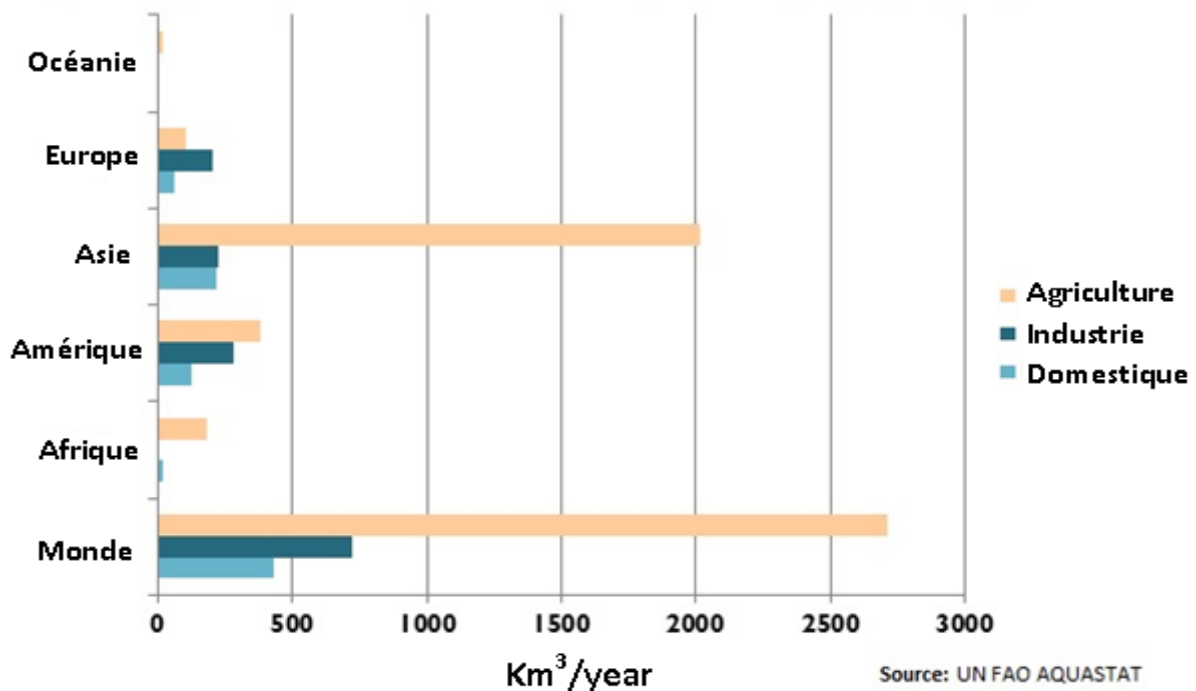
$\lambda_{abs}$  : Longueur d'onde d'absorption

# **Introduction Générale**

---

## Introduction Générale

La protection de l'environnement et la remédiation des problèmes environnementaux sont des défis majeurs pour une amélioration effective de la qualité de vie et pour un développement durable. L'eau est utilisée dans de multiples activités humaines telles que l'usage domestique, l'agriculture et l'industrie. Au niveau mondial, 70 % des consommations d'eau sont pour le secteur agricole, 11 % sont pour répondre aux exigences urbaines et 19 % sont pour les besoins industriels [1]. La répartition de consommation d'eau par secteur et par région est représentée dans la figure 1. Vue la croissance quasi-exponentielle de la population humaine et l'intensification des activités agricoles et industrielles conduisent à une augmentation continue de la demande de l'eau douce. La protection des ressources en eau naturelle et le développement de nouvelles technologies de traitement des eaux et des eaux usées sont devenus les principaux enjeux environnementaux du 21<sup>ème</sup> siècle.



**Figure 1.** Consommation mondiale de l'eau par secteur [1].

La pollution de l'eau est causée par différentes catégories de substances toxiques chimiques et biologiques. Les métaux lourds et les colorants organiques sont connus d'être des polluants fréquents qui menacent la santé humaine et l'environnement.

Les colorants sont largement utilisés dans les industries de textile, papier, nourriture, cuir, cosmétique et pharmaceutique [2]. Plus de 0.7 millions de tonnes de colorants organiques sont

produits annuellement dans le monde entier [3]. En outre, plus de 10000 types de colorants et pigments sont utilisés dans ces industries.

Les colorants comprennent deux composantes principales: les chromophores, responsables de la production de la couleur, et les auxochromes, sont des groupements ionisables de types  $-NH_2$ ,  $-OH$ ,  $-COOH$  et  $-SO_3H$  qui permettent d'assurer la solubilité dans l'eau, mais surtout de créer une liaison plus ou moins solide entre le colorant et le substrat.

La classification des colorants repose soit sur leur constitution chimique, soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats que sont les fibres textiles, le papier, le cuir, les matières plastiques, etc. Ils peuvent aussi être classés en fonction de leur solubilité [4]. Il est intéressant de noter que les colorants azoïques sont le plus largement utilisés et représentent 65-70 % du total des colorants produits [5].

Basé sur l'énorme production et l'utilisation des colorants, les données exactes sur la quantité des colorants rejetés dans l'environnement ne sont pas disponibles. Cependant, il a été rapporté que 10 à 15 % des colorants utilisés sont rejetés dans l'environnement [6].

La décharge des colorants dans les effluents provoque la toxicité pour les organismes aquatiques et peuvent être mutagènes, cancérigènes et peuvent causer de graves dommages aux êtres humains, tels que la dysfonction des reins, système reproducteur, foie, cerveau et système nerveux central [7].

A coté des colorants, la décharge des métaux lourds pose des problèmes sanitaires et environnementaux dangereux. Ces métaux toxiques ne sont pas métaboliquement dégradables et leur accumulation dans les tissus vivants peut causer de graves menaces pour la santé. Parmi ces métaux, le chrome est l'un des éléments les plus dangereux. Les états d'oxydation les plus courants de chrome sont (0), (+ III) et (+ VI). Le chrome est utilisé dans de nombreuses applications industrielles comme la fabrication des alliages métalliques, production de pigment et de peinture, tannerie des cuirs et les industries de textile. La production mondiale de minerai de chromite est de plusieurs millions de tonnes par an [8]. Le chrome hexavalent est reconnu pour être potentiellement cancérigène [9, 10]. Néanmoins le chrome trivalent est moins toxique et peut être précipité sous forme  $Cr(OH)_3$ . L'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande une concentration maximale admissible dans l'eau potable pour le chrome (VI) est de 0.05 mg/L [11].

Plusieurs techniques ont été utilisées pour l'élimination des ions métalliques et les colorants à partir de l'eau comme l'adsorption, la coagulation-floculation, la précipitation, l'échange d'ions et la séparation membranaire [12-15]. Cependant, ces procédés ont certaines limites



telles que l'incapacité d'éliminer certains éléments et la production de déchets secondaires qui nécessitent un traitement supplémentaire. Cela peut être surmonté par l'application de procédés d'oxydation avancée (POAs) qui sont considérés comme faibles créateurs des déchets toxiques durant le traitement.

La photocatalyse apparaît comme l'un des POAs les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la dégradation des composés organiques [16, 17], la réduction des cations métalliques [18-20] ou bien le mélange des deux [21-23]. En outre, comme cette technique est assurée par l'utilisation des irradiations UV, la lumière solaire peut être utilisée en tant que source gratuite des photons UV. Ce processus pourrait s'appliquer avec succès en Algérie, où la durée d'ensoleillement moyenne est d'environ 2500 heures par an [24].

De nombreuses stratégies ont été étudiées afin de développer la photocatalyse hétérogène pour augmenter l'efficacité du procédé et pour le rendre plus pratique et plus économique.

Parmi ces stratégies, l'immobilisation du photocatalyseur est un point très important. Il est connu que la séparation des fines particules de photocatalyseur après le traitement consomme plus d'énergie et du temps, ce qui entraîne une réduction significative des avantages de cette technique dans les industries de traitement de l'eau.

Pour remédier à ce problème, les particules de photocatalyseur s'immobilisent sur une surface telle que de verre, de quartz ou de métal [25]. Par ailleurs, cette stratégie permet de réutiliser le photocatalyseur plusieurs fois.

L'application de matériaux poreux est considérée comme une source présentant un avantage économique potentiel pour les stations de traitement des eaux usées. Ils montrent une aptitude particulière à l'élimination des substances dangereuses, soit par adsorption ou par exclusion de taille. La présence de pores facilite leurs utilisations importantes dans divers domaines tels que l'échange d'ions, la catalyse, la détection, l'isolement et la purification biologique moléculaire. Les principaux avantages de l'utilisation de ces matériaux sont en raison de leurs différentes caractéristiques, le faible coût et de la disponibilité abondante.

Un certain nombre de publications ont porté sur l'utilisation des matériaux poreux pour l'élimination des différents polluants comme les composés organiques et inorganiques, les métaux lourds, les micro-organismes, etc. En plus de cela, les applications des matériaux poreux ont été récemment étendues à l'oxydation catalytique de polluants de l'eau. Ces matériaux sont utilisés soit en tant que catalyseur actif en lui-même ou en tant que substrat supporté en raison de leur grande surface spécifique.

Parmi les matériaux poreux disponibles, les minéraux argileux naturels ont récemment fait l'objet d'une attention considérable comme matériaux alternatifs moins coûteux, non-toxiques, abondants et possèdent des propriétés multifonctionnelles selon les types d'argiles.

L'application des argiles dans le domaine de la photocatalyse hétérogène pour le traitement des eaux usées a été exploitée d'une attention particulière [26].

Ce processus est basé sur l'immobilisation des particules des photocatalyseurs généralement le  $\text{TiO}_2$  sur les argiles. Les composites  $\text{TiO}_2$ /argile ont des avantages par rapport aux photocatalyseurs commerciaux tels que la surface spécifique élevée, haute hydrophobicité et le faible coût économique. Le procédé d'immobilisation de l'oxyde de titane implique souvent plusieurs interactions chimiques et thermiques, d'où les matériaux poreux argiles qui possèdent une structure très stable sont souvent les plus demandés comme supports des catalyseurs.

En outre, l'une des stratégies appliquées pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse hétérogène est le couplage de ce processus avec d'autres procédés, qui donne une grande efficacité de traitement par rapport à un traitement individuel. L'un d'eux, le couplage de  $\text{TiO}_2$ /UV et  $\text{Fe(III)}$ /UV est très puissant. Ce système compliqué, donne lieu à des réactions d'oxydo-réduction pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques à partir de l'eau. Le  $\text{Fe(III)}$  peut augmenter le taux de dégradation des polluants organiques par le piégeage des électrons photogénérés par les particules de  $\text{TiO}_2$  et il peut également augmenter la quantité de radicaux hydroxyles à travers les réactions de Photo-Fenton.

Cette thèse est organisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est une synthèse bibliographique. Elle comporte trois parties. La première est axée sur la photocatalyse hétérogène en présentant le principe, les propriétés physiques du  $\text{TiO}_2$ , les effets des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé, une généralité sur les photocatalyseurs supportés et un bref aperçu sur le traitement photocatalytique solaire. La deuxième partie est consacrée à la mise en évidence de l'importance des propriétés physiques des minéraux argileux et les argiles pontées. Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés au comportement du fer et ces propriétés photochimiques pour le traitement de l'eau.

Le second chapitre présente les matériaux et les produits utilisés, le protocole de préparation de la montmorillonite à piliers de  $\text{TiO}_2$ , le protocole de préparation du  $\text{TiO}_2$ P25-supporté sur

les plaques de verre, les méthodes de caractérisation et d'analyse et les testes photocatalytiques effectués sous irradiation UV et solaire.

Le troisième chapitre de cette thèse est consacré à la présentation et à la discussion des résultats issus des différentes études réalisées. Nous y avons traité:

- La caractérisation et utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> : dans cette partie, nous présentons l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus tels que la spectroscopie infrarouge IR, l'analyse thermique ATD/ATG, la surface spécifique (BET), l'analyse MEB, l'analyse EDS et l'analyse XPS. Ensuite, nous abordons les résultats de la photoactivité de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> vis-à-vis de l'élimination des cinq colorants sous irradiations UV en comparant avec celle du TiO<sub>2</sub>P25. Enfin, l'étude de l'influence de quelques paramètres sur la photoréduction du Cr(VI) en utilisant le montmorillonite-TiO<sub>2</sub> sous irradiation solaire y est décrite et discutée.

- L'utilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté pour le traitement photocatalytique solaire : cette partie fait l'objet du traitement photocatalytique par le TiO<sub>2</sub>-supporté sur des plaques de verre. Elle décrit l'influence de quelques paramètres sur la photodégradation du cristal violet et la photoréduction du Cr(VI) sous irradiations solaires.

- L'élimination simultanée du bleu de méthylène et du chrome hexavalent par le processus TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire : cette partie décrit les différentes réactions d'oxydoréduction pour l'élimination seule et en mélange. L'étude de quelques paramètres sur l'élimination simultanée a été étudiée. Enfin, un mécanisme global gouvernant l'élimination simultanée du Cr(VI) et BM est proposé.

Enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette thèse.

**Références bibliographiques**

- [1] FAO, AQUASTAT, [www.fao.org/nr/water/aquastat/water\\_use/index.stm](http://www.fao.org/nr/water/aquastat/water_use/index.stm) (Consulté en Juin-2014).
- [2] R. G. Saratale, G. D. Saratale, J. S. Chang, S. P. Govindwar, Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review. *J. Taiwan Inst. Chem. Engrs.*, 42 (2011) 138-157.
- [3] N. Koprivanac, H. Kusic, Hazardous Organic Pollutants in Colored Wastewaters. New Science Publishers, (2009) New York.
- [4] K. Hunger, Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications. Wiley-VCH, Weinheim (2003) Cambridge.
- [5] V.K. Gupta, Suhas. Application of low-cost adsorbents for dye removal: A review. *J Environ. Sci. Manag.*, 90 (2009) 2313-2342.
- [6] F.I Hai, K. Yamamoto, K. Fukushi, Hybrid treatment systems for dye wastewater. *Crit. Rev. Env. Sci., Technol.*, 37 (2007) 315–377.
- [7] M. A. M. Salleh, , D. K. Mahmoud, , W. A. W. Abdul Karim, , A. Idris, Cationic and anionic dye adsorption by agricultural solid wastes: A comprehensive review. *Desalination*, 280 (2011) 1-13.
- [8] L. K. Wang, J. P. Chen, N. K. Shamas, Y.T. Hung, Heavy Metals in the Environment. (2009) New York.
- [9] C.D. Palmer, P.R. Wittbrodt, Processes affecting the remediation of chromium contaminated sites. *Environ. Health Perspect.*, 92 (1991) 25-40.
- [10] M. Costa, Potential hazards of hexavalent chromate in our drinking water. *Toxicol. Appl. Pharmacol.*, 188 (2003) 1-5.
- [11] WHO Guidelines on Drinking-Water Quality – Chromium  
[http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/dwq/chemicals/chromium/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium/en/) (Consulté en Mars-2014).
- [12] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L.R. Carrott, Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment: Review. *Crit. Rev. Env. Sci.*, 39 (2009) 783–842.

- [13] V.K. Gupta, A. Mittal, V. Gajbe, J. Mittal, Removal and recovery of the hazardous azo dye acid orange 7 through adsorption over waste materials: Bottom ash and de-oiled soya. *Indust. Chem. Eng. Res.*, 45 (2006)1446-453.
- [14] F. Fu, Q. Wang, Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *J. Environ. Eng.*, 92 (2011) 407–418.
- [15] I. Kabdaşlı, T. Arslan, T. Ölmez-Hanc, I. Arslan-Alaton, O. Tünay, Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes. *J. Hazard. Mater.*, 165 (2009) 838–845.
- [16] C. S. Turchi, D. F. Ollis, Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, 122 (1990)178-192.
- [17] J.M. Herrmann, J. Disdier, P. Pichat, S. Malato, J. Blanco, TiO<sub>2</sub>-based solar photocatalytic detoxification of water containing organic pollutants, Case studies of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) and of benzofurane. *Appl. Catal.*, B 17 (1998)15-23.
- [18] T. Iwata, M. Ishikawab, R. Ichino, M. Okido, Photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> film formed by anodizing. *Surf. Coat. Technol.*, 169 -170 (2003) 703-706.
- [19] S. Chakrabarti, B. Chaudhuria, S. Bhattacharjeea, A. K. Rayb, B. K. Dutta, Photoreduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chem. Eng. J.*, 153 (2009) 86-93.
- [20] W. Ketir, A. Bouguelia, M. Trari. Photocatalytic removal of M<sup>2+</sup> ( Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>,Hg<sup>2+</sup> and Ag<sup>+</sup>) over new catalyst CuCrO<sub>2</sub>, *J. Hazard. Mater.*, 158 (2008) 257-263.
- [21] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, S.L. Martinez, An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals, *Environ. Sci. Technol.*, 27(1993) 1776-1782.
- [22] X.R. Xu, H.B. Li, J.D. Gu, Simultaneous decontamination of hexavalent chromium and methyl tert-butyl ether by UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chem.*, 63 (2006) 254-260.
- [23] S.G. Schrank, H.J. José and R.F.P.M. Moreira, Simultaneous photocatalytic Cr(VI) reduction and dye oxidation in a TiO<sub>2</sub> slurry reactor. *J. Photochem. Photobiol.*, A 147 (2002) 71-76.

[24] <http://www.sundous.com/Energie.html> (Consulté en Juin 2014).

[25] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S. Rashid, Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogenous photocatalysis: A review. *Appl. Cat. A.*, 389 (2010) 1-8.

[26] M. N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water res.*, 44 (2010) 2997-3027.

# **Chapitre 1. Revue bibliographique**

---

## **Chapitre 1. Revue bibliographique**

### **I. Généralité sur la photocatalyse hétérogène**

#### **I.1. Introduction**

Les Procédés d'Oxydation Avancées (POAs) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [1]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Parmi ces procédés, la photocatalyse hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dont la production des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [2-5].

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux conduisant à l'accélération de la photoréaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques et inorganiques adsorbés sur la surface du semi-conducteur.

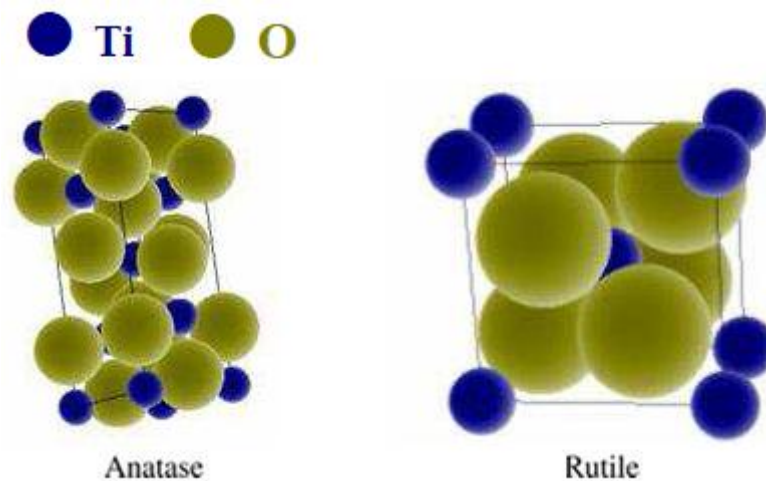
Plusieurs photocatalyseurs ont été testés comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  [6-12].  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ils sont instables durant l'action photocatalytique. Le  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de sa stabilité, son faible coût et sa grande efficacité à minéraliser les polluants organiques [13]. Plusieurs auteurs ont trouvé une efficacité photocatalytique plus importante en présence du  $\text{TiO}_2$  [10, 11, 13].

#### **I.2. Le photocatalyseur $\text{TiO}_2$**

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) existe sous trois formes cristallines: anatase (quadratique), rutile (quadratique) et brookite (orthorhombique). Deux de ces formes ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile. Dans les deux structures cristallines du dioxyde de titane rutile et anatase, l'atome de titane est entouré de six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène est lui-même entouré de trois atomes de titane. Les structures des deux formes sont présentées dans la figure I.1.



Dans le cas du rutile, les cations  $Ti^{4+}$  occupent les sommets et le centre du parallélépipède à base carrée. Chaque cation est alors entouré par six anions  $O^{2-}$ . Les octaèdres d'oxygène  $TiO_6$  sont reliés entre eux par des arêtes et des sommets. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1.95 Å pour la liaison Ti-O et de 2.9 et 4.5 Å pour les liaisons Ti-Ti [14]. L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. Les distances moyennes Ti-O (1.91 Å) sont sensiblement égales à celles du rutile. La distance inter-ionique est de 3.8 et 9.5 Å pour les liaisons Ti-Ti [14].



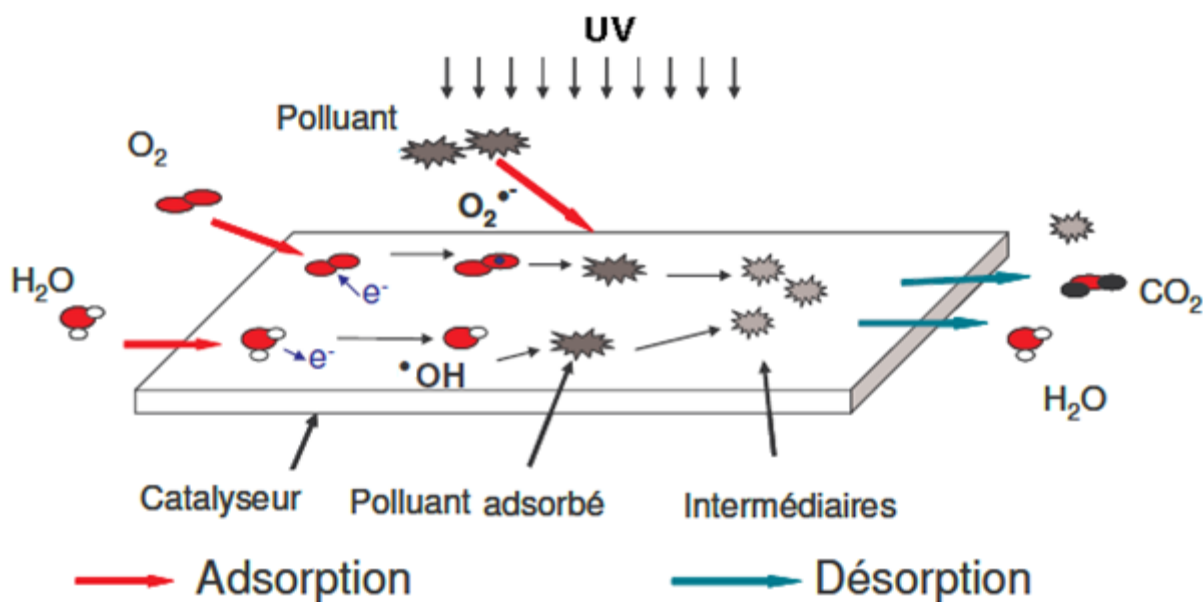
**Figure I.1.** Structures des formes anatase et rutile.

### **I.3. Principe de la photocatalyse hétérogène**

La réaction photocatalytique peut être décomposée en cinq étapes [15]:

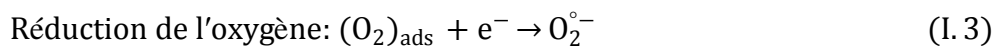
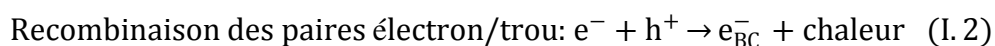
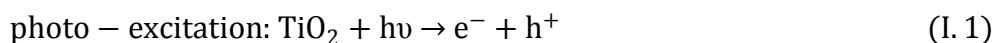
- 1 - Transfert de réactif de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2 - Adsorption de réactif sur la surface.
- 3 - Réactions en phase adsorbée.
- 4 - Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5 - Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

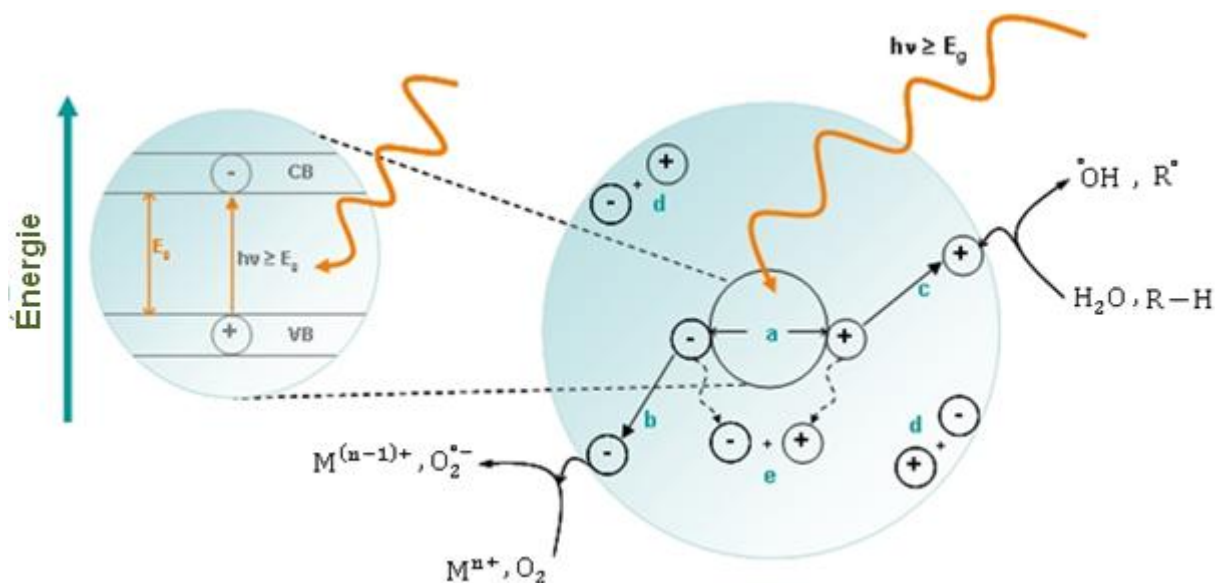
Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la figure I.2.



**Figure I.2.** Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

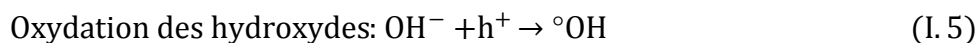
La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape 3 (Figure I.3). Afin d'initier les réactions d'oxydo-réduction à sa surface, le photocatalyseur doit absorber une énergie suffisante pour créer une paire électron-trou {e<sup>-</sup> h<sup>+</sup>} (réaction I.1). Pour ce faire, le semi-conducteur absorbe des photons dont l'énergie est égale ou supérieure à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction. En effet, comme l'illustre la réaction I.2, les photoélectrons (e<sup>-</sup>) et les photo-trous (h<sup>+</sup>) peuvent se recombiner en quelques nanosecondes [16] suite à l'attraction électrostatique que subissent les deux charges, et ainsi donner un coup d'arrêt au processus. Cependant la présence de l'oxygène dissous empêche énergiquement la recombinaison des charges selon la réaction I.3. De plus, la constante diélectrique  $\epsilon_r$  élevée, joue un rôle très important pour faire séparer ces charges. C'est le cas notamment du TiO<sub>2</sub> ( $\epsilon_r = 184$  vs. 3.7 pour ZnO), semi-conducteur ainsi le plus utilisé en photocatalyse à l'heure actuelle malgré il a une valeur du gap ( $E_g = 3.2$  eV pour la phase cristalline anatase) ne permettant d'utiliser que 5 % du rayonnement solaire comme source énergétique.





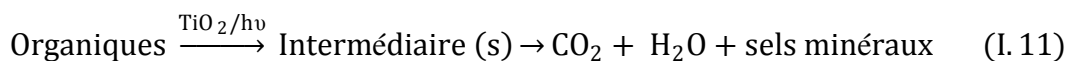
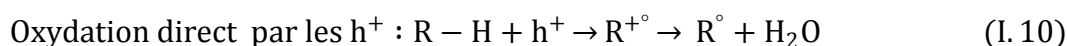
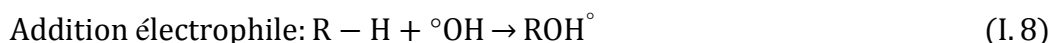
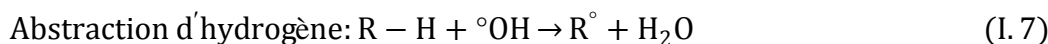
**Figure I.3.** Principaux processus se produisant sur une particule de semi-conducteur (a) photogénération de paire electron/trou; (b) réduction des accepteurs d'électrons; (c) oxydation des donneurs d'électrons; (d) et (e) Recombinaison des paires électron/trou.

Après l'excitation du photocatalyseur, les espèces adsorbées sur surface subissent donc des réactions d'oxydo-réduction avec production de divers radicaux. Parmi ceux-ci, le radical hydroxyle  $^{\circ}\text{OH}$ , dont le potentiel d'oxydation à pH 7 est environ de 2.7 V/ENH caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec, est l'espèce la plus oxydante après le fluor ( $E^{\circ} = 3.03$  V/ENH), plus encore que l'oxygène atomique (2.42 V/ENH) ou encore le chlore (1.36 V/ENH) [17,18]. Le radical  $^{\circ}\text{OH}$  se forme via une oxydation de l'eau, ou de l'ion hydroxyde issu de son autoprotolyse, par les trous photogénérés  $h^{+}$ . Le radical anion superoxyde et, en présence d'acide, le radical hydroperoxyde sont également des espèces radicalaires produites dans l'eau selon les réactions I.3 et I.6.

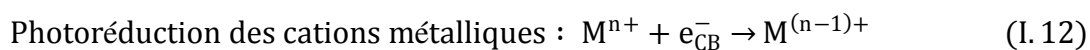


La dégradation des molécules organiques peut se faire soit par la réaction avec les radicaux générés sous trois manières différentes (réactions I.7-I.9), soit par une réaction directe de la molécule adsorbée avec les trous positifs (réaction I.10). L'efficacité de ce processus vis-à-vis de la dégradation des composés organiques est fortement liée à la nature de la molécule à

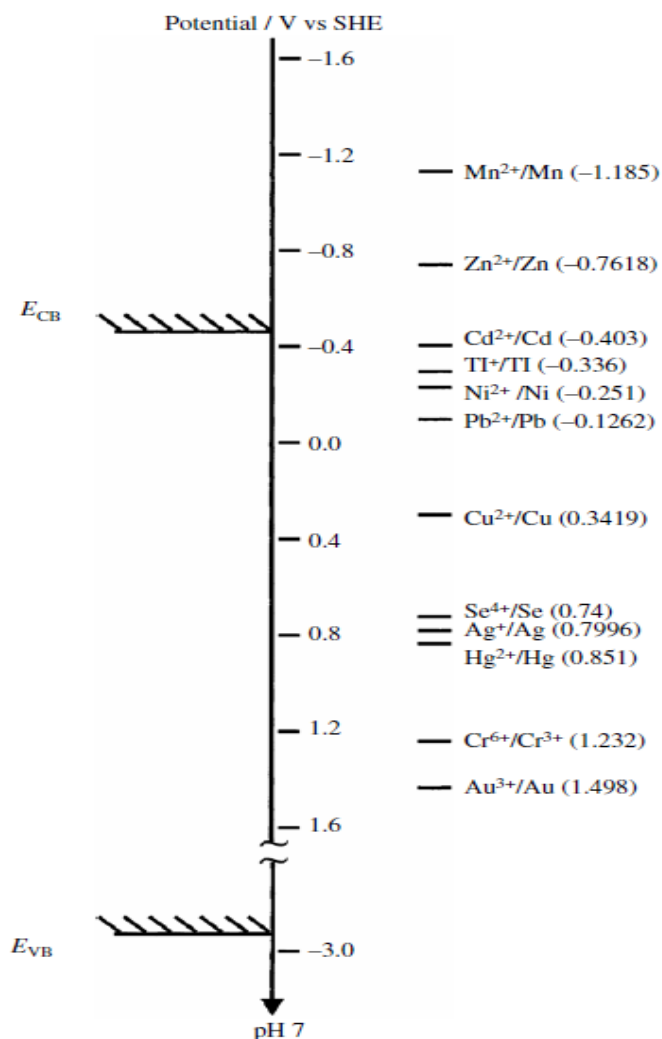
dégrader. Comme le radical  $\cdot\text{OH}$  ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés. Quoi qu'il en soit, chaque molécule finira par être oxydée et, globalement, le procédé d'oxydation dans l'eau par la photocatalyse hétérogène peut s'écrire comme l'illustre dans la réaction I.11.



Outre cela, la photoréduction des cations métalliques (réaction I.12) afin de les déposer sur la surface de photocatalyseur a été largement étudiée. Des exemples de cations métalliques étudiés dans la littérature comprennent :  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{6+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$ ,  $\text{Rh}^{3+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{U}^{6+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  [19]. Rajeshwar *et al.* [20] ont montré la tendance de la photoréduction de certains cations métalliques par le  $\text{TiO}_2$  (Figure I.4). Elle est fortement dépendante des potentiels redox des couples des cations métalliques par rapport à celui de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$ . L'énergie de la bande interdite du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox du couple métallique ( $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-z)+}$ ). Les positions des potentiels soit des couple métalliques soit de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  peuvent être déplacés par le pH, l'électrolyte, ou par des coadsorbats [19]. A titre d'exemple, l'énergie de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  passe de -0.11 V à 0.46 V quand le pH varie de 1 à 7 [21].



De surcroît, pour assurer la réaction de réduction, il doit y avoir une réaction d'oxydation d'équilibre. Des additifs sacrificiels comme des donneurs d'électrons sont ajoutés à la solution pour réagir avec les trous positifs et libérer les électrons dans la bande de conduction de semi-conducteur. Le choix des agents sacrificiels (généralement une molécule organique) est un paramètre clé pour une réduction efficace [22, 23].



**Figure I.4.** Positions relatives de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> vis-à-vis aux potentiels redox de certains cations métalliques [20].

#### I.4. Paramètres d'influence de la réaction photocatalytique

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

##### I.4.1. Paramètres opératoires

###### I.4.1.1. Masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse

hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photoréacteur. Elle correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  pour laquelle toutes les particules, autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons [24].

#### **I.4.1.2. Concentration du polluant**

Dans les réactions photocatalytiques, le rendement de dégradation généralement diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant. Une forte concentration initiale du polluant signifie une concentration plus élevée du polluant adsorbé à la surface, qui diminue le rendement de la dégradation, ainsi la pénétration des photons à la surface.

Généralement, la cinétique de dégradation d'un composé suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood confirmant le caractère hétérogène du système photocatalytique [3]. Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. Ce modèle a été développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse [25]. Il a été employé par la suite pour la première fois par Ollis [26] pour décrire des réactions liquide-solide.

Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes:

- À l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption (adsorption en monocouche).
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- L'adsorption est rapide par rapport aux réactions secondaires du substrat en solution.
- Seules les molécules adsorbées à la surface du catalyseur réagissent.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $V$  est proportionnelle au taux de recouvrement  $\theta$  de la surface du catalyseur par le polluant, c'est à dire à la quantité de substrat adsorbé à la surface de catalyseur [27] (Figure I.5).

$$V = \frac{dC}{dt} = k\theta = k \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (\text{I. 12})$$

La quantité de substrat adsorbé à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre  $C_e$ :

$$Q_e = \frac{K \cdot Q_{\max} \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{I. 13})$$

Le taux de recouvrement  $\theta$  s'écrit:

$$\theta = \frac{K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} = \frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (\text{I. 14})$$

L'expression de la vitesse s'écrit:

$$V = \frac{k \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (\text{I. 15})$$

Où:  $V$  : vitesse de la réaction ( $\mu\text{mol/L/min}$ ).

$\theta$ : taux de recouvrement de la surface du catalyseur par le substrat.

$k$  : constante cinétique de dégradation ( $\mu\text{mol/L/min}$ ).

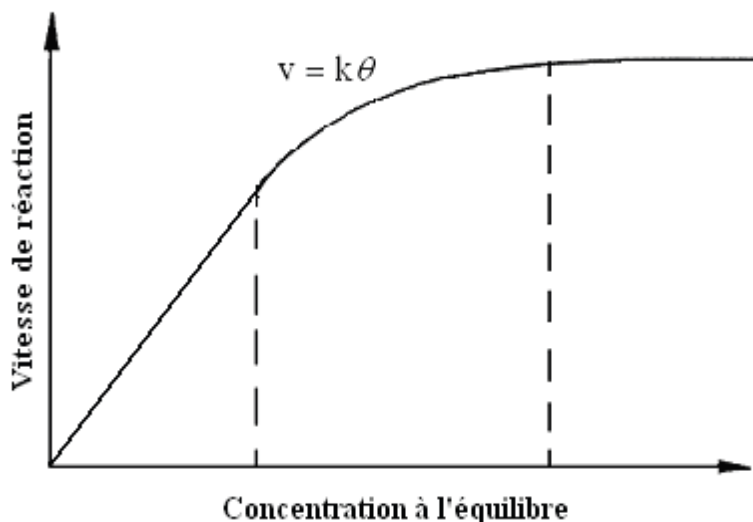
$K$  : constante d'adsorption du substrat ( $\text{L/mmol}$ ).

$C_e$  : concentration à l'équilibre du polluant ( $\text{mmol/L}$ ).

Pour des faibles concentrations en polluants,  $K C_e$  devient négligeable devant 1 ( $K C_e \ll 1$ ), la vitesse de réaction devient directement proportionnelle à la concentration de polluant, la réaction est alors du premier ordre, Elle s'écrit selon l'équation I.16.

$$V = k' C_e = k K C_e \quad (\text{I. 16})$$

Pour de grandes concentrations en polluants,  $K C_e \gg 1$ , la vitesse de réaction devient égale à  $k$ , elle est maximale et d'ordre zéro [3, 28].



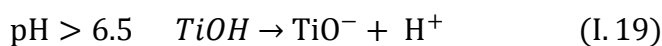
**Figure I.5.** Variation de la vitesse de réaction en fonction de la concentration à l'équilibre.

### I.4.1.3. pH de la solution

Le pH de la solution aqueuse, affecte énormément la charge du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats [29]. Le pH, pour lequel la charge de surface est nulle qu'elle s'appelle le point de zéro charge (PZC) ou point de charge nulle (PCN). Pour  $\text{TiO}_2$ , ce point varie sur un large intervalle entre pH 6 et 7.5 [30]. Quant à la poudre commerciale de  $\text{TiO}_2$  (Degussa P25), la plus utilisée particulièrement en photocatalyse, présente un PZC d'environ 6.5. De part et d'autre de cette valeur de pH, la surface de l'oxyde est chargée comme suit [31]:

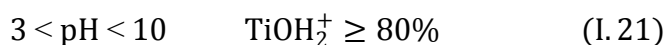


$$K_{\text{TiOH}_2^+} = \frac{(\text{TiOH}) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TiOH}_2^+)} \quad (\text{I. 18})$$



$$K_{\text{TiOH}} = \frac{(\text{TiO}^-) \cdot (\text{H}^+)}{(\text{TiOH})} \quad (\text{I. 20})$$

Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par Kormann *et al* [31],  $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2.4$  et  $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8$ . La nature des espèces présentes en fonction du pH est la suivante :





$$\text{pH} > 10 \quad \text{TiO}^- \geq 20\% \quad (\text{I.22})$$

$$\text{pH} < 3 \quad \text{TiOH}_2^+ \geq 20\% \quad (\text{I.23})$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique des composés organiques ionisés est très affectée par le pH en raison des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de la surface du catalyseur.

Le pH a aussi une influence sur la taille des particules de  $\text{TiO}_2$  en suspension aqueuse. Aux alentours du PZC, la disparition de la charge de surface de l'oxyde de titane fait qu'il y ait beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules; ce qui favorise l'agrégation des particules de  $\text{TiO}_2$  et formation de leurs clusters [32]. Il en résulte une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, de larges clusters sédimentent plus facilement que de très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. En revanche, cette variation de la taille des particules peut être un avantage dans la mesure où elle permet une séparation aisée, par sédimentation ou filtration, du photocatalyseur de la solution traitée.

Herrmann *et al.* [33] ont indiqué qu'une élévation de pH au dessus de 10 provoque une augmentation du taux de réaction, due à une augmentation du taux de formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Cependant, l'adsorption de différentes molécules organiques sur la surface des photocatalyseurs dépend fortement du pH de la solution où il y aura des interactions d'attraction et de répulsion entre les groupements fonctionnelles des molécules et la surface de photocatalyseur [34, 35].

#### **I.4.1.4. Température**

Le système photocatalytique ne nécessite pas l'apport de chaleur, du fait qu'il s'agit d'un processus d'activation photonique. La majorité des photoréactions sont non sensibles aux petites variations de température. La diminution de la température favorise l'adsorption qui est un phénomène spontanément exothermique. Au contraire, quand la température augmente au dessus de  $80^\circ\text{C}$ , l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et  $80^\circ\text{C}$ , ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement [36]. L'absence de chauffage justifie justement l'intérêt du

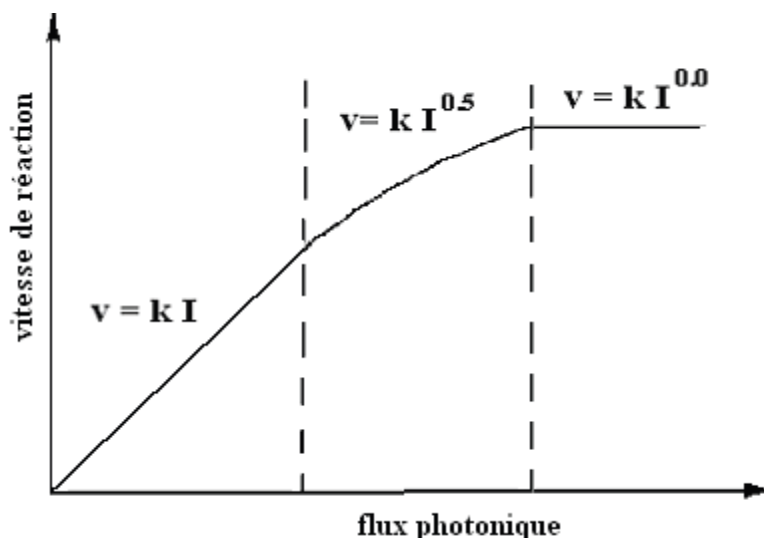
procédé de photocatalyse dans la purification des milieux aqueux en permettant l'économie d'énergie. Ce qui explique le faible coût de la photocatalyse par comparaison avec d'autres procédés [36]. Cette faible dépendance de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la température dans cet intervalle est reflétée par la faible énergie d'activation (5-20 kJ mol<sup>-1</sup>) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires [37].

#### **I.4.1.5. Longueur d'onde**

Les variations de la vitesse de la réaction photocatalytique en fonction de la longueur d'onde suivent la même allure que le spectre d'absorption du photocatalyseur, avec le seuil fixé par l'énergie de sa bande interdite, la phase cristalline et tout état de modifications de photocatalyseur. Pour le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 qui a un rapport cristallin d'anatase 70/30 ou 80/20, des photons d'une longueur à  $\lambda < 380$  nm sont suffisants pour l'activer [3]. La phase cristalline de rutile a une bande interdite de 3.02 eV, par rapport au TiO<sub>2</sub> anatase de 3.2 eV, peut être activée avec une longueur d'onde jusqu'à 400 nm [38]. Le spectre électromagnétique UV est classé en fonction de la longueur d'onde d'émission comme UV-A (315-400 nm), UV-B (280-315 nm) et UV-C (100-280 nm) [39]. Dans la plupart des études antérieures, la lumière UV-A fournit des photons d'énergie suffisante pour l'activation maximale des photocatalyseurs [40-42].

#### **I.4.1.6. Influence du flux lumineux**

Plusieurs auteurs [3, 43] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm<sup>2</sup>, la vitesse de réaction est proportionnelle au flux lumineux (I) (ordre 1) ( $v = k I$ ), puis varie en fonction de  $I^{0.5}$  ( $v = k I^{0.5}$ ), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ( $v = k I^{0.0}$ ) (Figure. I.6).



**Figure I.6.** Influence du flux photonique sur la cinétique de dégradation photocatalytique.

#### I.4.1.7. Accepteurs d'électrons

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

L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison électron/trou. Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène [44]. L'énergie minimale requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le  $H_2O_2$  elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles  $\bullet OH$  pour la dégradation photocatalytique. Cependant, il a été montré que l'effet de  $H_2O_2$  sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend de sa concentration et du système étudié.

#### I.4.1.8. Ions dans la solution

La présence des ions inorganiques est inévitable dans les stations de traitement des eaux usées ou industrielles. Afin d'appliquer le traitement photocatalytique dans ces stations, la compréhension des effets de ces ions est essentielle. Sykora *et al.* [45] ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante de la concentration en ion considéré. Plusieurs

travaux ont été rapportés sur les effets de différents anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  et  $\text{PO}_4^{3-}$ ) ou cations ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ ), sur la photominéralisation et la photodésinfection par le  $\text{TiO}_2$  [46-51]. D'après ces études, en général, les cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$  et  $\text{PO}_4^{3-}$  à certaine concentration inhibent les rendements des réactions photocatalytique. Tandis que, les cations  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$  n'ont pas d'influences ou moins inhibiteurs. Cela peut être s'expliqué par leur incapacité de réagir avec les radicaux hydroxyles comme ils sont à leurs états d'oxydation maximale. La présence de  $\text{Fe}^{2+}$  peut catalyser les réactions de Fenton et photo-Fenton. Cependant, Choi *et al.* [52] ont remarqué que le  $\text{Fe}^{2+}$  empêche la réaction photocatalytique par l'introduction d'un précipité de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  de couleur rouge brique sur la surface de  $\text{TiO}_2$ . Le  $\text{PO}_4^{3-}$  est fortement adsorbé sur la surface de  $\text{TiO}_2$  et inhibe sa photoactivité [53, 54]. Les anions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{HCO}_3^-$  liés au particules de  $\text{TiO}_2$  ou près de sa surface diminuent l'adsorption des polluants [33]. Ils peuvent aussi piéger les espèces réactives. Par exemple, les bicarbonates ( $\text{HCO}_3^-$ ) réagissent avec les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et forment des radicaux carbonates ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) moins actifs [55]. Globalement, plusieurs mécanismes des effets des ions inorganiques sur la photoactivité de  $\text{TiO}_2$  ont été proposés [56, 57]. Il s'agit notamment de l'empêchement de pénétration des irradiations UV (effet d'écran), adsorption compétitive à la surface des sites actifs, déposition et précipitation des cations métalliques sur la surface de photocatalyseur, piégeage des radicaux hydroxyles et des réactions directes avec le photocatalyseur.

#### **I.4.1.8. Turbidité**

La turbidité se réfère souvent à des particules insolubles, qui sont présentes dans les eaux [58]. La présence de ces matières particulaires insolubles est très préjudiciable au traitement photocatalytique car ils peuvent affecter la pénétration de la lumière UV par une forte diffusion et absorption des rayons [59]. Afin d'assurer une réaction photocatalytique rapide, la turbidité de l'eau doit être maintenue au dessous de 5 Unité de Turbidité Néphélométrique (UTN) [60, 61].

#### **I.4.2. Paramètres structuraux du photocatalyseur**

##### **I.4.2.1. Variété allotropique du catalyseur du $\text{TiO}_2$**

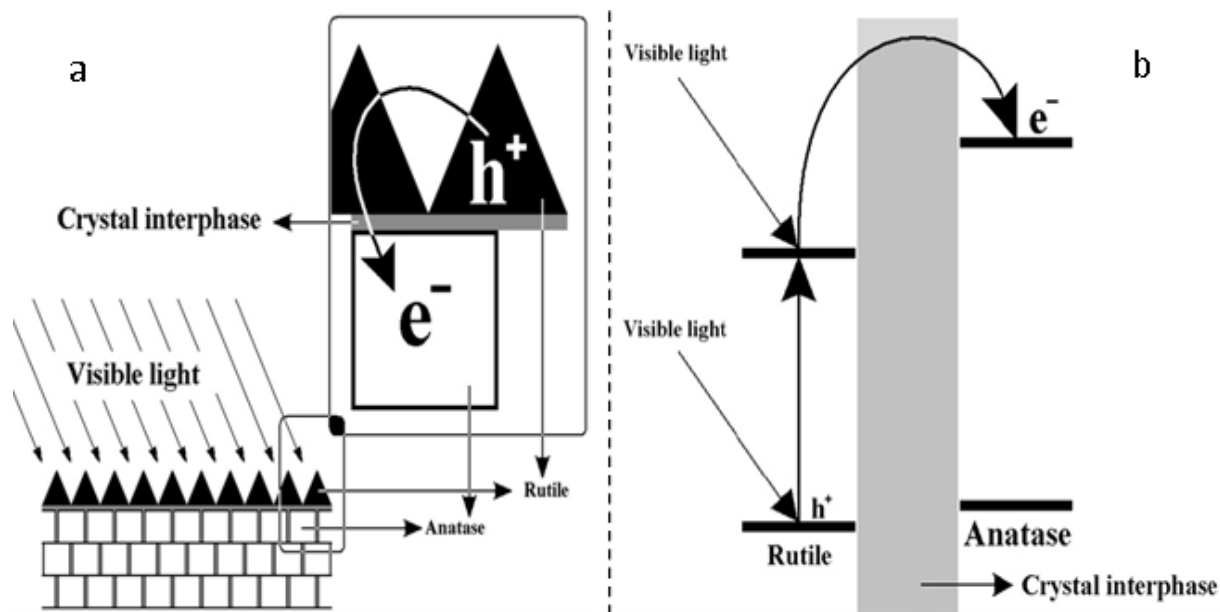
Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de la structure cristalline de  $\text{TiO}_2$  qui existe sous trois principales formes: anatase, rutil et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisé en photocatalyse. L'anatase est

considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. Cette différence d'activité photocatalytique entre les variétés de  $\text{TiO}_2$  est difficile à expliquer. Cependant, des travaux portant sur la comparaison de photoconductivité entre l'anatase ( $E_g = 3.20 \text{ eV}$ ) et le rutile ( $E_g = 3.02 \text{ eV}$ ), ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, photoélectrons et photo-trous, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [62, 63]. De ce fait, la vitesse de recombinaison électron/trou est significativement plus grande pour le rutile [62], ce qui limite la formation des radicaux hydroxyles, par la suite la diminution de la vitesse de photodégradation des polluants.

Certains auteurs ont par ailleurs suggéré que l'augmentation de l'activité photocatalytique de l'anatase par rapport au rutile est liée à son niveau de Fermi un peu plus élevé, à sa faible capacité d'adsorption de l'oxygène et à son degré d'hydroxylation important (nombre d'ions hydroxydes adsorbés sur la surface) [64, 65].

Cependant, les poudres de  $\text{TiO}_2$  constituées de mélange d'anatase et de rutile peuvent posséder une meilleure photoactivité que l'anatase pure [66-68]. Un exemple bien connu est le matériau  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 avec un rapport de phase anatase/rutile généralement d'environ 80% :20%. Ce phénomène a été étudié et bien qu'il soit encore sujet à discussion. Il a été estimé qu'il peut provenir du couplage ou de la formation d'hétérojonctions entre les deux types de particules semi-conducteurs anatase et rutile. Ce couplage intime entre les deux formes des particules permet également d'expliquer dans certains cas, l'activité de poudre P25 sous illumination visible. En effet, dans ce cas le rutile, du fait de sa bande de conduction plus faible que l'anatase peut absorber la lumière dans le début du visible (bleu) et servir ainsi de photosensibilisateur aux particules de structure anatase [69].

De plus, les positionnements respectifs et la différence énergétique entre les niveaux supérieurs des bandes de deux phases peut produire un transfert d'électrons de l'anatase vers le rutile (le niveau de bord de bande de conduction de l'anatase environ de 0.2 eV est élevé que celui de rutile) (Figure I.7.b). Ce phénomène de transfert d'électrons de la bande de conduction du rutile vers la bande de conduction de l'anatase limite la recombinaison des charges grâce à leur séparation spatiale [69, 70]. Wang Jun *et al.* [69] ont proposé un schéma (Figure I.7) qui reflète les interactions entre les deux phases sous lumière visible.



**Figure I.7.** Photoactivité et transfert d'électrons entre l'anatase et rutile [69].

#### I.4.2.2. Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

Outre la structure cristallographique de  $\text{TiO}_2$ , il existe d'autres facteurs majeurs dans la détermination de l'efficacité photocatalytique, la surface spécifique de poudre de  $\text{TiO}_2$  et la cristallinité. La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. L'activité photocatalytique augmente avec la diminution de la taille des particules [71], cela est expliqué par le fait que la diminution de la taille, augmente la surface spécifique et donc le nombre de sites actifs à la surface du semi-conducteur et vice-versa. Néanmoins, cette tendance n'est pas toujours admise, certains auteurs rapportent l'existence d'une taille idéale pour la dégradation de polluants organiques. Par exemple, Ismat *et al.* [72] ont étudié la photodégradation de 2-chlorophénol sous irradiation UV en utilisant le  $\text{TiO}_2$  anatase avec différentes tailles moyennes (12, 17 et 23 nm). Les auteurs ont trouvé une meilleure photoréactivité de l'anatase de taille 17 nm. Il s'agit en fait d'un compromis entre les réactions de surface et la recombinaison des paires électrons-trous.

**I.5. Généralités sur les photocatalyseurs supportés**

L'utilisation du TiO<sub>2</sub> en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du photocatalyseur de l'eau traitée et le recyclage du TiO<sub>2</sub> [3, 73]. La taille des particules de TiO<sub>2</sub> étant de l'ordre de 30 nm, le prix requis pour la séparation rend le procédé difficilement rentable à grande échelle. En effet, l'économie obtenue par l'énergie solaire (en principe gratuite) ne compense pas les surcoûts occasionnés par la filtration du catalyseur [74]. La décantation pourrait être une solution mais cela suppose l'utilisation d'énormes réservoirs pour le stockage de la suspension et une utilisation différée de l'eau traitée. Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié. Des travaux ont été réalisés entraînant d'une part l'utilisation de supports très variés [75-80] (les tubes ou les fibres de verres ou de carbone, les plaques de verres ou d'acier inoxydable ...) et d'autre part le développement des méthodes de dépôt du catalyseur [81-85]. Le bon support pour déposer le dioxyde de titane doit avoir les propriétés suivantes :

- Favoriser des liaisons physico-chimiques fortes avec les particules du catalyseur sans avoir d'effet négatif sur la réactivité ;
- Avoir une grande surface spécifique ;
- Avoir une bonne capacité à adsorber les composés organiques pour être dégradés
- Avoir une configuration physique favorisant la séparation solide/eau traitée ;
- Etre chimiquement inerte.

Concernant le dépôt, les deux conditions suivantes sont impératives :

- Il doit y avoir une bonne adhérence catalyseur/support ;
- Le processus de fixation du catalyseur ne doit pas perturber l'activité photocatalytique.

Deux grandes voies ont été explorées pour fixer le TiO<sub>2</sub> sur différents supports. La première consiste à fixer le catalyseur après l'avoir synthétisé. La seconde consiste à générer le catalyseur in-situ. Dans les paragraphes suivants, nous allons faire un rapide survol sur les deux voies de déposition.

### **I.5.1. Photocatalyseur fixé après synthèse**

Cette méthode de préparation de photocatalyseur supporté consiste à fixer le  $\text{TiO}_2$  (généralement commercial), dont les propriétés physico-chimiques sont parfaitement déterminées, directement sur le support.

Le schéma classique pour ce procédé peut être décrit comme suit:

- Mélange intime ou contact entre la suspension de  $\text{TiO}_2$  et le support ;
- Filtration, évaporation ou séparation solide-liquide ;
- Lavage et adhésion du catalyseur au support par chauffage ;
- Lavage du catalyseur supporté ;
- Séchage ;
- Calcination à la température appropriée.

L'utilisation de cette méthode de synthèse ne permet pas de connaître précisément les liaisons support/catalyseur. Des interactions électrostatiques sont probables [86], mais il est également possible que des liaisons chimiques faibles se créent. Une étude réalisée par Siffert et Metzger [87] concernant le dépôt de  $\text{TiO}_2$  sur fibre de coton a permis de mettre en évidence des forces attractives de Van der Waals qui forment des agrégats de photocatalyseur. Au contraire, avec des fibres plus petites que le coton, les forces électrostatiques sont prédominantes et les particules sont attachées individuellement.

Quelques modifications ont été étudiées comme, par exemple, l'utilisation de 2-isopropanol comme solvant de suspension pour la fixation de  $\text{TiO}_2$  [88]. La raison de l'utilisation de l'alcool est sa grande volatilité par rapport à l'eau lors de l'évaporation du solvant. Les auteurs obtiennent une bonne stabilité et une activité photocatalytique acceptable pour le catalyseur supporté.

### **I.5.2. Photocatalyseur généré in-situ**

La formation in-situ de  $\text{TiO}_2$  déposé sur une surface, est le résultat d'une série de combinaisons de transformations physiques et chimiques de précurseurs tels que les sels de titane (généralement des alcooxydes de titane) dans le solvant adéquat et/ou en modifiant le pH de la solution.

Le procédé général pour la formation de ces oxydes peut se résumer comme suit:



- Hydrolyse contrôlée du précurseur ;
- Condensation pour former des liaisons M-O-M où M est le métal central ;
- Polycondensation avec formation de particules colloïdales (submicromètre), par formation de liaisons multiples M-O-M. La taille des particules est contrôlée en fonction du pH et du rapport eau/alcoolate ;
- Gélification par formation de structures tridimensionnelles, avec liaisons et propriétés déterminées par la taille des particules et la dispersion du gel ;
- Déshydratation et densification par traitement thermique

Deux alternatives ont été proposées pour la première étape d'hydrolyse. La première consiste à former un polymère inorganique en ajoutant une faible quantité d'eau et d'alcool à la solution d'alcoolate. L'autre méthode consiste à hydrolyser directement dans l'eau le précurseur [88].

Pour déposer un film de TiO<sub>2</sub>, généralement le procédé sol-gel a été adopté en suivant le schéma décrit ci-dessus. Une variante [82, 83, 90] de cette méthode consiste à hydrolyser la solution alcoolique colloïdale par un mélange eau/alcool en milieu acide pour obtenir Ti(OH)<sub>4</sub>. Le support est immergé directement dans le sol. Le dioxyde de titane est alors fixé par gélification, évaporation et traitement thermique.

### **I.6. La photocatalyse solaire**

La génération artificielle des photons UV, pour la dégradation de polluants en milieu aqueux, est l'élément le plus coûteux en énergie, lors du fonctionnement d'unités de traitement photocatalytique. Le soleil peut être utilisé comme source gratuite d'énergie lumineuse.

La terre reçoit environ  $1.7 \times 10^{14}$  kW de rayonnement solaire. Les radiations extraterrestres [91] ont une intensité environ de 1367 Wm<sup>2</sup> et des longueurs d'onde entre 200 et 50000 nm, mais se réduisent entre 280 et 3000 nm, lorsqu'elles atteignent la surface de la terre en raison de l'absorption par les différents composants de l'atmosphère (principalement l'ozone, l'oxygène, le dioxyde de carbone, les aérosols, les flux et les nuages). Le rayonnement solaire qui atteint le sol sans être absorbé, ou disséminé est appelé faisceau de radiation direct; le rayonnement qui atteint le sol, mais qui a été dispersé avant est appelé le rayonnement diffus. La somme des deux est appelé le rayonnement global.

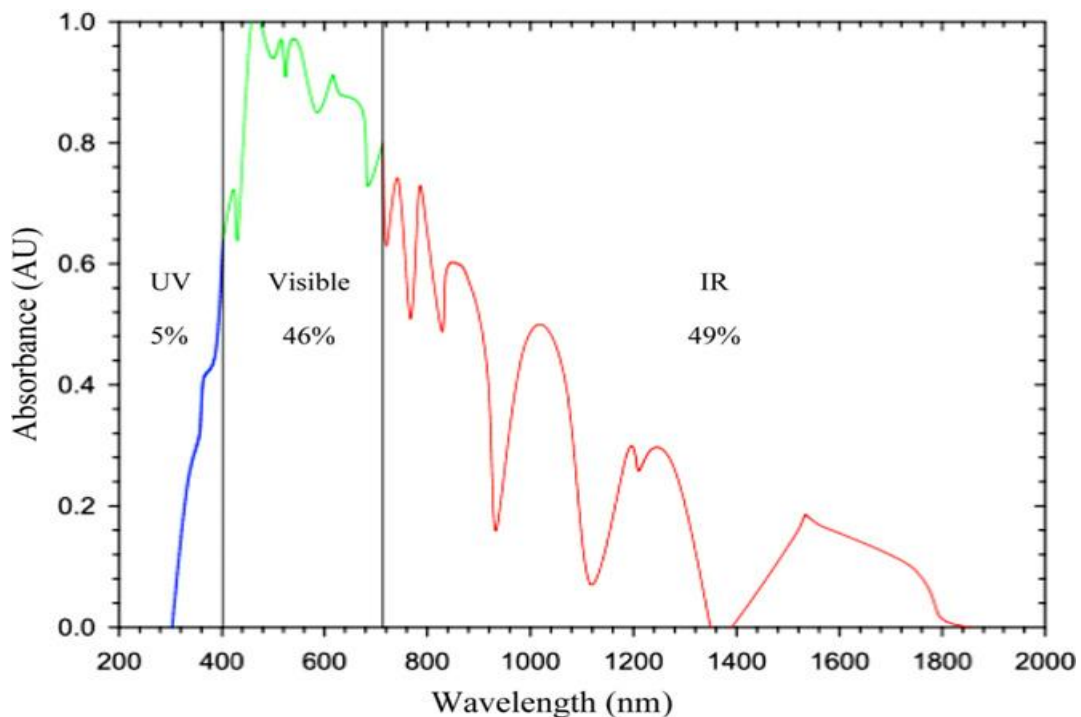
### I.6.1. Le spectre solaire

Le spectre solaire est la décomposition de la lumière solaire en longueurs d'onde ou couleurs. La lumière solaire est en effet composée de toutes sortes de rayonnements de couleurs différentes, caractérisées par leur gamme de longueur d'onde. Les photons, grains de lumière qui composent ce rayonnement électromagnétique, sont porteurs d'une énergie qui est reliée à leur longueur d'onde par la relation :

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{I.24})$$

Où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  la fréquence,  $c$  la vitesse de la lumière et  $\lambda$  la longueur d'onde.

La figure I.8 représente le spectre d'absorption de la quantité d'énergie solaire qui atteint la surface de la terre divisant en rayonnement ultraviolet (UV), visible, et rayonnement infrarouge (IR). On remarque que la lumière visible représente 46 %, tandis que les rayonnements ultraviolets représentent seulement environ de 5 % de spectre.



**Figure I.8.** Spectre d'énergie solaire [92].

La durée d'exposition d'un lieu au soleil (ensoleillement) est un paramètre important pour l'installation de plates formes solaires pour la photocatalyse. A cet effet, l'énergie solaire est considérée comme l'une des ressources naturelles les plus abondantes en Algérie.

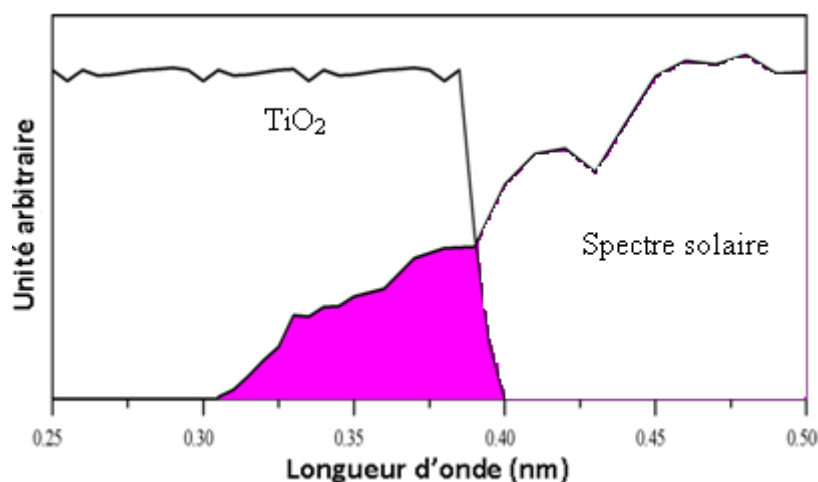
L'enseuillement sur la quasi-totalité du territoire national dépasse 2500 h par an et peut atteindre 3500 h dans le Sahara (Tableau I.1) [93].

**Tableau I.1.** Statistiques d'enseuillement par zone en Algérie [93].

| Région  | Côtier | Haut plateau | Sahara |
|---|--------|--------------|--------|
| Surface (%)   | 04     | 10           | 86     |
| Durée d'enseuillement moyenne (h/an)                | 2650   | 3000         | 3500   |
| Énergie moyenne reçue (kWh/m <sup>2</sup> , par an) | 1700   | 1900         | 2650   |

### I.6.2. L'absorption de l'énergie solaire par le TiO<sub>2</sub>

Le TiO<sub>2</sub> est un très bon catalyseur pour l'application en photocatalyse, cependant la largeur de sa bande interdite pour l'anatase (3.2 eV) exige une excitation par une longueur d'onde inférieure à 380 nm. Ce domaine représente une faible partie environ de 5 % du spectre solaire comme présenté dans la figure I.9. A cet effet, l'intensité des rayonnements solaire est un facteur déterminant pour assurer une bonne activation du TiO<sub>2</sub>. En effet, un flux lumineux entre 20-30 Wm<sup>-2</sup> dans le domaine 300-400 nm assure une suffisante activité de TiO<sub>2</sub> [43].



**Figure I.9.** Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO<sub>2</sub> [94].

**Références bibliographiques**

- [1] D. Robert, S. Malato, Solar photocatalysis: a clean process for water detoxification. *Sci. Total. Environ.*, 291 (2002) 85–97.
- [2] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33–177.
- [3] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53 (1999) 115–129.
- [4] A. Fujishima, X. Zhang, Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *C R Chim.*, 9 (2006) 750–760.
- [5] M. Nieto-Suárez, G. Palmisano, M. L. Ferrer, M. Concepción Gutiérrez, S. Yurdakal, V. Augugliaro, M. pagliaro, F. del Monte, Self-assembled titania- silica- sepiolite based nanocomposites for water decontamination. *J. Math. Chem.*, 19 (2009) 2070–2075.
- [6] S. Chatterjee, S. Sarkar, S.N. Bhattacharyya, Photodegradation of phenol by visible light in the presence of colloidal Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Photochem. Photobiol.*, A 81 (1994) 199-203.
- [7] S. Feng, J. Zhao, Z. Zhu, Kinetically restraining aggregation of ZnS nanocrystals and the effect on photocatalysis. *Mater. Sci. Eng.*, B 150 (2008) 116-120.
- [8] M. Qamar, M.A. Gondal, Z.H. Yamani, Synthesis of highly active nanocrystalline WO<sub>3</sub> and its application in laser-induced photocatalytic removal of a dye from water. *Catal. Commun.*, 10 (2009) 1980-1984.
- [9] S.P. Devipriya, S. Yesodharan, Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO. *J. Environ. Biol.*, 31(2010) 247-9.
- [10] B. Neppolian, S. Sakthivel, B. Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan, Degradation of textile dye by solar light using TiO<sub>2</sub> and ZnO photocatalysts. *J. Environ. Sci. Health.*, Part A 34 (1999) 1829-1838.
- [11] J.M. Herrmann, C. Guillard, M. Arguello, A. Agüera, A. Tejedor, L. Piedra, A. Fernández-Alba, Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl: Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods, *Catal. today*, 54 (1999) 353-367.

- [12] J.M. Herrmann, M.N. Mozzanega, P. Pichat, Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *J. Photochem.*, 22 (1983) 333-343.
- [13] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. (2000) USA.
- [14] D.A.H. Hanaor, C.C. Sorrell, Review of the anatase to rutile phase transformation. *J. Mater. Sci.*, 46 (2011) 855–874.
- [15] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, 53 (1999) 115-129.
- [16] C.M. Nan, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.*, 44 (2010) 2997-3027.
- [17] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Comninellis, Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment, *Water Res.*, 28 (1994) 887-893.
- [18] O. Legrini, E. Oliveros, A.M. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 671-698.
- [19] M.A. Henderson, A surface science perspective on TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Surf. Sci. Rep.*, 66 (2011) 185-297.
- [20] K. Rajeshwar, C.R. Chenthamarakshan, Y. Ming, W.J. Sun, *J. Electroanal. Chem.*, 538 (2002) 173-181.
- [21] T. Aarthi, G. Madras, Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. *Catal. Commun.*, 9 (2008) 630-634.
- [22] N. Wang, L.H. Zhu, K.J. Deng, Y.B. She, Y.M. Yu, H.Q. Tang, Visible light photocatalytic reduction of Cr(VI) on TiO<sub>2</sub> in situ modified with small molecular weight organic acid, *Appl. Catal. B*, 95 (2010) 400-407.
- [23] T. Tan, D. Beydoun, R. Amal, Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 159 (2003) 273–280.
- [24] J.M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.*, 34 (2005) 49-65.

- [25] C.N. Satterfield, Mass Transfer in Heterogeneous Catalysis. MIT Press, (1970) Cambridge 177-179.
- [26] D.F. Ollis, Contaminant degradation in water, Environ. Sci. Technol., 19 (1985) 480-484.
- [27] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elípe, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. Appl. Catal. B, 7 (1995) 49-63.
- [28] I. Arslan, I.A. Balcioglu, D.W. Bahnemann, Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO<sub>2</sub>-photocatalysts. Appl. Catal. B, 26 (2000) 193-206.
- [29] H. Tamura, N. Katayama, R. Furuichi, Modeling of ion-exchange reactions on metal oxides with frumkin isotherm (1). Environ. Sci. Technol., 30 (1996)1198-1204.
- [30] A. Fernandez- Nieves, C. Richter, F.J. de las Nieves, Point of zero charge estimation for a TiO<sub>2</sub>/water interface. Prog. Colloid Sci., 110 (1998) 21-24.
- [31] C. Kormann, D. Bahnemann, M. R. Hofmann, Photocatalysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. Environ. Sci. technol., 25 (1991) 494-500.
- [32] W. Xi, S. U. Geissen, Separation of TiO<sub>2</sub> from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration. Water Res., 35 (2001) 1256-1262.
- [33] J.M. Herrmann, C. Guillard, P. Pichat, Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. Catal. today, 17 (1993) 7-20.
- [34] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>, J. Photochem. Photobiol. A, 158 (2003) 27-36.
- [35] N. Norzita, S.K. Jamaludin, Effects of pH on ethanol photocatalytic oxidation using TiO<sub>2</sub> and zeolite 13x as catalyst. J. Technol., 43 (2005) 27-38.
- [36] D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air. Elsevier, (1993) Amsterdam.

- [37] D. Chen, A.K. Ray, Photocatalytic kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO<sub>2</sub>. *Appl. Catal. B*, 23 (1999) 143-157.
- [38] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review of fundamentals, progress and problems. *J. Photochem. Photobiol. C*, 9 (2008) 1-12.
- [39] A.G. Rincon, C. Pulgarin, Use of coaxial photocatalytic reactor (CAPHORE) in the TiO<sub>2</sub> photo-assisted treatment of mixed *E. coli* and *Bacillus sp.* and bacterial community present in wastewater. *Catal. Today*, 101 (2005) 331-344.
- [40] D.S. Bhatkhane, S.P. Kamble, S.B. Sawant, V.G. Pangarkar, Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chem. Eng. J.*, 102 (2004) 283-290.
- [41] S.S. Chin, K. Chiang, A.G. Fane, The stability of polymeric membranes in TiO<sub>2</sub> photocatalysis process. *J. Memb. Sci.*, 275 (2006) 202-211.
- [42] I.J. Ochuma, R.P. Fishwick, J. Wood, J.M. Winterbottom, Optimization of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent down flow contactor photocatalytic reactor. *Appl. Catal. B*, 73 (2007) 259-268.
- [43] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, 25 (1991) 1522-1529.
- [44] I. Baudin, J. M. Laine, D. D. Dionysiou, M. T. Suidan, Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *Appl. Catal. B*, 26 (2000) 153-171.
- [45] P. Fernandezs-Ibanez, C. Sichel, M.I. Polo-Lopez, M. de Cara-Garcia, J.C. Tello, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors. *Catal. Today*, 144 (2009) 62-68.
- [46] A.G. Rincon, C. Pulgarin, Effect of pH, inorganic ions, organic matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on *E. coli* K12 photocatalytic inactivation by TiO<sub>2</sub>-implications in solar water disinfection. *Appl. Catal. B*, 51 (2004) 283-302.

- [47] M.H. Habibi, A. Hassanzadeh, S. Mahdavi, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of three textile azo dyes in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J. Photochem. Photobiol. A*, 172 (2005) 89-96.
- [48] A. Ozkan, M.H. Ozkan, R. Gurkan, M. Akcay, M. Sokmen, Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO<sub>2</sub> or Ag-TiO<sub>2</sub> particles in the absence and presence of UV irradiation: the effects of some inorganic anions on the photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. A*, 163 (2004) 29-35.
- [49] C.C. Wong, W. Chu, The direct photolysis and photocatalytic degradation of alachlor at different TiO<sub>2</sub> and UV sources. *Chemosphere*, 50 (2003) 981-987.
- [50] A. Riga, K. Soutsas, K. Ntampegliotis, V. Karayannis, G. Papapolymerou, Effect of system parameters and of inorganic salts on the decolorization and degradation of Procion H-exl dyes. Comparison of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, Fenton, UV/ Fenton, TiO<sub>2</sub>/UV and TiO<sub>2</sub>/UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> processes. *Desalination*, 211 (2007) 72-86.
- [51] C. Guillard, H. Lachheb, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, J.M. Herrmann, Influence of chemical structure of dyes, of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by TiO<sub>2</sub> comparison of the efficiency of powder and supported TiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A*, 158 (2003) 27-36.
- [52] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffman, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics. *J. Phys. Chem.*, 98,( 1994) 13669-13679.
- [53] M. Abdullah, G.K.C. Low, R.W. Matthews, Effects of common inorganic anions on rates of photocatalytic oxidation of organic carbon over illuminated titanium dioxide. *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 6820-6825.
- [54] M. Kerzhentsev C. Guillard, J.M. Herrmann, P. Pichat, Photocatalytic pollutant removal in water at room temperature: case study of the total degradation of the insecticide fenitrothion (phosphorothioic acid O, O-dimethyl- O-(3-methyl-4-nitro-phenyl) ester). *Catal. Today*, 27 (1996) 215-220.
- [55] M. Bekbölet, I. Balcioglu, Photocatalytic degradation kinetics of humic acid in aqueous TiO<sub>2</sub> dispersions: The influence of hydrogen peroxide and bicarbonate ion. *Water Sci. Technol.*, 34 (1996) 73-80.



- [56] R. Burns, J.C. Crittenden, D.W. Hand, L.L. Sutter, S.R. Salman, Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis. *J. Environ. Eng.*, 125 (1999) 77-85.
- [57] L. Rizzo, J. Koch, V. Belgiorno, M.A. Anderson, Removal of methylene blue in a photocatalytic reactor using polymethylmethacrylate supported TiO<sub>2</sub> nanofilm. *Desalination*, 211 (2007) 1-9.
- [58] Jr.W. Viessman, M.J. Hammer, *Water Supply and Pollution Control*. sixth ed. Addison Wesley Longman Inc, (1998) California USA.
- [59] M.L. Chin, A.R. Mohamed, S. Bhatia, Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere*, 57 (2004) 547-554.
- [60] S. Gelover, L.A. Gomez, K. Reyes, M.T. Leal, A practical demonstration of water disinfection using TiO<sub>2</sub> films and sunlight. *Water Res.*, 40 (2006) 3274-3280.
- [61] P. Fernandezs-Ibanez, C. Sichel, M.I. Polo-Lopez, M. de Cara-Garcia, J.C. Tello, Photocatalytic disinfection of natural well water contaminated by *Fusarium solani* using TiO<sub>2</sub> slurry in solar CPC photo-reactors. *Catal. Today*, 144 (2009) 62-68.
- [62] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders. *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 8222-8226.
- [63] Y. Ku, R.M. Leu, K.C. Lee, Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water. Res.*, 30 (1996) 2569-2578.
- [64] R. I. Bickley, T. Gonzalez-Carreno, J. S. Lees, L. Palmisano, R. J. D. Tilley, A structural investigation of titanium dioxide Photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 92 (1991) 178-190.
- [65] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide. *Surf. Sci. Rep.*, 48 (2003) 53-229.
- [66] R.R. Bacsa, J. Kiwi, Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *Appl. Catal. B*, 16 (1998) 19-29.
- [67] A.G. Rincón, C. Pulgarin, Photocatalytical inactivation of *E. coli*: effect of (continuous-intermittent) light intensity and of (suspended-fixed) TiO<sub>2</sub> concentration, *Appl. Catal. B*, 44 (2003) 263-284.

- [68] D. S. Muggli, L. Ding, Photocatalytic performance of sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> during oxidation of organics. *Appl. Catal. B*, 32 (2001) 181-194.
- [69] W. Jun, Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO<sub>2</sub> powder. *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 335-343.
- [70] T.E. Agustina, H.M. Ang, V.K. Vareek, A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment. *J. Photochem. Photobiol. C*, 6 (2005) 264-273.
- [71] Z. Zhang, C.C. Wang, R. Zakaria, J.Y. Ying, Role of particle size in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-based photocatalysts. *J. Phys. Chem. B*, 102 (1998) 10871-10878.
- [72] S.I. Shah, C.P. Huang, J. G. Chen, D. Doren, M. Barteau, Semiconductor Metal Oxide Nanoparticles for Visible Light Photocatalysis. NSF Nanoscale Science and Engineering Grantees Conference NSF NIRT Grant No. 0210284 (2003).
- [73] O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Prog. Solid State Chem.*, 32 (2004) 33-177.
- [74] R. Matthews, Photocatalysis in water purification: possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*. Elsevier Science Publishers, (1993).
- [75] B. Herbig, P. Lobmann, TiO<sub>2</sub> Photocatalysts deposited on fiber substrates by liquid phase deposition. *J. Photochem. Photobiol. A*, 163 (2004) 359-365.
- [76] S.C. Jung, B.H. Kim, S.J. Kim, N. Imaishi, Y.I. Cho, Characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalyst films deposited by CVD method and its photocatalytic activity. *Chem. Vap. Deposition*, 11 (2005) 137-141.
- [77] C.S. Kim, I.M. Kwon, B.K. Moon, J.H. Jeong, B.C. Choi, J.H. Kim, H. Choi, S.S. Yi, D.H. Yoo, K.S. Hong, J.H. Park, H.S. Lee, Synthesis and particle size effect on the phase transformation of nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Mater. Sci. Eng. C*, 27 (2007) 343-1346.
- [78] D. Robert, A. Piscopo, O. Heintz, J.V. Weber, Photocatalytic detoxification with TiO<sub>2</sub> supported on glass fibre by using artificial and natural light. *Catal. Today*, 54 (1999) 291-296.

- [79] C. Sarantopoulos, A.N. Gleizes, F. Maury, Chemical vapor infiltration of photocatalytically active TiO<sub>2</sub> thin films on glass microfibers. *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 9354-9358.
- [80] C. Sarantopoulos, E. Puzenat, C. Guillard, J.M. Herrmann, A. N. Gleizes, F. Maury. Microfibrous TiO<sub>2</sub> supported photocatalysts prepared by metal-organic chemical vapor infiltration for indoor air and waste water purification. *Appl. Catal. B*, 91 (2009) 225-233.
- [81] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jiménez, A. Justo, A.R. González-Elipé, J.M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou, Preparation and characterization of TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification. *Appl. Catal. B*, 7 (1995) 49-63.
- [82] L.L.P. Lim, R.J. Lynch, S.I. In, Comparison of simple and economical photocatalyst immobilization procedures. *Appl. Catal. A*, 365 (2009) 214-221.
- [83] A.Y. Shan, T.I.M. Ghazi, S.A. Rashid, Immobilization of titanium dioxide onto supporting materials in heterogeneous photocatalysis: a review. *Appl. Catal. A*, 389 (2010) 1-8.
- [84] Z. Ding, X. Hu, P.L. Yue, G.Q. Lu, P.F. Greenfield, Synthesis of anatase TiO<sub>2</sub> supported on porous solids by chemical vapor deposition. *Catal. Today*, 68 (2001) 173-182.
- [85] W. Zhang, S. Zhu, Y. Li, F. Wang, Photocatalytic property of TiO<sub>2</sub> films deposited by pulsed DC magnetron sputtering. *J. Mater. Sci. Technol.*, 20 (2004) 31-34.
- [86] D. M. Blake, Bibliography of work on the heterogeneous photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air. National Technical Information Service, (2001) USA.
- [87] B. Siffert, M. Metzger, Study of the interaction of titanium dioxide with cellulose fibers in an aqueous medium. *Colloids Surf. A*, 53 (1991) 79-99.
- [88] A. Haarstrick, O. M. Kut, E. Heinzle, TiO<sub>2</sub>-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor. *Environ. Sci. Technol.*, 30 (1996) 817-824.
- [89] Y. Xu, W. Zheng, W. Liu, Enhanced photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> dispersing effect of SiO<sub>2</sub>. *J. Photochem. Photobiol. A*, 122 (1999) 57-60.

- [90] L.R. Páez, J. Matousek, Properties of sole-gel TiO<sub>2</sub> layers on glass substrate. *Ceram. Silik.*, 48 (2004) 66-71.
- [91] C. FRÖHLICH, Solar Radiation and its variation in time. *Solar Physics.*, 74 (1981) 209-215.
- [92] Z. Sen, *Solar Energy Fundamentals and Modeling Techniques*. Springer Verlag, (2008) London.
- [93] Y. Himri, A.S. Malik, A.B. Stambouli, S. Himri, B. Draoui, Review and use of the Algerian renewable energy for sustainable development. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 13 (2009) 1584-1591.
- [94] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147 (2009) 1-59.

## **II. Les minéraux argileux et les argiles pontées**

### **II.1. Généralités**

Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qu'en résulte et dont les caractéristiques sont présentées ci-après, mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales, dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

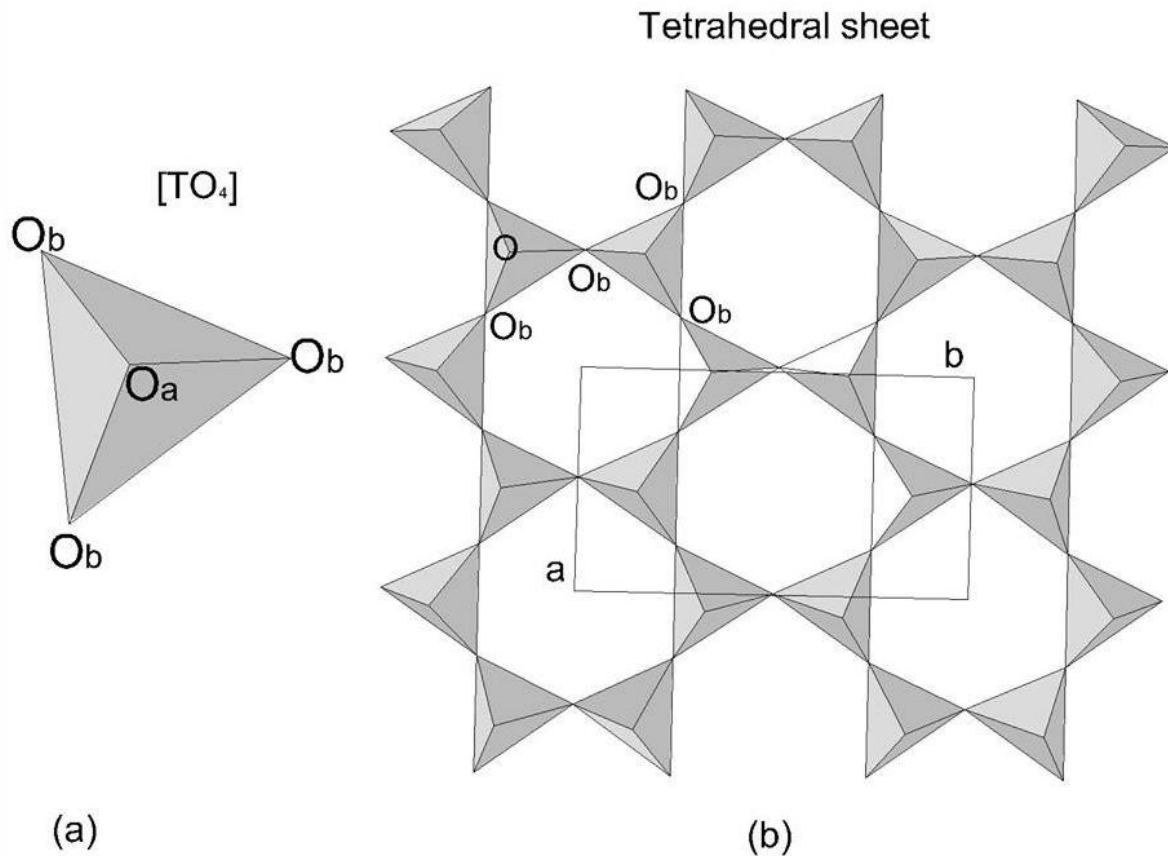
En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur 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.

### **II.2. Caractéristiques des minéraux argileux**

#### **II.2.1. Structures cristallines**

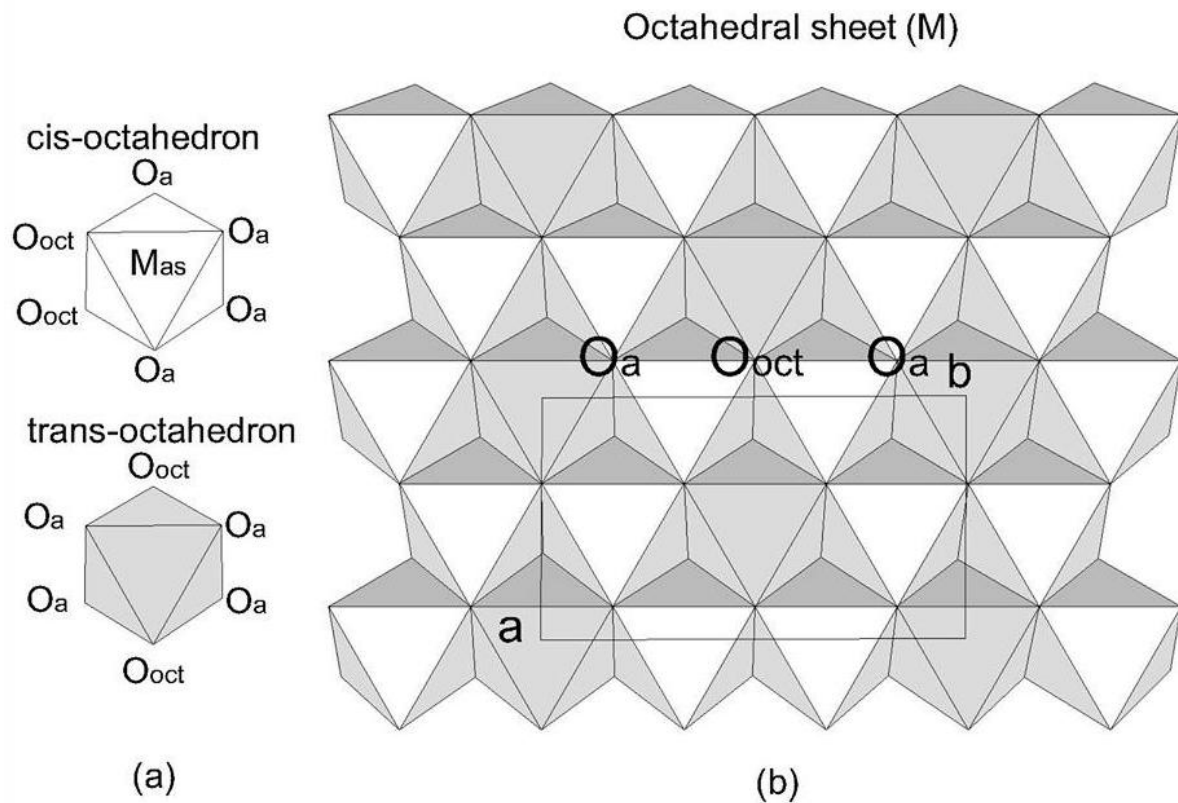
Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème "phullon" issu du grec signifiant: qui a l'aspect de feuille). Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches:

- Une couche tétraédrique dont chaque tétraèdre  $\text{TO}_4$  est composée d'un atome central T coordonné à quatre atomes d'oxygène (trois dans le plan appelés basal ( $\text{O}_b$ ) et un au sommet appelé apical) (Figure II.1.a) [1]. Chaque groupement  $\text{TO}_4$  est lié aux tétraèdres voisins en partageant trois angles (les atomes d'oxygène  $\text{O}_b$ ) pour former le long des directions cristallographiques (a, b) une figure hexagonale bidimensionnelle infinie. L'association de six tétraèdres engendre une lacune hexagonale (Figure II.1.b) [1]. L'épaisseur de la couche tétraédrique est considérée être environ  $3.4 \text{ \AA}$  [1].



**Figure II.1.** (a) tétraèdre  $[TO_4]$ ; (b) couche tétraédrique.  $O_a$  et  $O_b$  réfèrent respectivement les atomes oxygène apical et basal. a et b réfèrent les paramètres des unités-cellules [1].

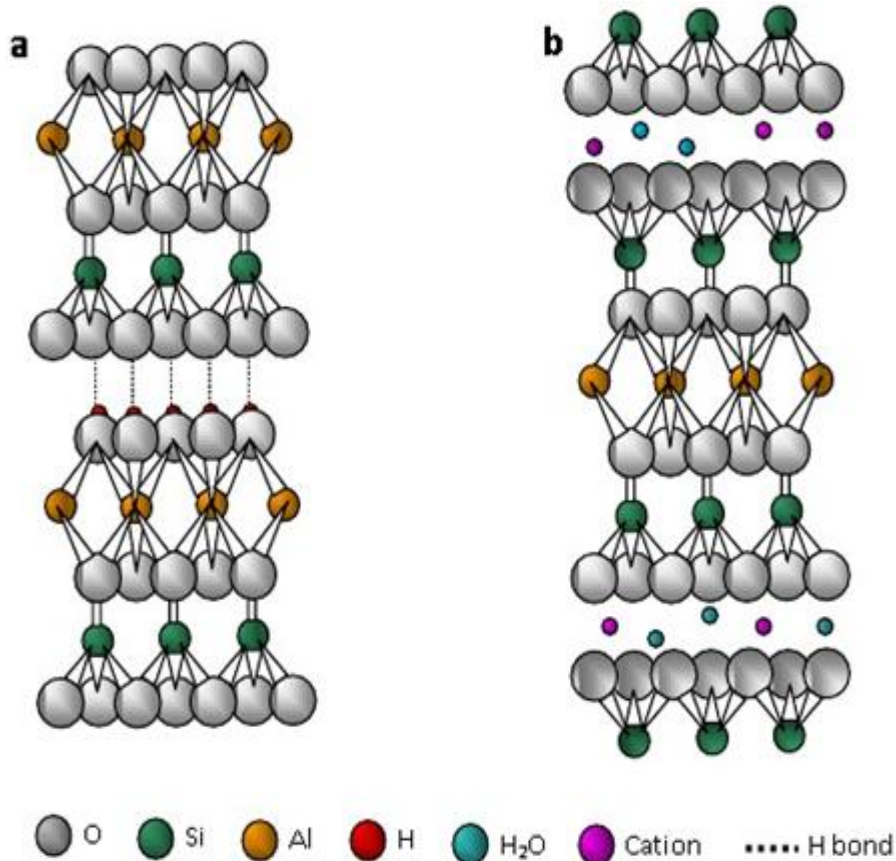
- Une couche octaédrique dont chaque octaèdre est constituée au centre d'un cation M entouré de six ligands (O, OH). Les octaèdres sont connectés entre eux en partageant des côtés pour former dans le plan (a, b) une couche de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale (Figure II.2.a) [1]. La couche octaédrique est moins épaisse que la couche tétraédrique. Les cations communs susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres sont:  $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$  et  $Fe^{3+}$ . Les cations octaédriques sont souvent  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , mais d'autres cations, tels que  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  sont aussi identifiés. Les octaèdres révèlent deux types différents de topologies selon la position du ligand OH: dans l'orientation cis, les ligands OH sont contigus tandis qu'ils sont opposés dans la conformation trans (Figure II.2.b).



**Figure II.2.** (a) Orientation de  $O_{oct}$  (OH, F, Cl) dans cis-octaèdre et trans-octaèdre; (b) localisation de cis- et trans-sites dans la couche octaédrique.  $O_a$  et  $O_b$  réfèrent respectivement les atomes d'oxygène apical et basal.  $a$  et  $b$  réfèrent les paramètres des unités-cellules [1].

Selon le mode d'association des couches structurales, on distingue les minéraux de type 1 :1 (T-O) et 2 :1 (T-O-T). Les minéraux de type 1 :1 sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, dont les sites sont occupés par du silicium, accolée à une couche octaédrique dont les sites sont occupés par de l'aluminium (Figure II.3.a). Les minéraux de type 2/1 sont constitués de deux couches tétraédriques contenant du silicium encadrant une couche octaédrique contenant de l'aluminium (Figure II.3.b).

Le feuillet est la répétition horizontale de mailles dans les directions X et Y. L'association des feuillets définit la particule dont l'allure, dépendante de la nature du minéral argileux, peut se présenter sous la forme de lattes, de fibres ou de plaquettes (Figure II.4) [3].



**Figure II.3.** Modèle présente les types des minéraux, a: Type 1:1 (cas de Kaolinite), b : Type 2:1 (cas de Montmorillonite) [2].

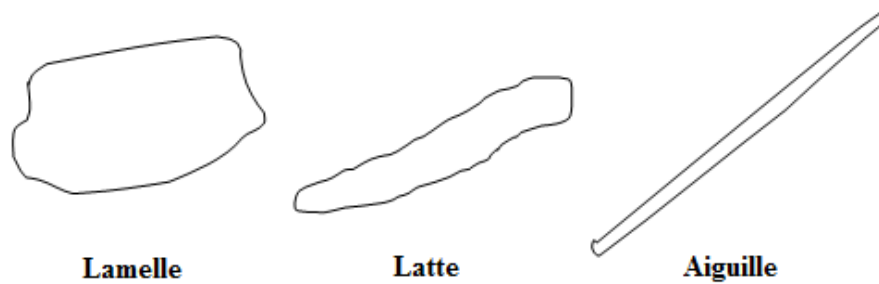
L'espace inter-feuillets, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par H<sub>2</sub>O ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux.

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et est notée  $d_{001}$ . La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg (II.1):

$$\lambda = 2d_{001} \sin(\theta) \quad (\text{II.1})$$

Avec  $\theta$ : angle de diffraction;  $\lambda$ : longueur d'onde du faisceau des rayons X.



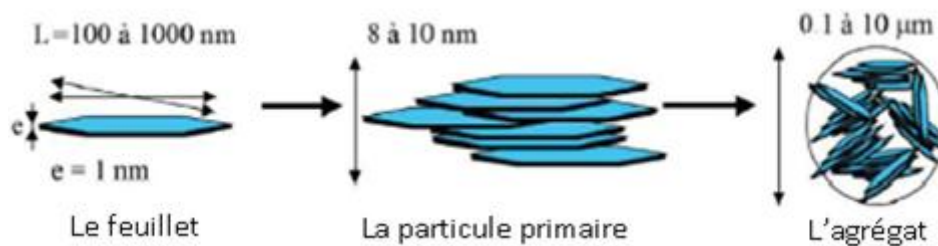


**Figure II.4.** Allures typiques des particules de minéraux argileux [2].

## II.2.2. Organisation texturale des phyllosilicates

### II.2.2.1. Organisation multi-échelle de la phase solide

En plus du feuillet, la phase solide du minéral argileux peut-être décrite, à une échelle plus élevée, à partir de deux autres unités structurales et de l'arrangement mutuel de ces unités : la particule et l'agrégat (Figure II.5) [4].



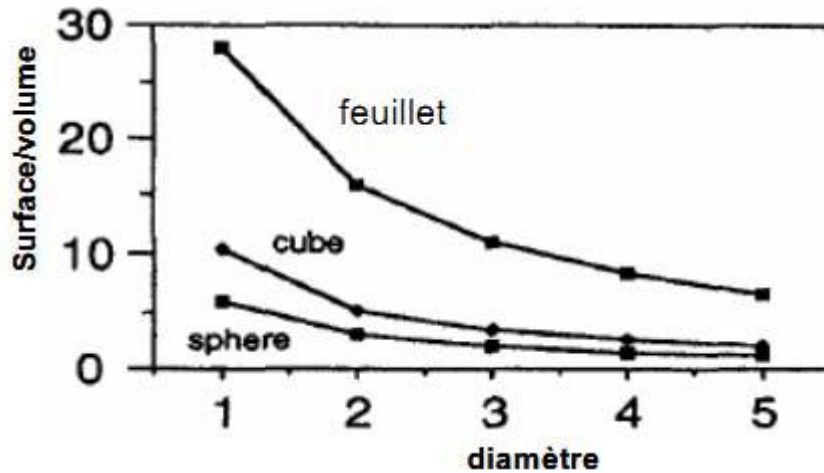
**Figure II.5.** Structure multi-échelle d'une smectite (exemple de la montmorillonite) [3].

La particule primaire est constituée de cinq à dix feuillets identiques empilés et parallèles à leurs plans de base, maintenus par les forces électrostatiques attractives entre les ions interfoliaires et les feuillets [5]. Elle fait généralement 8 à 10 nanomètres d'épaisseur. La taille des particules est à peu près constante. Par ailleurs, l'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0,1 à 10 microns [6].

### II.2.2.2. Surface spécifique

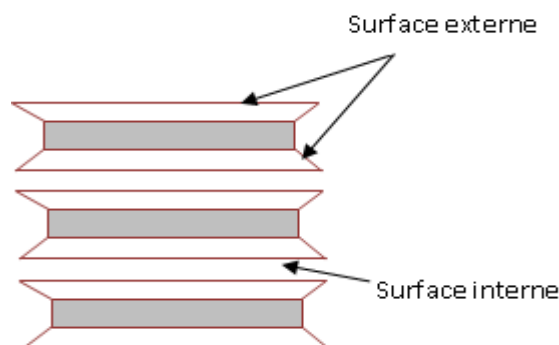
La fine taille des minéraux argileux leur confère une surface importante par rapport au volume des particules (Figure II.6) [3]. La surface relative augmente avec la diminution du diamètre. La surface des minéraux argileux est supérieure à celles de minéraux de même taille mais de forme différente.

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface interne et externe. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses, et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire (Figure II.7) [7].



**Figure II.6.** Variation du rapport surface/volume en fonction du diamètre des particules [3].

Les méthodes les plus couramment utilisées, pour la détermination de la surface spécifique d'une argile, reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse d'argile jusqu'à saturation. La surface spécifique d'un phyllosilicate peut alors être déterminée via la détermination de la quantité de réactif introduit. Néanmoins, la détermination de la surface spécifique réclame l'utilisation d'un réactif capable de développer des interactions spécifiques avec la surface du minéral étudié afin de recouvrir toute sa surface et en particulier, ses surfaces internes. Le bleu de méthylène est un colorant organique cationique fréquemment utilisé pour la détermination de la surface spécifique des argiles. Les interactions électrostatiques entre les électrons  $\pi$  des cycles aromatiques et le feuillet du minéral argileux chargé négativement lui permettent de recouvrir parfaitement la surface [8].



**Figure II.7.** Surface des particules argileuses (Smectite), interne et externe [7].

La surface spécifique est donnée par le point où toutes les molécules du bleu de méthylène sont adsorbées et forment une couche monomoléculaire à la surface des feuillets. Le calcul de la surface spécifique est ensuite réalisé par correspondance entre la quantité adsorbée et la surface d'une molécule du bleu de méthylène [9].

L'éthylène glycol (HO-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-OH) est également souvent utilisé, l'interaction de cette molécule avec les feuillets du minéral argileux passe par l'établissement de liaisons hydrogène entre la molécule sonde et les atomes d'oxygène de surface [10].

Par ailleurs, la méthode la plus utilisée traditionnellement pour la mesure de la surface spécifique est la méthode Brunnauer, Emmett et Teller (BET). Elle est basée sur l'adsorption d'un gaz à sa température de liquéfaction. Pratiquement, l'azote et le krypton sont les gaz les plus couramment utilisés car aucune interaction spécifique n'intervient dans leur mécanisme d'adsorption, ils ne diffèrent dans leur utilisation que par les tailles des pores qu'ils sont susceptibles de déceler.

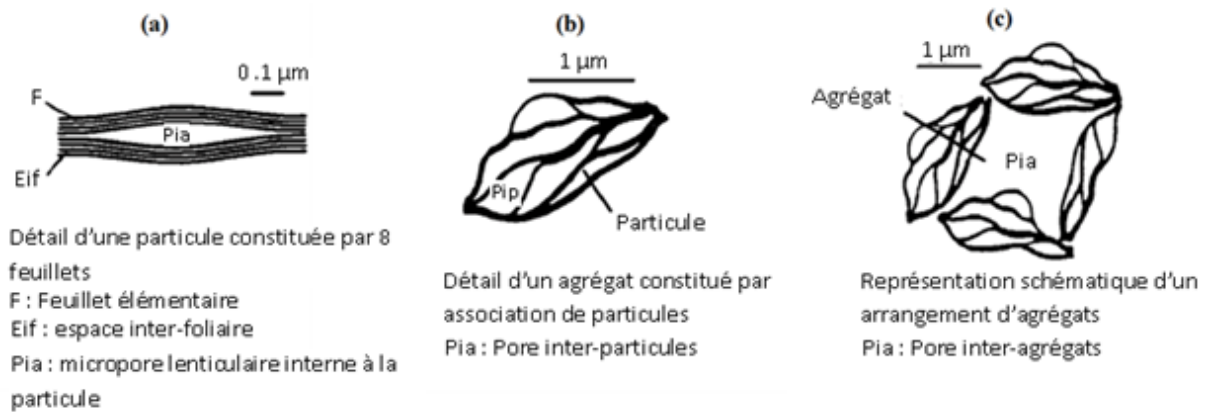
Cette méthode conduit à des valeurs de surface spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont représentatives que de la surface externe des phyllosilicates [10] comme l'illustre le tableau II.1 [7]. Il est important de noter à cet égard que c'est la famille des smectites qui développe une surface spécifique la plus élevée par comparaison aux autres classes de minéraux argileux.

**Tableau II.1.** Comparaison de la surface spécifique des smectites par rapport à celles d'autres familles argileuses [7].

| Argile      | Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g) |         |        |
|-------------|--|---------|--------|
|             | Interne                                | Externe | Totale |
| Smectite    | 750                                    | 50      | 800    |
| Vermiculite | 750                                    | < 1     | 750    |
| Chlorite    | 0                                      | 15      | 15     |
| Kaolinite   | 0                                      | 15      | 15     |
| Illite      | 5                                      | 25      | 30     |

### II.2.2.3. Organisation des espaces poreux

La granulométrie du matériau argileux et le type d'association des feuillets, des particules et des agrégats aboutit à l'apparition de différents types d'espaces poreux (Figure II.8) [11]. On distingue alors trois types de porosité :



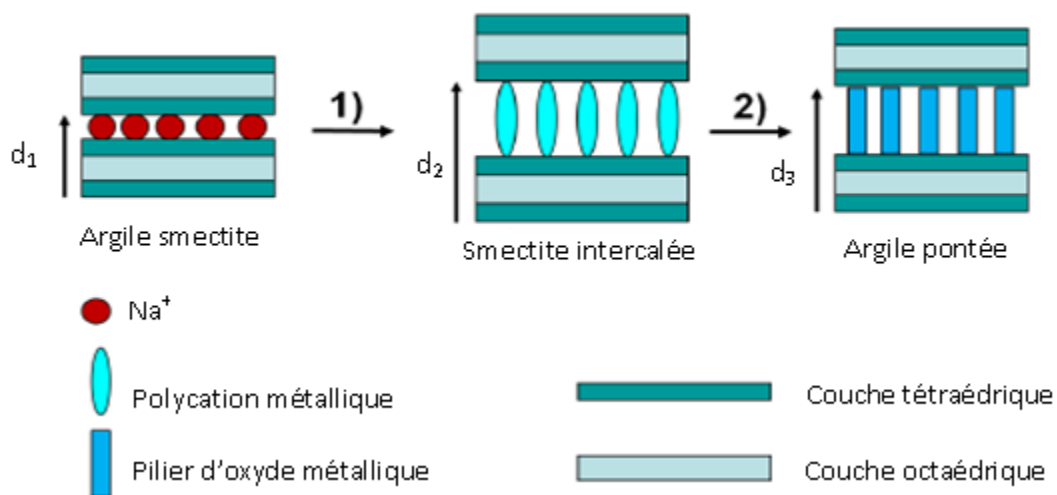
**Figure II.8.** Les différents types d'espaces poreux [11].

- La porosité intra-particulaire correspond au vide créé suite à une variation dans un empilement non cohérent des feuillets formant une particule primaire (Figure II.8.a). Cette porosité est due à l'empilement turbostratique des feuillets des argiles gonflantes.
- La porosité inter-particulaire correspond au vide entre les particules primaires formant un agrégat. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace inter-foliaire pour les argiles fortement compactées [12]. Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm [13] (Figure II.8.b).
- La porosité inter-agrégats est analogue à la porosité inter-particulaire : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégats est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres (Figure II.8.c).

### II.3. Les argiles pontées dans la photocatalyse hétérogène

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (argiles pontées) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (*pillaring* en anglais) [14, 15]. Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite (étape 2) à température élevée (300-500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxyde métallique [16] (Figure III.9). La distance basale interlamellaire  $d_{001}$  de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques ( $d_2$ ) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ ( $d_1$ ). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques ( $d_3$ ) suite à la déhydroxylation et la

déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendrant par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [17]. Le développement de ce nouveau type de matériaux permet de plus de doter les minéraux argileux de nouvelles fonctionnalités susceptibles d'ouvrir des voies d'applications innovantes, originales et intéressantes. A cet égard, plusieurs travaux [18-22] ont montré la possibilité d'introduire des piliers d'oxyde de titane au sein des espaces interfoliaires des argiles engendrant le plus grand espacement stable observé et d'utiliser le matériau dérivé dans le domaine de la photocatalyse hétérogène. Plusieurs argiles ont été utilisées pour synthétiser ce type de photocatalyseurs tels que sépiolite [23], la bentonite [24], la kaolinite [25], la zéolite [26] et la montmorillonite [27]. Ces matériaux généralement présentent une large surface spécifique et une structure appropriée pour fixer les polycations de titane.



**Figure II.9.** Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles,  $d_1 < d_3 < d_2$ . Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal. Etape 2 : calcination.

La préparation d'argiles à piliers d'oxyde de titane a été réalisée pour la première fois par Sterte [28] et Yamanaka *et al* [29], où le composite a été préparé par l'échange ionique entre les charges positives de titane hydraté et les cations chargés entre les couches de l'argile. Néanmoins, dans certains cas, la taille des pores de ces argiles pontées a été trouvée trop faible pour la diffusion des molécules organiques grandes à travers les pores pour accéder aux sites actifs, ce qui conduit à un effet défavorable sur la réaction photocatalytique. Yang *et al* [30] ont développé un nouveau composite d'argile à piliers de  $\text{TiO}_2$  par une réaction directe

de  $\text{TiOSO}_4$  avec différent type d'argiles dans des conditions hydrothermiques, suivi par le lavage avec l'eau pure et l'éthanol avant la calcination. Ils ont indiqué que, le lavage avec l'éthanol facilite la formation des morphologies mésoporeuses ce qui conduit à l'augmentation de la surface spécifique et le volume de pores, résultant une activité photocatalytique de 2 à 6 fois plus importante. Manova *et al* [31] ont introduit une nouvelle technique de préparation des argiles pontées à base de l'oxyde de titane nanostructuré par hydrolyse contrôlée et polycondensation d'isopropoxyde de titane (IV) en présence d'argiles organiques préparées à partir de différentes argiles de silicates traités par bromure de cétyltriméthylammonium. Cette technique offre des composites avec une grande surface spécifique et une excellente activité photocatalytique.

Jianjun Liu *et al.* [32] ont préparé un photocatalyseur à base de  $\text{TiO}_2$ -montmorillonite par réaction solvothermale où l'hexaméthylènetétramine comme agent de précipitation et de trichlorure de titane comme précurseur avec de l'eau et l'éthanol comme solvant. L'incorporation de  $\text{TiO}_2$  résulte une morphologie mésoporeuse avec une surface spécifique élevée. L'effet du rapport de  $\text{TiCl}_3$ -montmorillonite durant la préparation des composites a été étudié dans le domaine 0 à 0.4. Les résultats ont montré que l'activité photocatalytique pour dégrader le bleu de méthylène n'a pas augmenté avec l'augmentation de la teneur de  $\text{TiO}_2$ . Cependant, elle a changé avec le volume de pore de chaque composite où elle est plus importante lorsque le volume de pore augmente. Cela indique l'importance de volume de pore et de la surface spécifique qui facilitent l'accès des molécules organiques aux sites actifs.

Boualem Damardji *et al.* [33, 34] ont synthétisé deux photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$ -montmorillonite par deux type de calcination tels que chauffage par micro-ondes et chauffage conventionnel (four). Cette étude comparative a montré que la calcination de matériau par micro-ondes développe l'espacement basal et la surface spécifique par rapport à la calcination conventionnelle. La capacité d'adsorption de Solophenyl rouge 3BL est  $185 \text{ mg.g}^{-1}$  de  $\text{TiO}_2$ -montmorillonite calciné par micro-ondes (pendant 10 min à 700 W), tandis qu'elle est de 1.4 et 3 fois plus faible avec le  $\text{TiO}_2$ -montmorillonite calciné conventionnellement (à 673 K) et Degussa  $\text{TiO}_2$  P25 respectivement. De plus, le  $\text{TiO}_2$ -montmorillonite calciné par micro-ondes a montré une activité photocatalytique supérieure que celle avec le  $\text{TiO}_2$ -montmorillonite calciné conventionnellement.

Afin d'interpréter les différentes propriétés physico-chimiques des photocatalyseurs synthétisés à base de  $\text{TiO}_2$ -matériau poreux, un sommaire des techniques d'analyse les plus souvent utilisées et leur application est donné dans le tableau II.2.

**Tableau II.2.** Techniques de caractérisation physico-chimiques des argiles pontées à base de  $\text{TiO}_2$ .

| Techniques  | Application   | Références   |
|---|---|--------------|
| spectroscopiques                                    |   |              |
| Microscopie électronique à balayage (MEB)           | Morphologie de sa surface, microstructure   | [30, 35, 36] |
| Microscopie électronique à transmission (MET)       | Morphologie de sa surface, cristallinité  | [30, 35, 36] |
| Spectroscopie UV-Vis à réflectance diffuse          | Caractérisation les propriétés d'absorption optique   | [35, 37]     |
| Diffraction des rayons X (DRX)                      | Structure cristallographique  | [35, 37-39]  |
| Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)             | composition élémentaire, formule empirique, état chimique et état électronique des éléments | [40]         |
| Spectromètre X à dispersion en énergie (EDS ou SDX) | Analyse élémentaire et caractérisation chimique   | [36]         |
| Analyse thermogravimétrique (ATG)                   | Détermination de la perte du poids de matériau en fonction de changement de la température  | [35]         |
| Adsorption/désorption d'azote (BET)                 | Surface spécifique et la distribution de taille de pore                                     | [30, 35, 39] |
| Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)          | Caractérisation/identification des groupements fonctionnels et les oxydes                   | [36]         |

**Références bibliographiques**

- [1] M.F. Brigatti, E. Galau, B.K.G. Theng, G. Lagaly, Chapter 2: Structures and mineralogy of clay minerals. in Handbook of Clay Science. Ed Elsevier, (2006) 19-86.
- [2] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. Chem. Eng. J., 148 (2009) 354-364.
- [3] B. Velde, Chapter 2: Composition and Mineralogy of Clay Minerals, in "Origin and Mineralogy of Clays, Clays and Environment. Ed Springer, (1995), 8-41.
- [4] L. Lepluard, "Nanocomposites epoxyde/amine/montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux". Thèse de doctorat de l'INSA de Lyon, (2002).
- [5] A. Mathieu-Sicaud, J. Mering, I. Perrin-Bonnet, Etude au microscope électronique de la montmorillonite et de l'hectorite saturées par différents cations. Bull. Soc. Miner. Crist., 74 (1951) 439-455.
- [6] J. Mering, On the hydration of montmorillonite. Trans. Fraday. Soc., (1946), 42B, 205-219.
- [7] E. Eslinger, D. Peaver, Clay minerals for petroleum geologist and engineers. Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, Tulsa, (1988) USA.
- [8] G. Kahr, F.T. Madsen., Determination of the cation exchange capacity and the surface area of bentonite, illite and kaolinite by methylene blue adsorption. Appl. Clay. Sci., 9 (1995) 327-336.
- [9] P.T. Hang, G.W. Brindley, Methylene blue adsorption by clay minerals. Clay. Clay Miner., 18 (1970) 203-212.
- [10] B. Gherardi, Organisation multi-échelle et stabilité colloïdale de suspensions d'argiles organophiles en milieu organique. Thèse de doctorat de l'université d'Orléans (1998).
- [11] O. Touret, C.H. Pons, D. Tessier, Y. Tardy, Etude de la répartition de l'eau dans des argiles saturées  $Mg^{2+}$  aux fortes teneurs en eau. Clay Miner., 25 (1990) 217-233.



- [12] R. Pusch. Mineral-water interactions and their influence on the physical behaviour of highly compacted Na bentonite. *Can. Geotech. J.*, 19 (1982) 381-387.
- [13] O. Touret, Structure des argiles hydratées. Thermodynamique de la déshydratation et de la compaction des smectites. Thèse de doctorat de l'université de Strasbourg, (1988).
- [14] F. Bergaya, A. Aouad, T. Mandalia, Pillared Clays and Clay Minerals., in *Handbook of Clay Science*, Ed Elsevier, (2006) 393- 422.
- [15] E.M. Farfan-Torres and P. Grange, Pillared clays: preparation and characterization of zirconium pillared montmorillonite. *Catal. Today*, 15 (1992) 515–526.
- [16] F. Figueras, Pillared Clay as Catalysts. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 30 (1988) 457-499.
- [17] F. Bergaya, Matériaux argileux; structure, propriétés et applications. Ed. A. Decarreau, Société Française de Minéralogie et de Cristallographie, (1990) 511-537.
- [18] L.K. Boudali, A. Ghorbel, D. Tichit, B. Chiche, R. Dutartre, F. Figueras, Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites, *Microporous mater.*, 2 (1994) 525-535.
- [19] Z. Ding, H. Zhu, G.Q. LU, P.F. Greenfield, Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods. *J. Colloid Interface Sci.*, 209 (1999) 193-199.
- [20] J.L. Valverde, A. de Lucas, P. Sanchez, F. Dorado, A. Romero, Cation exchanged and impregnated Ti-pillared clays for selective catalytic reduction of NO<sub>x</sub> by propylene. *Appl. Catal. B*, 43 (2003) 43-56.
- [21] K. Shimizu, H. Murayama, A. Nagai, A. Shimada, T. Hatamachi, T. Kodama, Y. Kitayama, Degradation of hydrophobic organic pollutants by titania pillared fluorine mica as a substrate specific photocatalyst. *Appl. Catal. B*, 55 (2005) 141-148.
- [22] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat et H. Khalaf, The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst. *Am. J. Appl. Sci.*, 2 (2005) 1136-1140.
- [23] Z.M. Xie, Z. Chen, , Y.Z. Dai, Preparation of TiO<sub>2</sub>/sepiolite photocatalyst and its application to printing and dyeing wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.*, 32 (2009) 123-127.

- [24] Z. Sun, Y. Chen, Q. Ke, Y. Yang, J. Yuan, Photocatalytic degradation of a cationic azo dye by TiO<sub>2</sub>/bentonite-nanocomposite. *J. Photochem. Photobiol. A*, 149 (2002) 169-174.
- [25] M.N. Chong, V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Synthesis and characterisation of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst. *Microporous Mesoporous Mater.*, 117 (2009) 233-242.
- [26] M. Mahalakshmi, S. Vishnu Priya, Banumathi Arabindoo, M. Palanichamy, V. Murugesan. Photocatalytic degradation of aqueous propoxur solution using TiO<sub>2</sub> and H $\beta$  zeolite-supported TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 161 (2009) 336–343.
- [27] Y. Kameshima, Y. Tamura, A. Nakajima, K. Okada, Preparation and properties of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite composites. *Appl. Clay Sci.*, 45 (2009) 20-23.
- [28] J. Sterte, Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 34 (1986) 658-664.
- [29] S. Yamanaka, T. Nishihara, M. Hattori, Y. Suzuki, Preparation and properties of titania pillared clay. *Mater. Chem. Phys.*, 17 (1987) 87-101.
- [30] X. Yang, X. Ke, D. Yang, J. Liu, C. Guo, R. Frost, H. Su, H. Zhu, Effect of ethanol washing of titania clay mineral composites on photocatalysis for phenol decomposition. *Appl. Clay Sci.*, 49 (2010) 44-50.
- [31] E. Manova, P. Arandaa, M. A. Martín-Luengoa, S. Letaïef, E. Ruiz-Hitzky, New titania-clay nanostructured porous materials. *Microporous Mesoporous Mater.*, 1231 (2010) 252-260.
- [32] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite and photocatalytic activity. *Appl. Clay Sci.*, 43 (2009) 156-159.
- [33] B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part I. Microwave calcination, characterisation, and adsorption of a textile azo dye. *Appl. Clay Sci.*, 44 (2009) 201–205.
- [34] B. Damardji, H. Khalaf, L. Duclaux, B. David, Preparation of TiO<sub>2</sub>-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II Photocatalytic degradation of a textile azo dye. *Appl. Clay Sci.*, 45 (2009) 98–104

- [35] V. Vimonses, M.N. Chong, B. Jin, Evaluation of the physical properties and photodegradation ability of titania nanocrystalline impregnated onto modified kaolin. *Microporous Mesoporous Mater.*, 132 (2010) 201-209.
- [36] X. Meng, Z. Qian, H. Wang, X. Gao, S. Zhang, M. Yang, Sol-gel immobilization of  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  on hydrophobic clay and its removal of methyl orange from water. *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 46 (2008) 195-200.
- [37] D. Papoulis, S. Komarneni, A. Nikolopoulou, P. Tsolis-Katagas, D. Panagiotaras, H.G. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, Palygorskite and Halloysite- $\text{TiO}_2$  nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity. *Appl. Clay Sci.*, 50 (2010) 118-124.
- [38] M.N. Chong, V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C. Chow, C. Saint, Synthesis and characterization of novel titania impregnated kaolinite nano-photocatalyst, *Microporous Mesoporous Mater.*, 117 (2009) 233-242.
- [39] R. Kun, K. Mogyorósi, I. Dékány, Synthesis and structural and photocatalytic properties of  $\text{TiO}_2$ /montmorillonite nanocomposites. *Appl. Clay Sci.*, 32 (2006) 99-110.
- [40] H. Tada, H. Honda, Photocatalytic activity of  $\text{TiO}_2$  film coated on internal lightguide. *J. Electrochem. Soc.*, 142 (1995) 3438- 3443.

### III. Comportement du fer et propriétés photochimiques

#### III.1. Cycle du fer dans l'eau et l'eau atmosphérique

Le fer est employé intensivement dans le traitement des eaux et plus particulièrement des eaux usées. Il est utilisé à la fois comme un coagulant ou un catalyseur redox pour le traitement des eaux depuis plusieurs années.

Le fer peut exister en solution très majoritairement sous forme de fer ferreux et fer ferrique. Dans les eaux suffisamment oxygénées, le fer(III) est la forme la plus stable. La faculté du fer(II) et de fer(III) de s'oxyder et de se réduire de manière cyclique est un phénomène essentiel pour la chimie et la biologie du comportement aquatique. Dans le cycle du fer dans l'eau schématisé dans la figure III.1, des réactions d'oxydoréduction se déroulent avec les différentes espèces dans l'eau. Les hydroxydes du fer(III), possédant une grande surface de contact peuvent permettre d'adsorber des composés organiques et inorganiques lesquels sont susceptibles d'être oxydés sous excitation lumineuse. D'autre part, la photoréduction des complexes aqueux de Fe(III) peut produire des espèces réactives comme les radicaux hydroxyles. Ces derniers participent également à l'oxydation de la matière organique. De plus, nombreuses espèces se réduisent durant ce cycle.

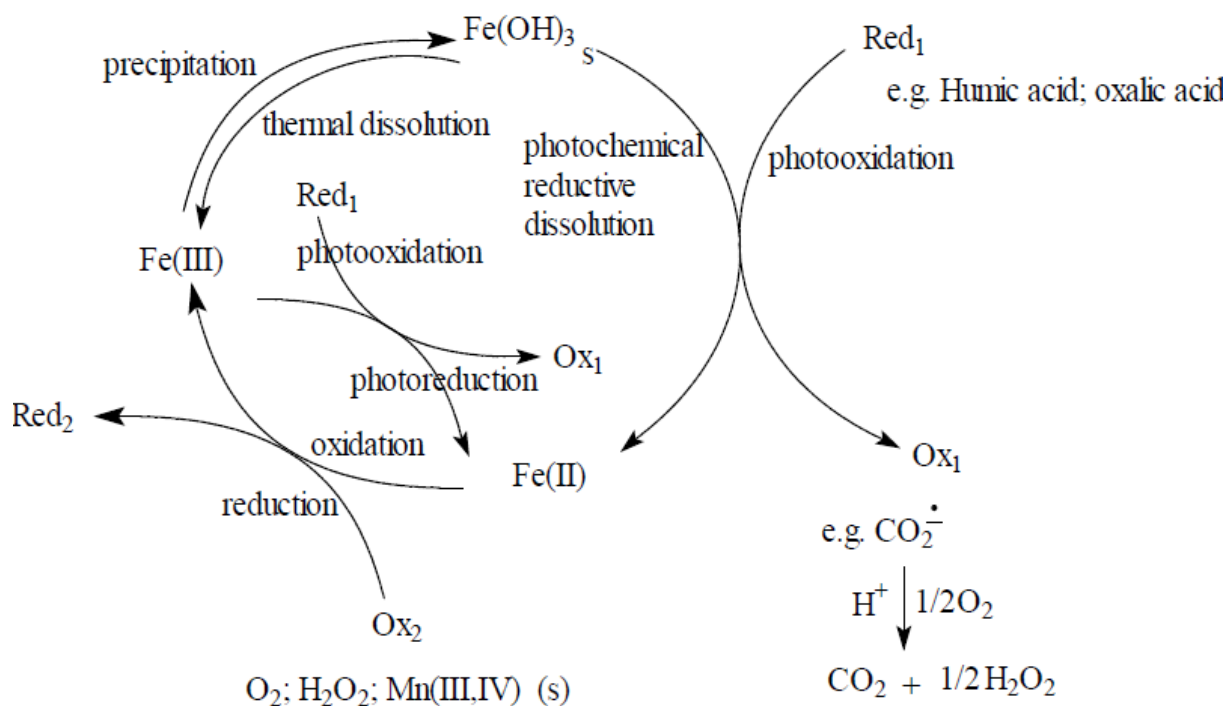


Figure III.1. Cycle du fer dans l'eau proposé par Sulzberger *et al.* [1].

Le fer peut être complexé par différents types de ligands comme carboxylates [2], phénolates [3, 4], anions inorganiques tels que les ions chlorures [5], et il peut aussi être engagé dans des réactions d'oxydoréduction avec d'autres éléments tels que le chrome [6], ou le cuivre [7].

La forte implication de ce cation métallique dans l'eau atmosphérique a été mise en évidence par Behra et Sigg (7) (Figure III. 2). L'oxydation du soufre S(IV) par l'oxygène, est catalysée par les particules d'hydroxyde de fer(III). Par ailleurs le fer(III) intervient de façon significative dans les équilibres biogéochimiques du soufre, du carbone et de l'azote. Dans les milieux biologiques, cet élément est souvent sous la forme de complexes et de chélates.

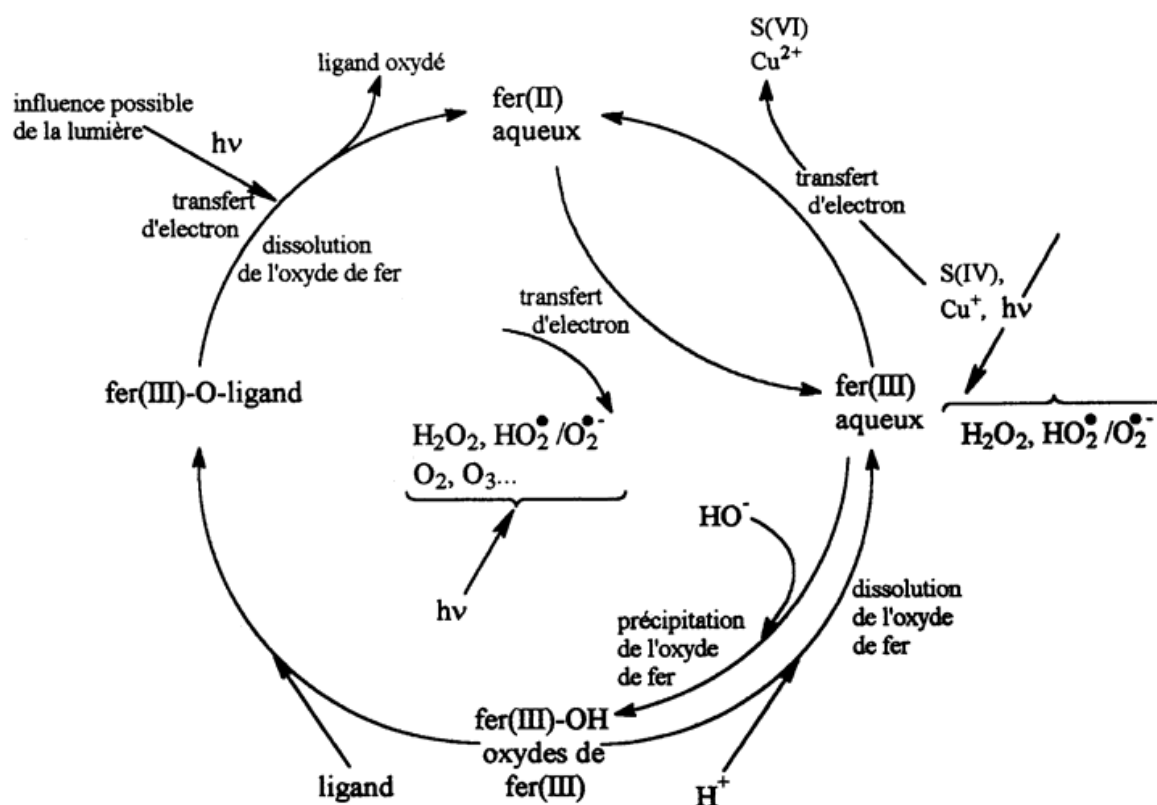
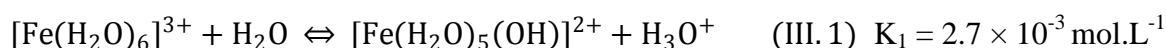
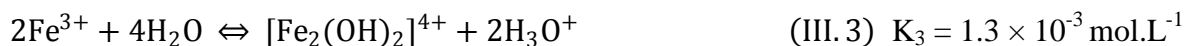
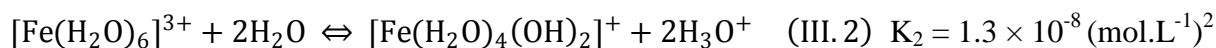


Figure III.2. Cycle du fer dans l'eau atmosphérique selon Behra et Sigg [7].

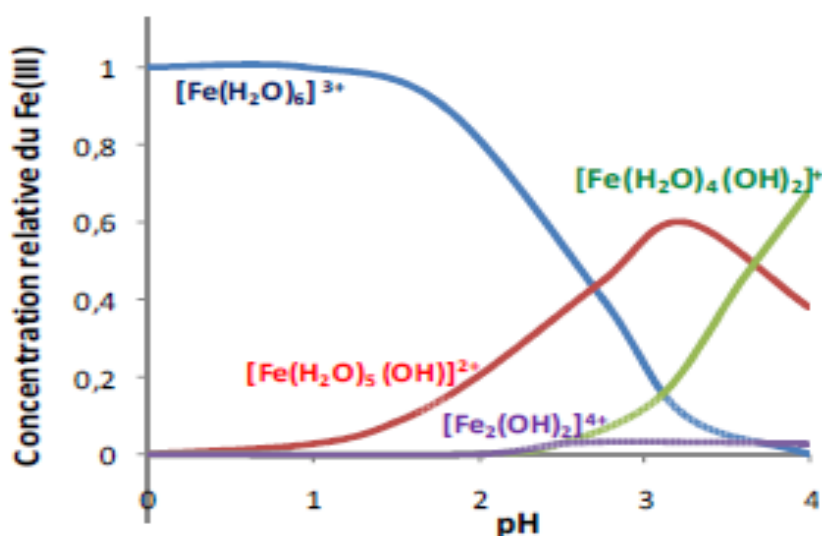
### III.2. Spéciation du Fe(III) en solution aqueuse

La spéciation du Fe(III) en solution aqueuse est comme celle du Fe(II) très dépendante du pH. A pH acide,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  représente l'espèce prédominante mais lorsque le pH augmente, il y a hydrolyse (Eqs. III.1- III.3) [8-10].





Les constantes de réaction d'hydrolyse  $K_1$ ,  $K_2$  et  $K_3$  écrites ci-dessus ont été déterminées en solution aqueuse de force ionique  $0.03 \text{ mol L}^{-1}$  à la température de  $25^\circ\text{C}$  par Faust *et al.* [11]. La figure III.3 représente la fraction molaire relative des espèces ferriques dans l'eau en fonction du pH, pour une concentration totale de Fe(III) de  $1 \text{ mM}$  [12].



**Figure III.3.** Spéciation du Fe(III) en solution.  $[\text{Fe(III)}]_{\text{totale}}: 1 \text{ mM}$ , température:  $25^\circ\text{C}$  [12].

Pour des pH compris entre 2 et 2.5, les complexes  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  et  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  coexistent en proportions égales et leurs concentrations relatives atteignent un maximum à pH : 3. A partir de cette valeur, des colloïdes commencent à se former. La précipitation commence avec la formation des dimères qui polymérisent et continue en raison de la très faible solubilité des hydroxydes ferriques amorphes ( $K_s = 10^{-37}$ ) [13]. Les précipités produits sont de couleur rouge-brun. La température et la concentration totale en Fe(III) sont évidemment des facteurs qui influencent la précipitation.

Les différences structurales des espèces monomères de fer(III) en solution aqueuse impliquent que leurs spectres d'absorption UV-visible sont différents (Figure III.4). Le spectre d'absorption d'une solution de fer dépend donc de la présence et de la proportion de chaque espèce en solution. Il va évoluer en même temps que les équilibres s'instaurent.

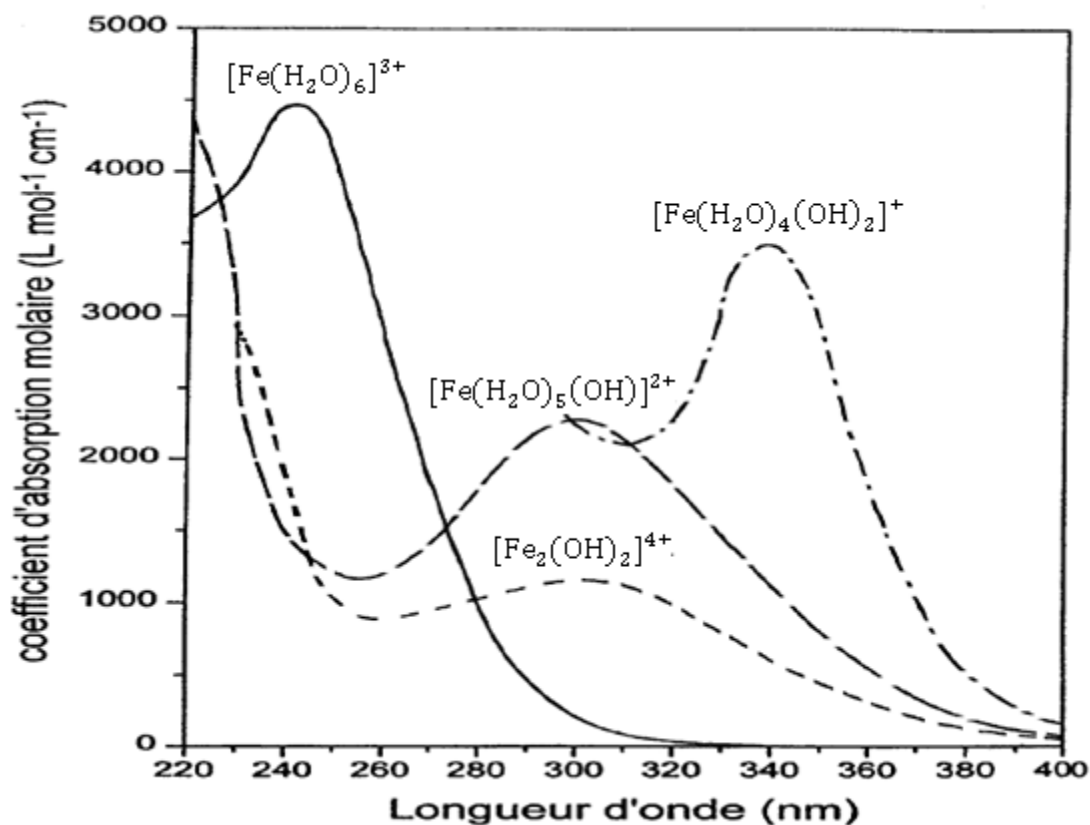
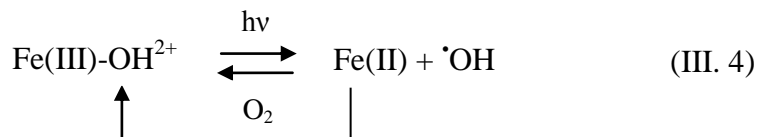


Figure III.4. Spectres d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de fer(III) [14].

### III. 3. Comportement des complexes aqueux du fer(III) sous excitation lumineuse

En 1949, Evans et Uri [15] ont été les premiers à montrer l'activité photochimique des sels ferriques. Ils ont mis en évidence dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ , la photopolymérisation de l'acrylonitrile et du méthacrylate de méthyle.

En 1953, Bates et Uri [16] ont montré l'activité des ions ferriques sous la lumière UV. En effet, l'irradiation des ions ferriques conduit à l'oxydation des composés organiques en solution. L'agent responsable de cette réaction est supposé être le radical hydroxyle formé à travers la photodissociation de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (réaction III. 4).



Dans les vingt dernières années, le comportement photochimique des différents complexes aqueux du fer(III) a fait l'objet de nombreuses études. Différents auteurs se sont attachés à déterminer l'efficacité de cette réaction en évaluant les rendements quantiques de formation du fer(II) et des radicaux hydroxyles. D'autre part, ils ont également prouvé que l'efficacité

de formation des radicaux hydroxyles dépend des espèces de fer(III) présentes en solution aqueuse, de la longueur d'onde d'irradiation et du pH.

Différents auteurs ont irradié des solutions de fer(III) de concentrations variantes entre  $10^{-6}$  et  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> en présence de capteur de radicaux  $\cdot\text{OH}$ , qui permettent de déterminer le rendement quantique de formation du radical  $\cdot\text{OH}$ . Par exemple Langford et Carey [5] ont utilisé l'alcool terbutylique comme capteur de radicaux  $\cdot\text{OH}$  pour suivre la photoformation de  $\cdot\text{OH}$  à partir de la photolyse directe de  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  et  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ . Benkelberg et Warneck [17] ont utilisé le 2-propanol au lieu de l'alcool terbutylique comme capteur de radicaux  $\cdot\text{OH}$  qui donne par la suite l'acétone.

De nombreuses études sur la dégradation photoinduite par des complexes aqueux de fer(III), de composés organiques n'absorbent pas ou peu la lumière solaire ( $\lambda_{\text{abs}} \geq 300$  nm) ont été développés.

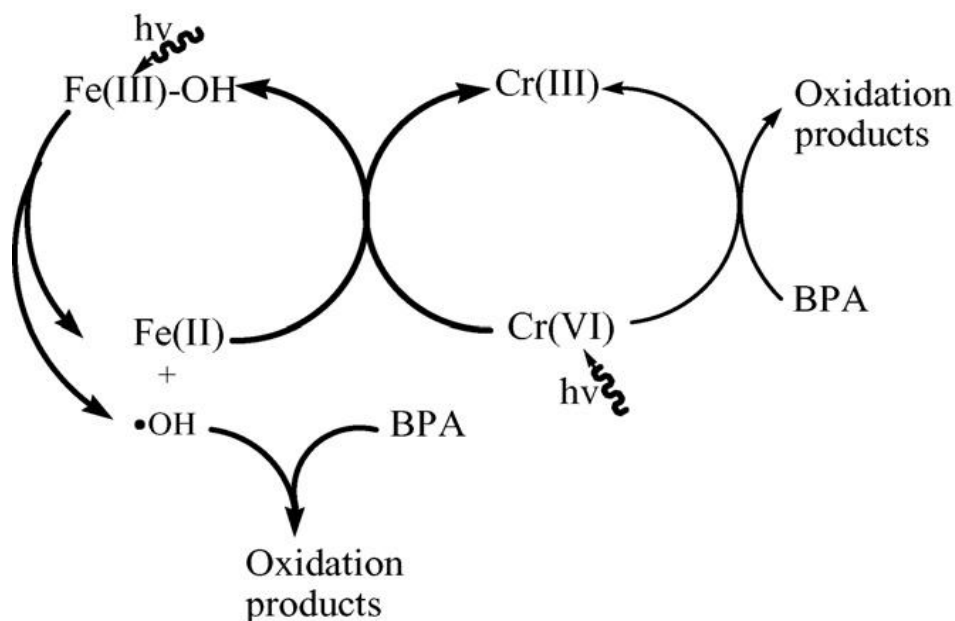
Dans les années 1950, la capacité qu'ont les espèces monomères de fer(III) et plus particulièrement l'espèce  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , à produire des radicaux  $\cdot\text{OH}$  ( $E_0 = 2.7$  eV), a été mise en évidence par Bates et Uri [16] ainsi que par Baxendale et Magee [18].

Cependant, le développement de cette approche a surtout connu son essor au cours des années 90, avec la mise au point des procédés d'oxydation avancée (POAs). De nombreux groupes de recherche ont mis l'accent sur la dégradation photochimique de systèmes contenant des complexes aqueux de fer(III). Ainsi, la dégradation en solution aqueuse sous irradiation artificielle (UV-visible), photoinduite par le fer ferrique, de très nombreux polluants organiques a été étudiée. On peut citer par exemple : 2-chlorophénol [19], 3-chlorophénol [20], 4-chlorophénol [21] et le 2,6-diméthylphénol (DMP) [22]; des herbicides de la famille des phénylurées, le diuron (3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée) [23], l'asulam (4-amino-benzosulfonyl-méthylcarbamate) [24] et le dibutylphtalate (DBP) [25]; des agents tensioactifs, alkylphénols polyéthoxylés [26] et l'acide benzoïque [27]. Dans tous les cas cités ci-dessus, il faut noter que les molécules n'absorbent pas ou peu la lumière solaire ( $\lambda \geq 300$  nm) et donc ne subissent pas de photolyse directe. De plus, ces composés organiques étudiés n'ont pas d'interaction avec le fer ferrique à l'état fondamental.

Comme il est évident que le Fe(II) est un réducteur efficace du chrome hexavalent vers le chrome trivalent [28-30], de nombreuses études ont utilisé le cycle du fer pour dégrader à la fois des composés organiques et réduire le chrome hexavalent toxique par les ions ferreux formés durant la photodissociation des complexes aqueux des ions ferriques. A titre



d'exemple, Yanxiang Liu *et al.* [31] ont étudié la réduction photocatalytique simultanée du Cr(VI) et l'oxydation du bisphénol-A en utilisant les complexes Fe(III)-OH dans de l'eau. Ils ont trouvé que les taux de réduction du Cr(VI) et l'oxydation du BPA étaient plus rapides à faibles valeurs du pH (2.0-3.0). Ils ont proposé le schéma présenté dans la figure III.5 pour décrire les différentes voies des réactions d'oxydoréduction.



**Figure III.5.** Mécanisme de photoréduction du Cr(VI) et photodégradation du bisphénol-A par le système Fe(III)-OH/UV [31].

**Références bibliographiques**

- [1] B. Sulzberger, H. Laubscher, G. Karametaxas, In: Aquatic and surface Photochemistry. ed.: Helz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publisher, 1994, 53.
- [2] V. Balzani, V. Carassiti, Photochemistry of coordination compounds. Academic New York, 1970, 172.
- [3] A.G. Desai, R.M. Milburn, Iron (III) phenol complexes. IV. Further thermodynamic studies of iron (III) - phenolate and proton -phenolate associations. J. Amer. Chem. Soc., 911 (1969) 1958- 1961.
- [4] K.E. Jabalpurwala, R.M. Milburn, Iron (3)-phenol complexes. II. Iron (3) and proton associations with some singly substituted phenolate ions at 25 degrees. J. Amer. Chem. Soc., 88 (1967) 3224.
- [5] C.H. Langford, J.H. Carey, Outer sphere oxidations of alcohols and formic acid by charge transfer excited states of iron (III) species. Can. J. Chem., 53 (1975) 2430–2435.
- [6] I.J. Buerge, S. J. Hug, Kinetics and pH Dependence of Chromium (VI) Reduction by Iron(II). Environ. Sci. Technol., 31 (1997) 1426-1432.
- [7] P. Behra, L.Sigg, Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets. Nature, 344 (1990), 419-421.
- [8] R.M. Milburn, W.C. Vosburgh, A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron(III) ion.II. Polynuclear species. J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 1352-1355.
- [9] R.J. Knight, R.N. Sylva, Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25°C. J. Inorg. Nucl. Chem., 37 (1975) 779-783.
- [10] D.R. Turner., M. Whitfield, A.G. Dickson, The equilibrium speciation of dissolved components in freshwater and seawater at 25°C and 1 atm pressure. Geochim. Cosmochim. Acta., 45 (1981) 855-881.
- [11] B.C. Faust, J. Hoigné, Photolysis of Fe(III)-hydroxy complexes as sources of HO<sup>•</sup> radicals in fog and rain. Atmos. Environ., 24 A (1990) 79-89.
- [12] J. De Laat, H. Gallard, Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe(III) in homogeneous aqueous solution, mechanism and kinetic modeling. Environ. Sci. Technol., 33

(1999) 2726-2732.

[13] R.N. Sylva, The hydrolysis of iron (III). *Rev. Pure Appl. Chem.*, 22 (1972) 115-130.

[14] R. Bauer, G. Waldner, H. Fallmann, T. Kreutzler, S. Malato, P. Maletzky, The photo-Fenton reaction and TiO<sub>2</sub>/UV process for waste water treatment – novel developments. *Catal. Today*, 53 (1999) 131-144.

[15] M. G. Evans, N. Uri, Photochemical polymerization in aqueous solution. *Nature*, 164 (1949) 404-405.

[16] H. G. C. Bates, N. Uri, Oxidation of Aromatic Compounds in Aqueous Solution by Free Radicals Produced by Photo-excited Electron Transfer in Iron Complexes. *J. Am. Chem. Soc.*, 75(1953) 2754–2759.

[17] H.J. Benkelberg, P. Warneck, Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of °OH and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> quantum yields. *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 5214–5221.

[18] J. H. Baxendale, J. Magee, The photochemical oxidation of benzene in aqueous solution by ferric ion. *Trans. Faraday. Soc.*, 51 (1955) 205-213.

[19] H. Kawaguchi, A. Inagaki, Kinetics of ferric ion promoted photodecomposition of 2-chlorophenol. *Chemosphere*, 28 (1994) 57-62.

[20] P. Mazellier, M. Bolte, 3-Chlorophenol Elimination upon Excitation of dilute iron(III), Evidence for the only Involvement of Fe(OH)<sup>2+</sup>. *Chemosphere*, 42 (2001) 361-366.

[21] P. Mazellier, M. Sarakaha, M. Bolte, Primary mechanism for the iron(III) photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution. *New J. Chem.*, 23 (1999) 133-137.

[22] P. Mazellier, G. Mailhot, M. Bolte, Photochemical behaviour of the Iron(III)/2,6-dimethylphenol system. *New J. Chem.*, 21 (1997) 389-397.

[23] P. Mazellier, P. Jirkovsky, M. Bolte, Photodegradation of diuron induced by iron(III) in aqueous solution. *Pestic. Sci.*, 49 (1997) 259-267.

[24] R.L. Gustavson, A.E. Martell, Hydrolytic tendencies of ferric chelates. *J. Phys. Chem.*, 67 (1963) 576-582.

- [25] O. Bajt, G. Mailhot, M. Bolte, Degradation of dibutyl phthalate by homogeneous photocatalysis with Fe(III) in aqueous solution. *Appl. Cat. B Environ.*, 33 (2001) 239-248.
- [26] Brand, N., Mailhot, G., Bolte, M., Degradation photoinduced by Fe(III): method of alkylphenol ethoxylates removal in water. *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2715-2720.
- [27] R. Andreozzi, R. Marotta, Removal of benzoic acid in aqueous solution by Fe(III) homogeneous photocatalysis. *Water Res.*, 38 (2004) 1225-1236.
- [28] J.D. Makos, D.C. Hrncir, Chemistry of Cr(VI) in a constructed wetland. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 2414-2419.
- [29] M.S. Elovitz, W. Fish, Coupled iron corrosion and chromate reduction: mechanisms for subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1913-1922.
- [30] L.E. Eary, D. Rai, Chromate removal from aqueous wastes by reduction with ferrous ion. *Environ. Sci. Technol.*, 22 (1988) 972-977.
- [31] Y. Liu, L. Deng, Y. Chen, F. Wu, N. Deng, Simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of bisphenol A induced by Fe(III)-OH complexes in water. *J. Hazard. Mater. B*, 139 (2007) 399-402.

## **Chapitre 2. Matériels et techniques expérimentales**

---

## **Chapitre 2. Matériels et techniques expérimentales**

Ce chapitre présente les techniques analytiques ainsi les protocoles expérimentaux utilisés. En premier lieu, les matériaux, les polluants et les montages utilisés pour les expériences photocatalytiques en l'occurrence les réacteurs sous irradiation UV artificielle et solaire sont donnés. Ensuite, le dosage spectrophotométrique des différents colorants et du chrome hexavalent est expliqué. En deuxième lieu, nous décrirons les protocoles expérimentaux pour les différentes études réalisées dans ce travail tels que la préparation de la montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$ , un aperçu sur les différentes techniques de caractérisation et ainsi l'utilisation de ces matériaux pour le traitement photocatalytique. Après, nous aborderons la technique de fixation du  $\text{TiO}_2$  sur les plaques de verre afin de les utiliser pour les expériences photocatalytiques. Enfin, les détails de l'étude de l'élimination simultanée du chrome hexavalent et bleu de méthylène en utilisant le système  $\text{TiO}_2/\text{Fe(III)}/\text{solaire}$  sont abordés.

### **I. Matériaux et testes photocatalytiques**

#### **I.1. Les matériaux**

##### **I.1.1. La bentonite**

La bentonite, ayant fait l'objet de cette étude, provient du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie). Elle a été traitée et fournie par Bental « Maghnia » où la bentonite a subi une activation sodique qui consiste à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium. Ce traitement permet aussi d'avoir des fractions granulométriques homogène qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique. Nous la symboliserons dans ce travail par M-Na. Cette dernière sera utilisée pour la préparation de photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$  par le procédé du pontage.

##### **I.1.2. Les photocatalyseurs commerciaux**

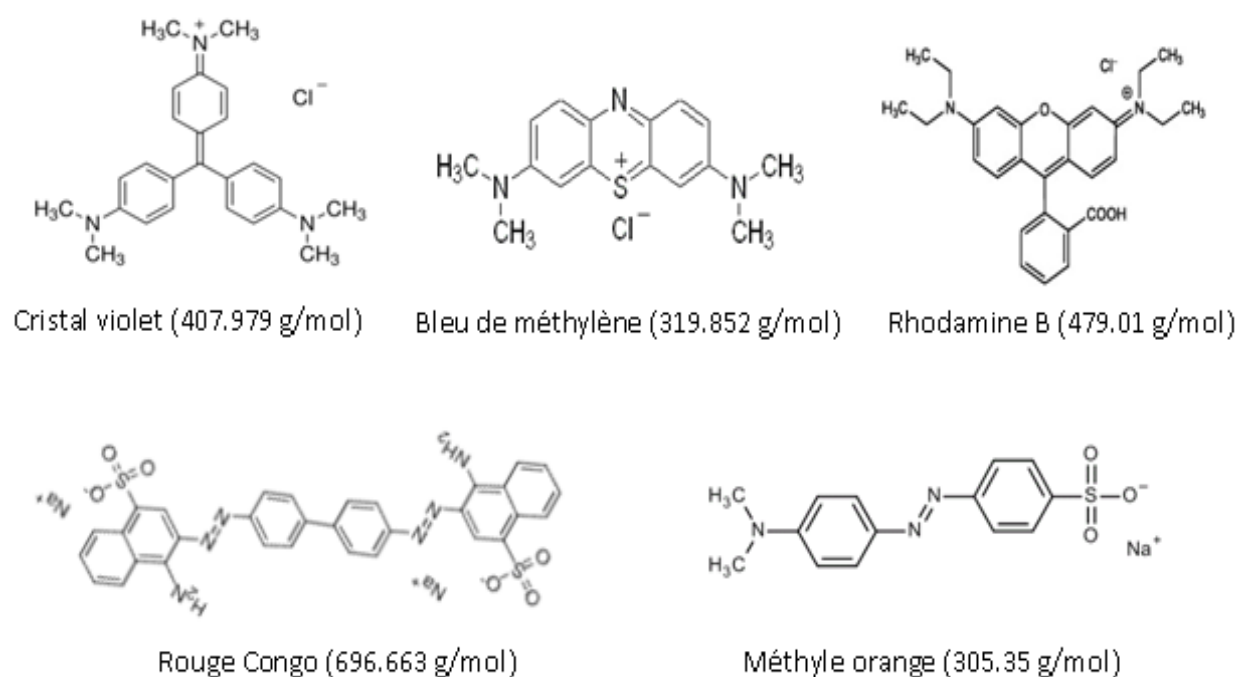
Les photocatalyseurs commerciaux utilisés dans ce travail sont le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 et le  $\text{TiO}_2$  Kronos 1077. Le premier est connu comme le photocatalyseur le plus utilisé dans le traitement photocatalytique grâce à sa photo-efficacité [1]. Il possède une surface spécifique d'environ de  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  et une mixture de deux phases cristallines (80% anatase /20% rutile). La taille moyenne de ces particules est estimée environ 21 nm [2]. Le second est un pigment sous forme microparticules en  $\text{TiO}_2$  anatase. Il a une surface spécifique de  $12 \text{ m}^2/\text{g}$  [3].

## I.2. Les solutions synthétiques des polluants

Dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé deux types de polluants, le chrome hexavalent qui représente un modèle de polluant métallique et cinq colorants mentionnés ci-dessus comme polluants organiques. Les solutions sont préparées en dissolvant les quantités requises de chaque produit sans purification préalable dans de l'eau bidistillée. Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre de type HANNA HI9812-5. Le pH a été ajusté à différentes valeurs en utilisant l'acide sulfurique ou la soude.

Les solutions du chrome hexavalent ont été préparées à partir du bichromate de potassium  $K_2Cr_2O_7$  (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.0\%$ ).

Les colorants ciblés dans ce travail sont le cristal violet (Fluka), la rhodamine B (Sigma-Aldrich), le rouge congo (Fluka), le bleu de méthylène (Fluka) et le méthyle orange (Sigma-Aldrich). Le cristal violet, le bleu de méthylène et la rhodamine B sont des colorants cationiques, tandis que le méthyle orange et le rouge congo sont anioniques. La structure et la masse moléculaire de chaque colorant sont représentées dans la figure I.1.



**Figure I.1.** Structures et masses moléculaires des colorants utilisés.

### **I.3. Les testes photocatalytiques**

Au cours de cette étude, les expériences photocatalytiques ont été réalisées en utilisant deux types d'irradiations (UV artificielle et solaire). Dans les deux paragraphes suivants, nous donnerons les détails sur les montages et l'appareillage utilisés dans chaque cas.

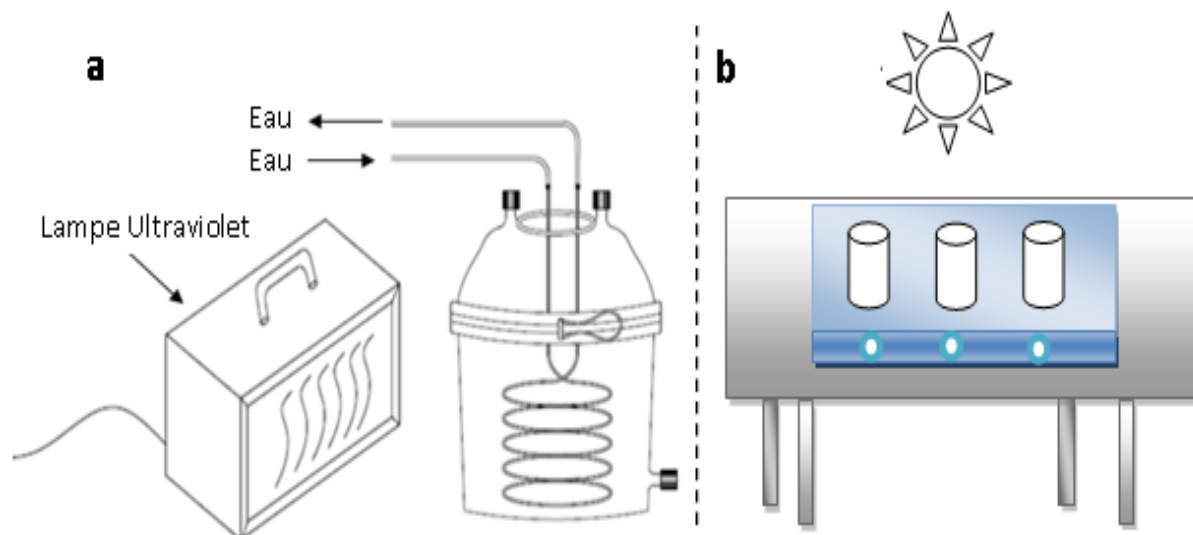
#### **I.3.1. Réacteur sous irradiation UV artificielle**

Cette partie de travail a été réalisée au laboratoire de département de chimie à l'université Degli Studi di Milano (Italie). Les expériences photocatalytiques sous irradiation UV artificielle ont été faites dans un réacteur batch en quartz (500 mL), muni d'un système de refroidissement afin d'éviter le réchauffement de la solution (Figure I.2.a). Le réacteur possède deux ouvertures pour prendre des prélèvements durant l'expérience, ainsi pour l'aération de la solution. Une grande lampe UV a été placée à côté du réacteur (à une distance d'environ de 10 cm). Elle émet une radiation principale dans le domaine ultraviolet à 365 nm, ce qui correspond à une énergie de l'ordre de 3.4 eV. La puissance de cette lampe est 100 W/m<sup>2</sup>. L'homogénéité de la solution a été assurée à l'aide d'un agitateur magnétique. L'ensemble (réacteur, agitateur et lampe) est entouré par une enceinte en aluminium et placé sous une hotte pour une meilleure protection. Les essais d'adsorption et photolyse ont été réalisés sous la même enceinte. Pour l'adsorption, la solution a été agitée avec le photocatalyseur à l'obscurité. Tandis que, la photolyse a été réalisée sous irradiation directe de la solution par la lampe UV en absence de photocatalyseur.

#### **I.3.2. Réacteur sous irradiation solaire naturelle**

Les expériences sous irradiations solaires ont été réalisées dans des béchers en Pyrex de 250 mL ouverts à l'atmosphère (Figure I.2.b). Les solutions à traiter en présence du photocatalyseur ont été exposées à la lumière solaire pendant les jours ensoleillés à l'université de Badji Mokhtar, Annaba (en face du département de biochimie). L'intensité de radiation solaire à la longueur d'onde 365 nm a été mesurée à l'aide d'un radiomètre VLX-3W (Vilber Loumart, France) avec une cellule de diamètre 1 cm. L'intensité pendant la période du travail (pour les mois de Juin, Juillet et Août 2013) variait dans le domaine 1.5 à 1.8 mW/cm<sup>2</sup>. L'évaporation de l'eau a été évaluée durant les expériences photocatalytiques. Elle dépendait de la température de chaque journée. La photolyse des solutions (en absence de photocatalyseur) a été faite en parallèle avec les expériences photocatalytiques afin d'évaluer la contribution de la photolyse directe sous la même intensité solaire.





**Figure I.2.** Schémas des montages des tests photocatalytiques. (a): sous irradiation UV, (b): sous irradiation solaire.

#### I.4. Dosages des colorants et du chrome hexavalent

La détermination de la concentration des colorants et du chrome hexavalent a été effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, selon la loi de Beer-Lambert:

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

Avec: A : absorbance,  $\varepsilon$  : coefficient d'extinction spécifique du soluté, L : épaisseur de la cellule optique et C : concentration du soluté.

Durant ce travail, deux types de spectrophotomètre ont été utilisés. Pour les expériences réalisées sous irradiation UV, nous avons utilisé un spectrophotomètre de type UV T60 PG Instruments (Université de Milano). Tandis que pour les expériences effectuées sous irradiation solaire à l'université de Annaba, un spectrophotomètre de type JENWAY 6405 a été utilisé.

Les longueurs d'onde du maximum d'absorption des colorants ( $\lambda_{\text{max}}$ ) sont 557, 590, 662, 470 et 508 nm respectivement pour la rhodamine B (RB), le cristal violet (CV), le bleu de méthylène (BM), le méthyle orange (MO) et le rouge congo (RG). Les spectres d'absorption et les courbes d'étalonnages des cinq colorants sont représentés dans les figures I.3-I.7.

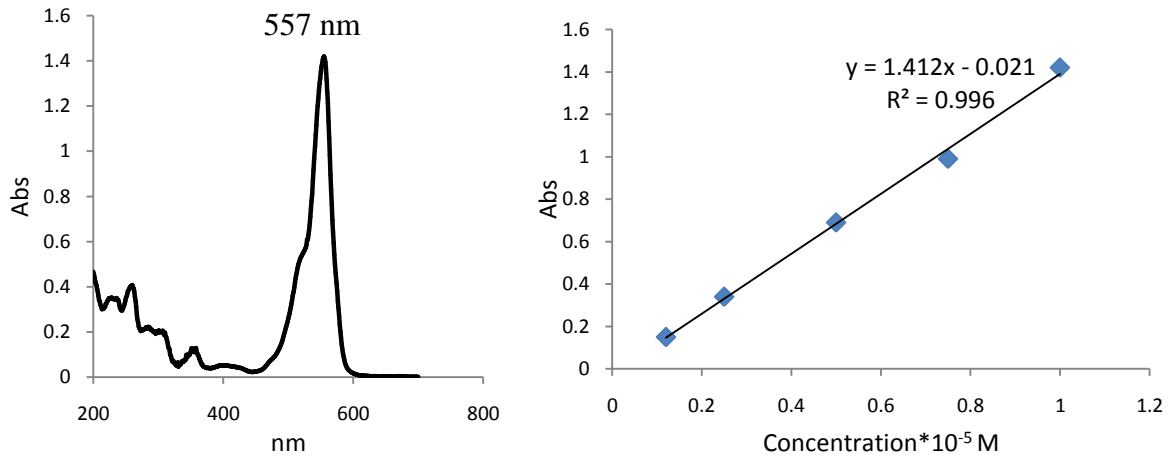


Figure I.3. Spectre d'absorption (à  $10^{-5}$  M) et la courbe d'étalonnage de la rhodamine B.

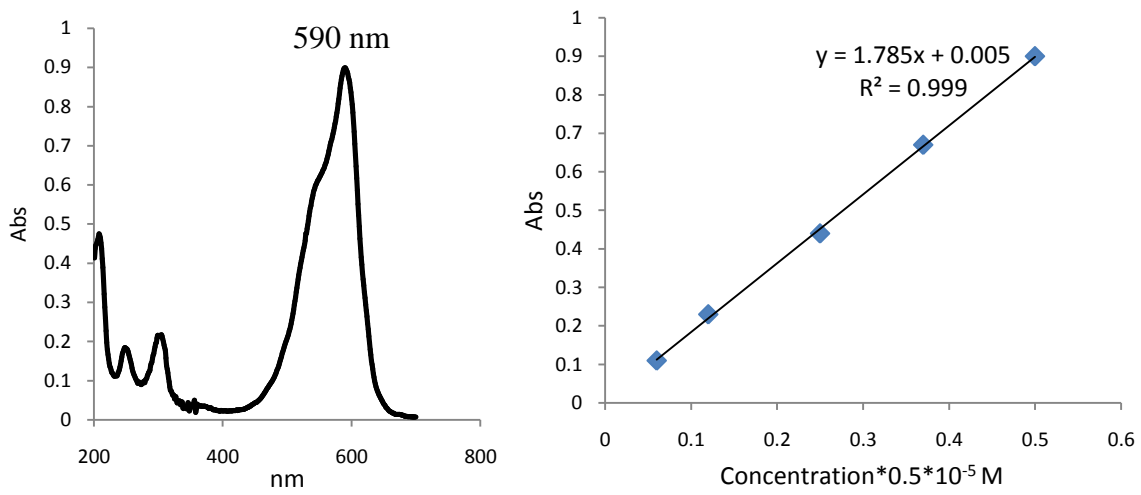


Figure I.4. Spectre d'absorption (à  $0.5 \cdot 10^{-5}$  M) et la courbe d'étalonnage du cristal violet.

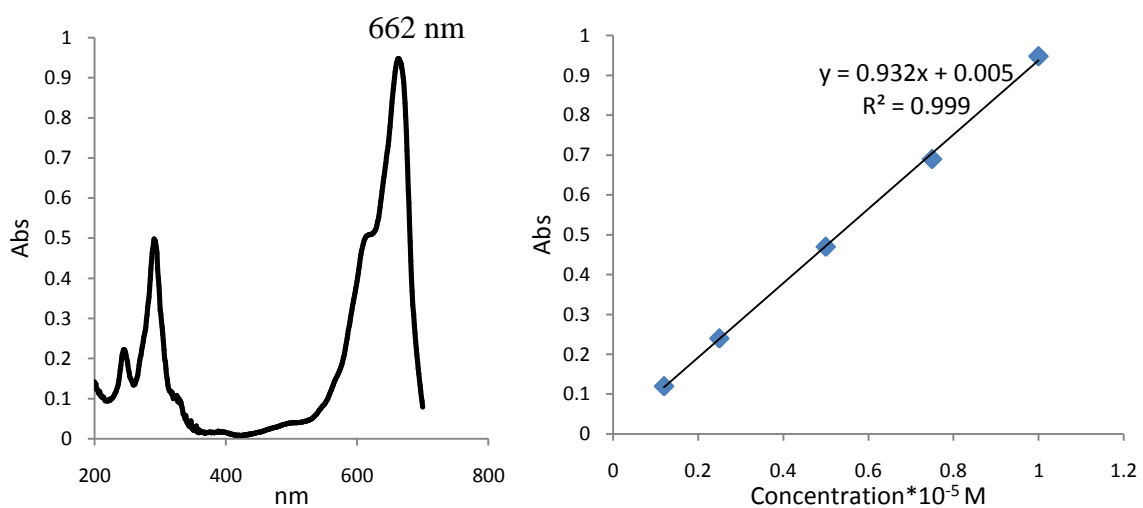
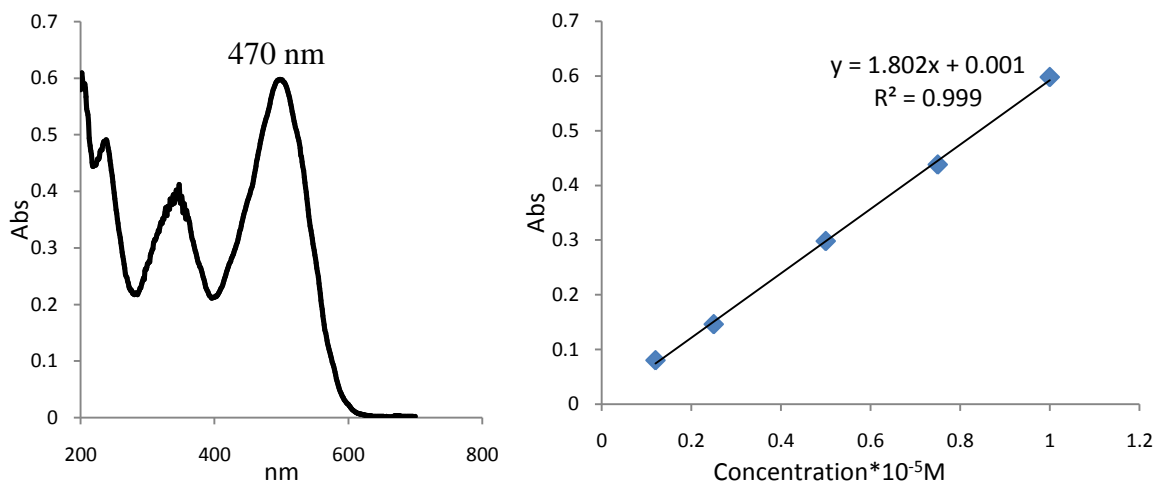
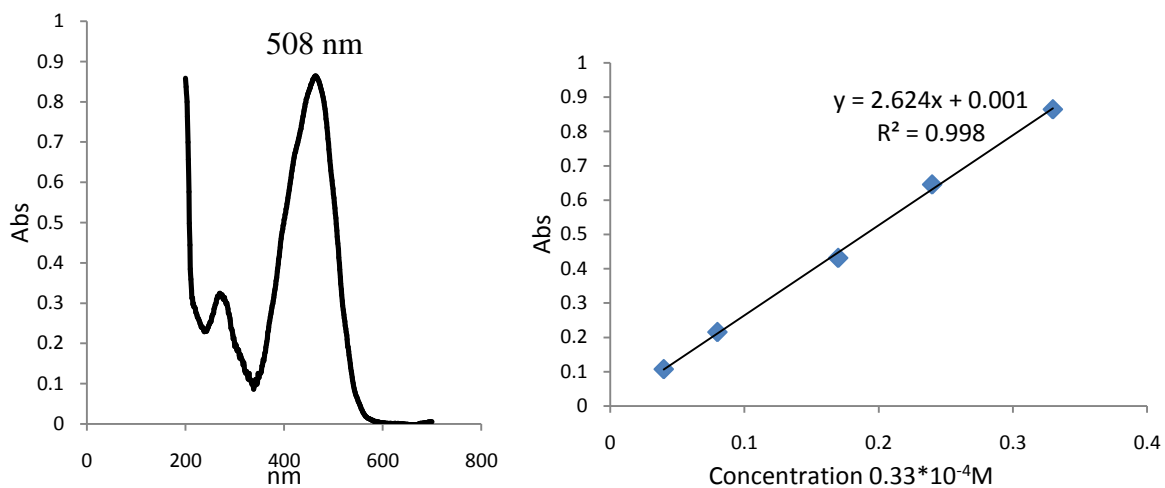


Figure I.5. Spectre d'absorption (à  $10^{-5}$  M) et la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

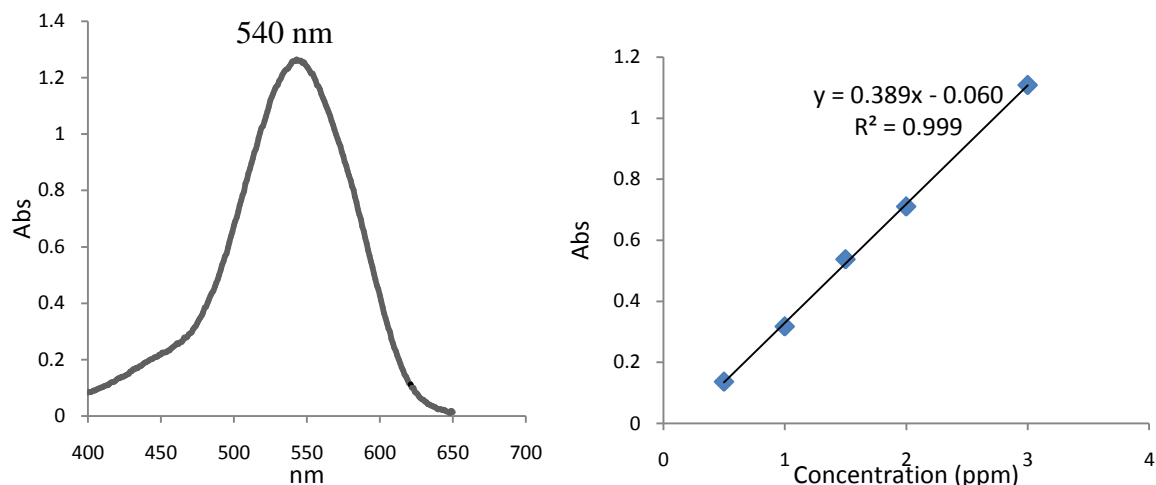


**Figure I.6.** Spectre d'absorption (à  $10^{-5}$  M) et la courbe d'étalonnage du méthyle orange.



**Figure I.7.** Spectre d'absorption (à  $0.33 \times 10^{-4}$  M) et la courbe d'étalonnage du rouge congo.

Le dosage du chrome hexavalent a été fait par spectrophotométrie après sa complexation par la 1,5-diphénylcarbazine (DPC). En solution légèrement acide, le chrome hexavalent réagit avec la 1,5-diphénylcarbazine pour donner une coloration rouge violet susceptible d'un dosage par spectrométrie d'absorption moléculaire [3]. Le dosage du complexe Cr(VI)-DPC a été effectué à la longueur d'onde 540 nm. Le spectre d'absorption et la courbe d'étalonnage du complexe Cr(VI)-DPC sont représentés dans la figure I.8.



**Figure I.8.** Spectre d'absorption (à 3 ppm) et la courbe d'étalonnage du complexe Cr(VI)-DPC.

Le dosage du mélange Cr(VI)-BM a été accompli par colorimétrie. Le mélange du chrome hexavalent avec le bleu de méthylène n'a eu aucun changement sur la bande d'absorption maximale du bleu de méthylène (à 662 nm). De ce fait, la concentration du BM dans le mélange a été déterminée à sa longueur d'onde maximale sans modification.

Cependant, une légère augmentation de la bande maximale d'absorption du complexe Cr(VI)-DPC a été observée, où l'absorbance maximale à 540 nm augmente de 1.256 (Cr(VI) seul à 3ppm) à 1.271 (mélange: [BM] = 5ppm, [Cr(VI)] = 3ppm). La détermination de l'absorbance du Cr(VI) pour mesurer sa concentration dans le cas du mélange a été effectuée par la soustraction des absorbances de la manière suivante:

$$\text{Abs}_{\text{Cr(VI)}} = \text{Abs}_{\text{Cr(VI)}} (\text{mélange} \text{ à } 540 \text{ nm}) - \text{Abs}_{\text{BM}} \text{ mélange} \text{ (à } 540 \text{ nm)} \quad (\text{I. 2})$$

Le taux d'élimination du substrat a été calculé en utilisant la relation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{I. 3})$$

Où  $C_0$  et  $C_t$  représentent la concentration du substrat avec et après réaction respectivement.

La constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) a été calculée à partir de la réaction pseudo premier ordre comme suit :

$$\ln \frac{C_0}{C} = -k_{app} \cdot t \quad (\text{I. 4})$$

## II. Protocoles des études réalisées

Dans cette partie, nous présenterons les différents protocoles des études réalisées. En général, notre travail se décompose en trois parties principales. La première partie est consacrée à la synthèse, caractérisation et utilisation des photocatalyseurs à base de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> pour la dégradation des colorants et la photoréduction du chrome hexavalent. La deuxième partie est basée sur la préparation de TiO<sub>2</sub>-supporté sur des plaques de verre pour la dégradation du cristal violet et la réduction du chrome hexavalent sous irradiation solaire. L'objectif de la troisième partie est l'élimination simultanée du mélange qui contient le bleu de méthylène et le chrome hexavalent en utilisant le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire.

### II.1. Synthèse, caractérisation et utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub>

#### II.1.1. Synthèse de la montmorillonite à piliers de TiO<sub>2</sub>

Comme décrit dans le chapitre 1 (*Section II.3, page 46*), le pontage des argiles, dans notre cas la montmorillonite provenant de la bentonite, est une modification chimique de la morphologie du minéral argileux dont le principe général consiste à former au sein de ses espaces interfoliaires des piliers d'oxydes métalliques. En raison de leur robustesse, ces piliers confèrent au minéral argileux une stabilité thermique remarquable et une ouverture importante de leurs feuillets en engendrant une augmentation de son volume poreux. Dans le cadre de ce travail, le pontage de la montmorillonite qui fait partie de la famille des smectites connues par les propriétés d'échange cationique, a été pratiquement réalisé selon la procédure décrite par Enéderson *et al.* [4]. Le sel de tétrachlorure de titane TiCl<sub>4</sub> (Aldrich, 99.99 %) a été utilisé comme précurseur. Le dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (Sigma-Aldrich, ≥ 99.8 %) a été utilisé comme solvant. Le procédé du pontage repose sur l'insertion des polycations de titane Ti(IV) entre les feuillets de la montmorillonite. Pour cela, le TiCl<sub>4</sub> a été dilué avec le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> pour obtenir une solution claire. Ensuite, le mélange (TiCl<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) a été ajouté lentement à la suspension de la montmorillonite-Na<sup>+</sup> sous agitation vigoureuse et chauffage à reflux à 65°C et puis laissé réagir pendant 4 h. Le solide humide obtenu a été lavé par de l'eau bidistillée afin d'éliminer les impuretés telle que les chlorures. Après filtration, le solide a été séché à 110°C pendant 24 h puis broyé pour assurer une homogénéisation. Finalement, le solide a été calciné à 350°C pendant 4 h. Durant l'étape de calcination, les polycations de Ti intercalés dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite se transforment en piliers de TiO<sub>2</sub>. Quatre échantillons avec différents rapport de Ti en masse (g/g) comme suit 5, 10, 20 et 30%

ont ainsi été préparés. Ils seront symbolisés dans la suite de notre travail par M-Ti(5%), M-Ti(10%), M-Ti(20%) et M-Ti(30%) respectivement.

### **II.1.2. Caractérisation de la montmorillonite à piliers de TiO<sub>2</sub>**

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

#### **II.1.2.1. Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Le principe de base de la spectrométrie infrarouge (IR) repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique IR avec la matière à différentes fréquences. Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre 12800 et 10 cm<sup>-1</sup> qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéressons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge (MIR) qui correspond à l'intervalle de nombres d'onde [4000 – 400 cm<sup>-1</sup>].

Lors de l'irradiation d'une molécule par le rayonnement IR, celle-ci peut absorber partiellement et sélectivement ce rayonnement. De ce fait, elle se trouve dans un état excité et son énergie vibrationnelle et rotationnelle sont modifiées avec une augmentation de leurs amplitudes. L'énergie du rayonnement IR incident se retrouve diminuée après l'interaction, ce qui conduit à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence. L'énergie absorbée ( $\nu_0$ ) est donc caractéristique de chacune des liaisons chimiques du minéral analysé. Le spectre IR se compose ainsi de plusieurs bandes d'absorption. Comme tout minéral possède une signature qui lui est propre, la spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

Dans notre étude, les échantillons M-Na et M-Ti(10%) ont été caractérisés afin de voir les transformations de la montmorillonite après le pontage. Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre (Shimadzu Company, Japan), sur une gamme de 400 à 4000 cm<sup>-1</sup> avec une résolution de 2 cm<sup>-1</sup>. Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion de Nujol entre deux pastilles de KBr.

### **II.1.2.2. Analyse Thermique**

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume...etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, il y a l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

#### **a. Analyse Thermique Différentielle (ATD)**

La méthode consiste à mesurer la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte, tous deux soumis à une même loi de chauffage. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. On enregistre ainsi  $\Delta T$  en fonction de la température. Ceci permet de détecter des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

#### **b. Analyse Thermogravimétrique (ATG)**

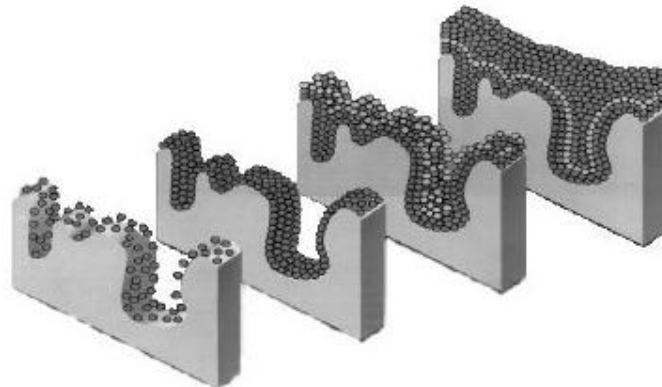
Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée. L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

Dans notre étude, l'analyse thermique de l'ATD couplée à l'ATG a été réalisée en utilisant un appareil de type thermo-gravimetric analyzer (NETZSCH STA 409 PC/PG) dans l'intervalle allant de l'ambiante jusqu'à 500°C avec une rampe de 10°C/min. L'analyse a été faite uniquement sur les échantillons M-Na et M-Ti(10%).

### **II.1.2.3. Mesure de la surface spécifique (BET)**

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote à sa température de liquéfaction (77 K) est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation des matériaux. Le principe est basé sur une théorie d'isotherme d'adsorption en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938. La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Il s'agit

donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise (Figure II.1). Le principe physique pour la détermination de l'aire massique est basé sur l'adsorption de gaz à basse température. Le phénomène d'adsorption est réalisé grâce à des forces dites faibles ou secondaires (forces de Van der Waals) à la surface du solide ; ces forces agissent vers l'extérieur, notamment sur des molécules de gaz qui entourent l'échantillon à analyser; elles se manifestent toujours à des températures basses, quelle que soit la nature chimique des corps en présence.



**Figure II.1.** Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide.

Les mesures BET de M-Na et M-Ti(10%) ont été réalisées à l'aide d'un appareillage de type ThermoQuest Sorptomatic 1990. Leurs surfaces spécifiques ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N<sub>2</sub>.

#### **II.1.2.4. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) couplé à la microanalyse EDS**

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image point par point, ligne par ligne, selon un processus séquentiel. Cette technique donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement. En complément, la spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (ou EDS, abréviation de l'anglais "Energy Dispersive X-ray Spectroscopy") permet d'analyser la composition chimique d'un échantillon. Le système est couplé au MEB. Le principe de la microanalyse est basé sur la détection des photons X émis par l'échantillon sous bombardement d'électrons. Les électrons du faisceau incident interagissent avec les électrons de cœur des atomes de l'échantillon et lorsqu'un atome est ionisé, une désexcitation radiative très rapide se produit. Un électron des couches supérieures de l'atome rejoint la couche



inoccupée d'énergie inférieure. Afin de conserver un bilan énergétique global, un photon X est émis simultanément. L'énergie de ce photon est caractéristique de l'atome ionisé. Le spectre d'émission X est donc représentatif des constituants chimiques de l'échantillon.

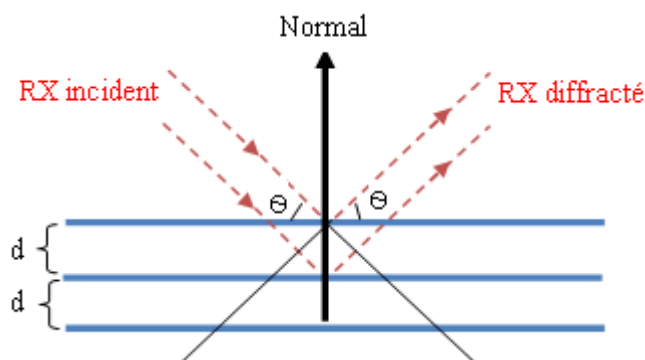
Le MEB utilisé pour la caractérisation de nos échantillons (M-Na, M-Ti(10%) et M-Ti(30%)) est de type FEG LEO 1525, ZEISS Company, Germany équipé d'un système d'analyse EDS (Quantax 200 with X flash 400 detector, Bruker Company, Germany).

### II.1.2.5. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl) favorablement orientée sous un angle  $\Theta$  par rapport au faisceau incident (Figure II.2). Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $\Theta$ , par l'observation de raies à partir des quelles peuvent être déterminées les distances réticulaires  $d_{hkl}$ , caractéristiques d'un composé cristallin donné.

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda \quad (\text{II.1})$$

Où  $d$  est l'espace interfoliaire;  $\lambda$  la longueur d'onde d'un rayonnement de rayons X et  $\theta$  est l'angle de diffraction.



**Figure II.2.** Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Les analyses à la température ambiante ont été effectuées sur un diffractomètre de type Philipps X'PERT PANalytical, Almelo, the Netherlands. Le rayonnement incident est engendré par la raie  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ).

La taille des cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase a été calculée en utilisant la formule de Scherrer :

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos \theta} \quad (\text{II.2})$$

Où  $D$  est la taille de cristallite;  $k$  est une constante (0.89);  $B$  est la largeur totale à mi-hauteur maximale (FWHM) de pic de diffraction d'anatase (101).

#### **II.1.2.6. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)**

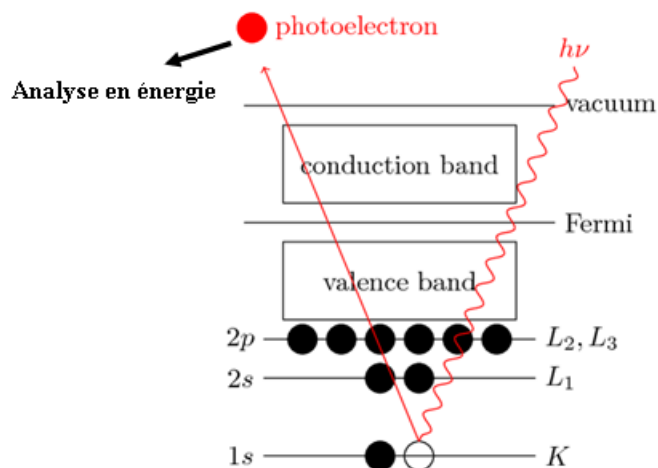
La spectroscopie de Photoélectrons X (XPS) est une des techniques utilisées principalement pour connaître la composition élémentaire et l'état électronique et chimique des éléments contenus dans les 1 à 10 premiers nanomètres de la surface d'un matériau. Son principe est fondé sur l'irradiation d'un échantillon par des rayons X monochromatiques qui provoquent l'ionisation de ses atomes par effet photoélectrique (Figure II.3).

L'énergie cinétique  $E_c$  de ces photoélectrons est mesurée, ce qui donne le spectre de l'intensité des électrons en fonction de l'énergie mesurée. Lors de l'interaction avec l'atome, une partie de cette énergie sert à rompre la liaison, c'est l'énergie de liaison,  $E_L$  ; le reste est transféré à l'électron sous la forme d'énergie cinétique.

Le spectre en énergie cinétique présente donc des pics, et l'on peut déterminer l'énergie de liaison correspondant à chaque pic par la relation d'Einstein :

$$E_L = h\nu - E_c \quad (\text{II.3})$$

L'énergie du photon X incident est de l'ordre de grandeur de l'énergie d'ionisation des électrons de cœur que leur émission donne les pics XPS essentiellement caractéristiques de la nature de l'atome. Alors que l'information chimique (surtout le degré d'oxydation) est tirée des petits déplacements du pic XPS correspondant à la variation d'énergie entre couches de valence.



**Figure II.3.** Schéma de principe de la spectroscopie XPS.

L'analyse par XPS dans notre étude a été faite sur l'échantillon M-Ti(10%) à l'aide d'un instrument de type M-probe Apparatus (Surface Science Instruments) équipé d'une source monochromatique de Al K $\alpha$  (1486.6 eV).

### II.1.3. Utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> pour le traitement photocatalytique

#### II.1.3.1. Effet du rapport de TiO<sub>2</sub>/montmorillonite sur la décoloration du cristal violet

En général, pour évaluer la photoactivité d'un photocatalyseur, le rendement de dégradation photocatalytique en présence du photocatalyseur sous irradiation UV est comparé avec les rendements de l'adsorption à l'obscurité et la photolyse directe sous les mêmes conditions. Dans cette partie, l'efficacité photocatalytique des différents échantillons préparés à différents rapports de Ti : M-Ti(5%), M-Ti(10%), M-Ti(20%) et M-Ti(30%) a été déterminée sous irradiation UV artificielle. Nous avons choisi le cristal violet comme modèle de polluants organiques. Les expériences photocatalytiques ont été effectuées en utilisant le réacteur sous irradiation UV représenté dans la figure I.1.a (page 67). Pour cela, une masse du photocatalyseur (0.08 g) est mise en contact avec 500 mL de la solution du cristal violet de concentration 10<sup>-4</sup> mol/L sous irradiation UV pendant 6 h. Le suivi de la réaction photocatalytique se fait par colorimétrie en prélevant à des intervalles de temps, 5 mL de la solution du cristal violet. Les particules de suspension du photocatalyseur ont été éliminées avec un filtre en membrane (Whatman) dont le seuil de coupure est de 0.45  $\mu$ m. Les expériences d'adsorption du cristal violet ont été réalisées à l'obscurité dans les mêmes conditions. La photolyse directe a été faite pour la même concentration du cristal violet en absence du photocatalyseur sous irradiation UV.

### II.1.3.2. Décoloration de cinq colorants sous irradiation UV: étude comparative

Une étude comparative sous irradiation UV a été effectuée avec cinq colorants (cristal violet, la rhodamine B, le rouge congo, le bleu de méthylène et le méthyle orange) pour avoir l'efficacité de ce photocatalyseur en fonction de la nature du colorant. D'autre part, les mêmes expériences ont été effectuées pour les cinq colorants en utilisant le TiO<sub>2</sub>P25 comme photocatalyseur de référence afin de comparer le rendement de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> avec celui du TiO<sub>2</sub>P25 commercial.

### II.1.3.3. Photoréduction du Cr(VI) par le montmorillonite-TiO<sub>2</sub> sous irradiation solaire

Cette partie de travail a été consacrée à l'étude des paramètres influant sur la photoréduction du Cr(VI) en utilisant le M-TiO<sub>2</sub> élaboré sous irradiation solaire. Nous avons utilisé le montage montré dans la figure I.1.b (page 67). Les expériences de cette partie ont été faites durant le mois de Juillet-2012. Nous avons utilisé l'acide tartrique comme agent sacrificiel pour assurer la réaction de réduction du Cr(VI). Les solutions du chrome hexavalent en présence de M-TiO<sub>2</sub> et l'agent sacrificiel ont été exposées à la lumière solaire. Des prélèvements à des intervalles de temps ont été effectués, filtrés et la concentration résiduelle en Cr(VI) a été déterminée par colorimétrie. Les paramètres suivants ont été étudiés: l'effet de la concentration de l'acide tartrique sur les rendements de l'adsorption et la photoréduction du Cr(VI), l'effet du pH, la dose de M-TiO<sub>2</sub>, la concentration initiale du Cr(VI) et enfin l'effet de la présence des ions interférents tels que les anions inorganiques (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, et Cl<sup>-</sup>) en utilisant les sels sodiques et les cations métalliques (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>) en utilisant les sels de sulfates.

## II.2. Préparation et utilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté

### II.2.1. Fixation du TiO<sub>2</sub>P25 sur les plaques de verre

Pour fixer le TiO<sub>2</sub>P25 sur les plaques de verre (2.6 × 7.6 cm), nous avons utilisé une variante de la méthode décrite par Bianchi *et al.* [6]. Cette variante consiste en l'utilisation de l'acétone à la place du 2-isopropanol qui est relativement volatile, facilitant ainsi l'opération d'évaporation et de séchage. Pour cela, 0.6 g de TiO<sub>2</sub> ont été mis en contact avec 30 mL d'acétone (Aldrich, 99.99 %) sous agitation pendant 30 min. Ensuite, le mélange a été versé d'une façon ordonnée sur les plaques de verre préalablement lavées avec de l'eau bidistillée et l'acétone. Après évaporation complète de l'acétone, les plaques ont été séchées pendant une nuit à 110°C afin d'assurer une bonne fixation du TiO<sub>2</sub>. Cette procédure permet la formation

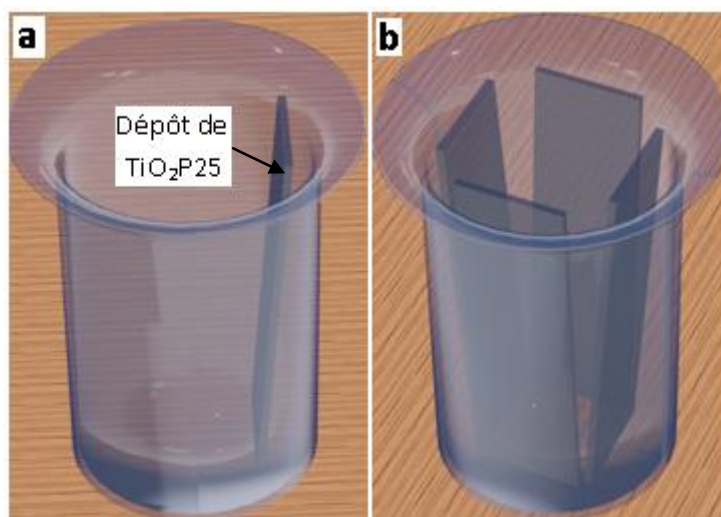
d'une couche fine de  $\text{TiO}_2$ , dont la masse déposée pour chaque plaque de verre est d'environ 0.05 g. Nous le symbolisons dans le présent travail par  $\text{TiO}_2$ -supporté.

### **II.2.2. Photodégradation du cristal violet par le système $\text{TiO}_2$ -supporté/solaire**

L'étude de la dégradation du cristal violet par le  $\text{TiO}_2$ -supporté a été réalisée durant le mois de Juin-2012. La solution du cristal violet à  $10^{-5}$  M (250 mL) en présence de  $\text{TiO}_2$ -supporté a été exposée à la lumière naturelle sous agitation constante. Les plaques de verre de  $\text{TiO}_2$  ont été maintenues avec une légère inclinaison à l'intérieur du bécher de façon que l'agitation magnétique n'a eu aucun effet sur leur positionnement (Figure II.4.a). Comme la largeur de la plaque est relativement faible (2.6 cm), la dimension du bécher permettait l'hébergement au maximum quatre plaques à la fois (Figure II.4.b). Pendant les expériences, des échantillons (4 mL) ont été prélevés à des intervalles de temps sélectionnés pour effectuer le dosage spectrophotométrique. L'influence de quelques paramètres tels que l'effet de la concentration du cristal violet, nombre de plaques de  $\text{TiO}_2$ -supporté, pH de la solution et la présence des cations métalliques ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Zn}^{2+}$ ) a été étudiée. En fin, la réutilisation des plaques de  $\text{TiO}_2$ -supporté a été testée après un simple lavage avec de l'eau bidistillée et séchage pendant 2 h à  $110^\circ\text{C}$ .

### **II.2.3. Photoréduction du Cr(VI) par le système $\text{TiO}_2$ -supporté/solaire**

L'étude de la photoréduction du chrome hexavalent a été réalisée selon la même procédure décrite ci-dessus durant le mois de Juillet-2012. La solution du chrome hexavalent (30 ppm, 200 mL) en présence d'une plaque de  $\text{TiO}_2$ -supporté a été exposée à la lumière naturelle sous agitation constante à partir de 10 h durant 4 h. Nous avons étudié l'influence de quelques paramètres opératoires sur le rendement de la photoréduction. D'abord, nous avons déterminé l'agent organique sacrificiel qui assure une meilleur réduction du chrome hexavalent. Pour cela, l'influence de la présence de méthanol (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.8\%$ ), l'éthanol (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.8\%$ ), EDTA (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$  (titrage)), l'acide oxalique (Sigma-Aldrich,  $\geq 99\%$ ), et l'acide tartrique (Sigma-Aldrich,  $\geq 99.5\%$ ) a été étudiée. Après la sélection de l'agent optimal, nous avons étudié l'effet de sa concentration sur le rendement de réduction du Cr(VI), l'effet de la concentration initiale du Cr(VI), l'effet du pH de la solution, et l'effet de la présence des ions interférents tels que les anions inorganiques ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ , et  $\text{Cl}^-$ ) et les cations métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ). Enfin, le teste de la réutilisation du  $\text{TiO}_2$ -supporté sous les mêmes conditions a été réalisé.



**Figure II.4.** Position des plaques de  $\text{TiO}_2$ -supporté dans le bécher.

### II.3. Élimination simultanée du bleu de méthylène et chrome hexavalent par le processus $\text{TiO}_2/\text{Fe(III)}/\text{solaire}$

Ce travail était focalisé sur l'élimination simultanée de deux différents types de polluants (le  $\text{Cr(VI)}$  et le BM). Le  $\text{TiO}_2$  utilisé dans ce travail est le KRONOS 1077. La solution des ions ferriques comme catalyseur a été préparée par dissolution de  $\text{Fe(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (Riedel-de Haën) en milieu acide. Durant ce travail, nous avons utilisé le montage représenté dans la figure I.1.b (page 67). Les expériences de cette partie ont été faites en mois de Juillet-2013. Premièrement, nous avons étudié l'élimination seule et en mélange en utilisant les processus  $\text{TiO}_2/\text{solaire}$ ,  $\text{Fe(III)}/\text{solaire}$  et  $\text{TiO}_2/\text{Fe(III)}/\text{solaire}$ . Ensuite, nous avons effectué les effets de quelques paramètres opératoires tels que le rapport  $[\text{Cr(VI)}]/[\text{MB}]$ , le pH de la solution et l'ajout du  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Références bibliographiques**

- [1] D.M. Blake, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. (2000) USA.
- [2] G. Li, X.S. Zhao, M.B. Ray, Advanced oxidation of orange II using TiO<sub>2</sub> supported on porous adsorbents: The role of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. Sep. Purif. Technol., 55 (2007) 91-97.
- [3] C.L. Bianchi, S. Gatto, S. Nucci, G. Cerrato, V. Capucci, Self-cleaning measurements on tiles manufactured with micro-sized photoactive TiO<sub>2</sub>. Adv. Mater., 2 (2013) 65-75.
- [4] B. Legube, N. Merlet, R. Brunet. L'Analyse de l'eau. 9<sup>e</sup> édition, Dunod, (2009) Paris.
- [5] R. Enéderson, D.I. Petkowicz, J.H.Z. dos Santos, S.B.C. Pergher, F.G. Penha, Bentonites impregnated with TiO<sub>2</sub> for photodegradation of methylene blue. Appl. Clay Sci., 48 (2010) 602-606.
- [6] C.L. Bianchi, C. Pirola, E. Selli, S. Biella, Photocatalytic NO<sub>x</sub> abatement: The role of the material supporting the TiO<sub>2</sub> active layer. J. Hazard Mater., 211–212 (2012) 203–207.

## **Chapitre 3. Résultats et discussion**

---



## Chapitre 3. Résultats et discussion

### I. Caractérisation et utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub>

#### I.1. Caractérisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub>

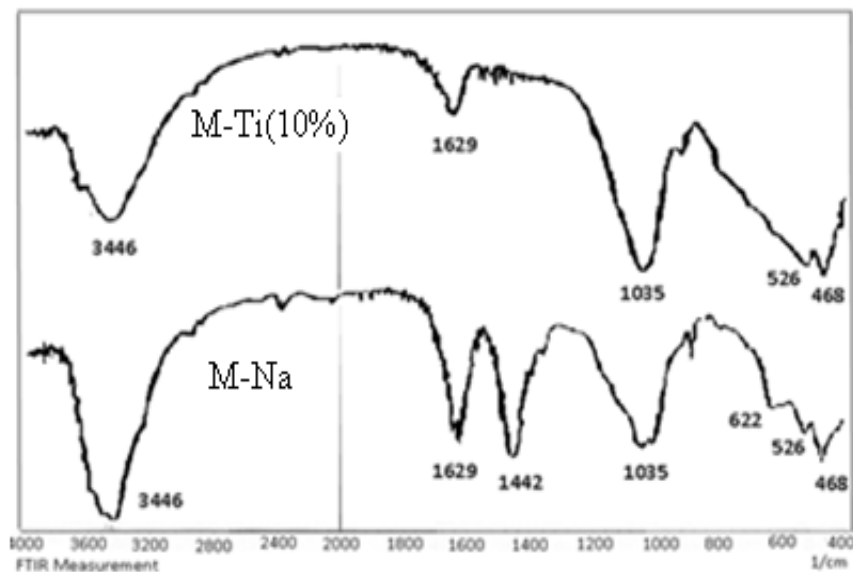
##### I.1.1. Spectroscopie Infrarouge IR

La figure I.1 montre les spectres IRTF (4000-400 cm<sup>-1</sup>) superposés des échantillons M-Na et M-Ti(10%). L'examen de ces spectres fait apparaître des bandes d'absorption qui peuvent être assignées comme suit:

(i): Pour les groupements OH, la bande centrée vers 1630 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation des groupements OH des molécules H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuillets [1]. La bande large située dans l'intervalle 3200-3800 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique [1]. Il est intéressant de noter que ces deux bandes de groupements OH sont réduites d'une façon significative dans l'échantillon M-Ti(10%). Cela s'explique par le fait de calcination de ce matériau durant la procédure du pontage qui provoque l'évaporation d'eau de la structure et adsorbée entre les feuillets de la montmorillonite. Ce résultat sera confirmé également par l'analyse thermique ATD/ATG.

(ii): La bande intense centrée vers 1035 cm<sup>-1</sup> correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O [2]. Les bandes situées à 526 et 468 cm<sup>-1</sup> sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl<sup>VI</sup>, SiOMg<sup>VI</sup> [1]. Il est important de souligner que la bande située à 1035 cm<sup>-1</sup> est devenue plus intense dans l'échantillon M-Ti(10%) et qui peut être attribuée à la combinaison de TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> [3]. De plus, la bande large entre 400 et 800 cm<sup>-1</sup> dans le spectre de l'échantillon M-Ti(10%), est plus intense que celle de M-Na avec la disparition du pic situé à 622 cm<sup>-1</sup>. Cela peut être dû à la superposition du pic de vibration du TiO<sub>2</sub> avec les pics de vibrations d'origine de la montmorillonite [4], où il est usuel que la vibration d'élongation Ti-O soit formée dans cette région [3, 5].

(iii): La bande située à 1442 cm<sup>-1</sup> est attribuée aux vibrations de déformation des groupes CH<sub>3</sub> [1]. Cette bande disparaît complètement dans le spectre de M-Ti(10%). Ceci est probablement dû à l'effet de calcination.



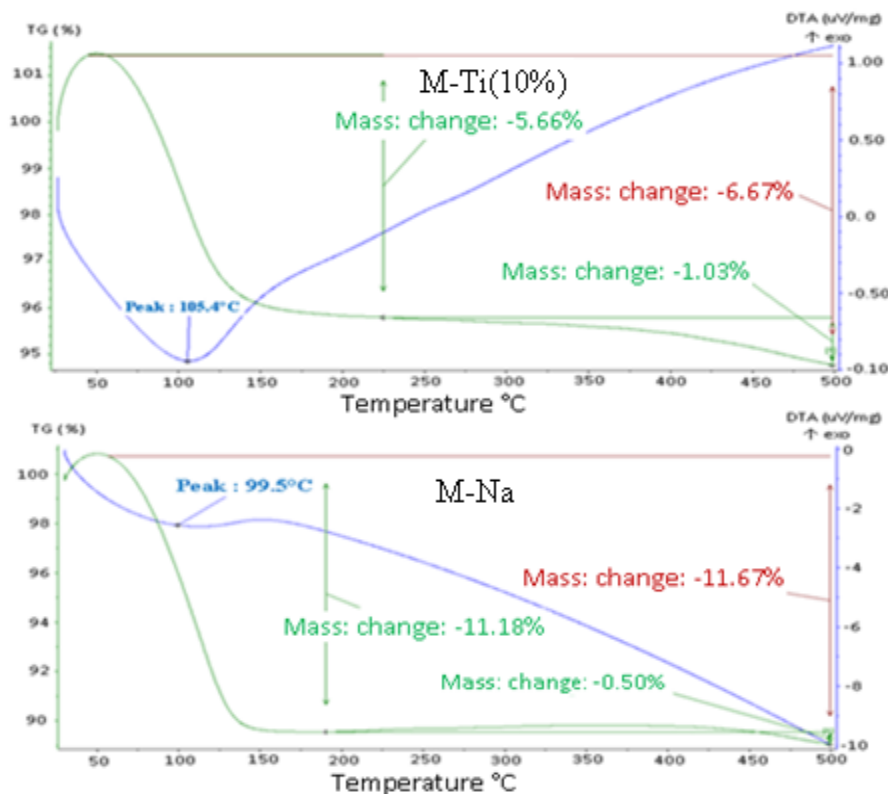
**Figure I.1.** Spectres IRTF des échantillons M-Na et M-Ti(10%).

### I.1.2. Analyse thermique ATD/ATG

La figure I.2 reporte les thermogrammes de ATD/ATG enregistrés dans la plage de températures de 25 à 500°C sur l'échantillon de départ (M-Na) et sur l'échantillon ponté (M-Ti(10%)). Pour les deux échantillons, la courbe ATG montre la perte de masse en deux étapes de 25 à 200 et 200 à 500°C.

La première étape correspond à une perte de masse de 11.18 et 5.66 % pour M-Na et M-Ti(10%) respectivement. Ce changement de masse dans ce niveau est dû à l'évaporation de l'eau physisorbée [5, 6]. La courbe ATD présente des pics endothermiques à 99.5°C (M-Na) et 105.4°C (M-Ti(10%)) ce qui confirme la perte d'eau adsorbée. Le faible changement de la masse dans l'échantillon M-Ti(10%) par rapport à celui de M-Na est attribué à l'effet de la calcination à 350°C pendant la préparation.

La deuxième étape montre une petite perte de masse de 0.50% et 1.03 % pour M-Na et M-Ti(10%) respectivement qui pourrait correspondre à la désorption des molécules d'eau les plus adsorbées à la structure et l'évaporation des traces organiques. Ces résultats de la perte de masse avec la calcination de M-Ti(10%) sont compatibles avec les résultats IR.



**Figure I.2.** Thermogrammes ATD/ATG des échantillons M-Na et M-Ti(10%).

### I.1.3. Surface spécifique (BET)

La figure I.3 présente les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons M-Na et M-Ti(10%). D'après cette figure, les isothermes enregistrées ont des allures générales quasiment similaires pour les deux échantillons et possèdent la forme typique de matériaux mésoporeux et appartiennent au type 2, avec une boucle d'hystérésis évident de type H3 [7]. Ceci laisse confirmer que le matériau contient une distribution continue de mésopores et macropores. Ces résultats seront confirmés par les analyses de MEB.

Toutefois, la distribution de la taille moyenne des pores, déterminée par la méthode de BJH, est autour d'une valeur moyenne qui est pratiquement de même ordre de grandeur pour les deux échantillons, d'environ 4 nm comme l'illustre la figure I.4. Parallèlement, d'après la même figure, le volume total des pores a évidemment augmenté de 0.107 à 0.144 cm<sup>3</sup>/g après le pontage correspond à une faible augmentation de la surface spécifique déterminée à l'aide de l'équation de BET de 49.4 à 51.5 m<sup>2</sup>/g.

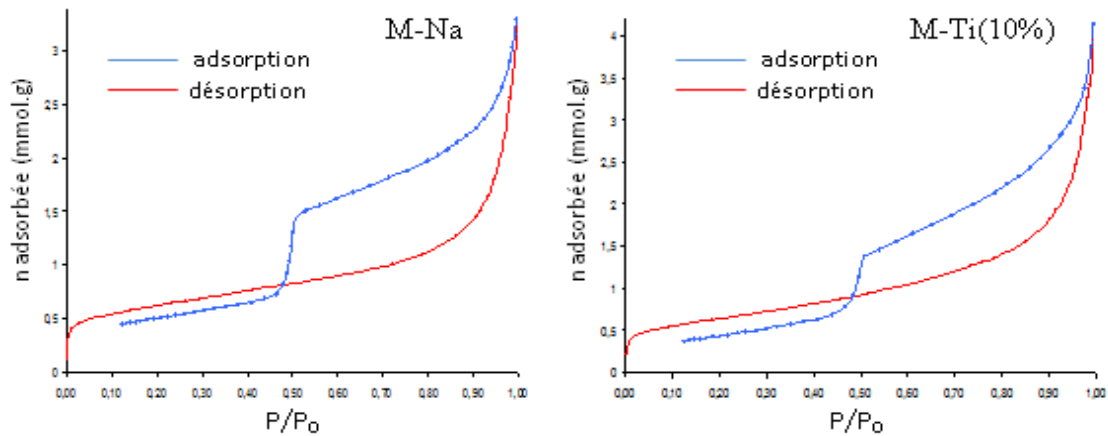


Figure I.3. Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons M-Na et M-Ti(10%).

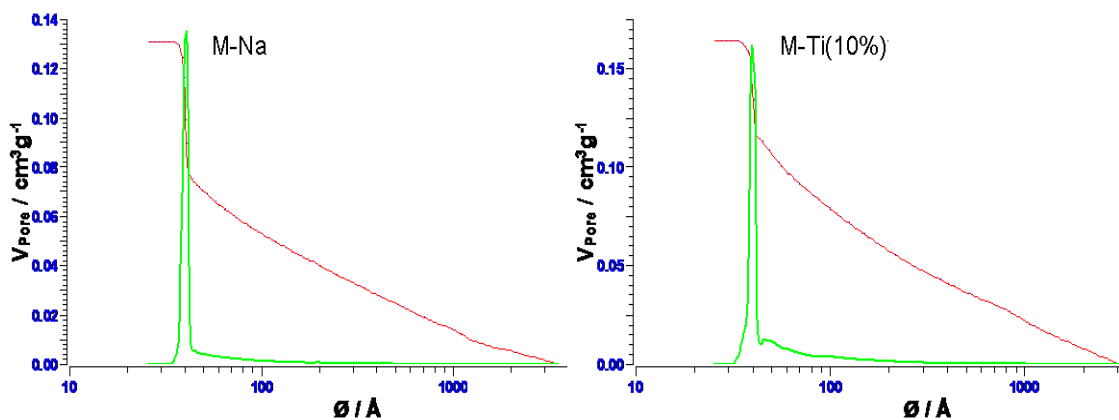


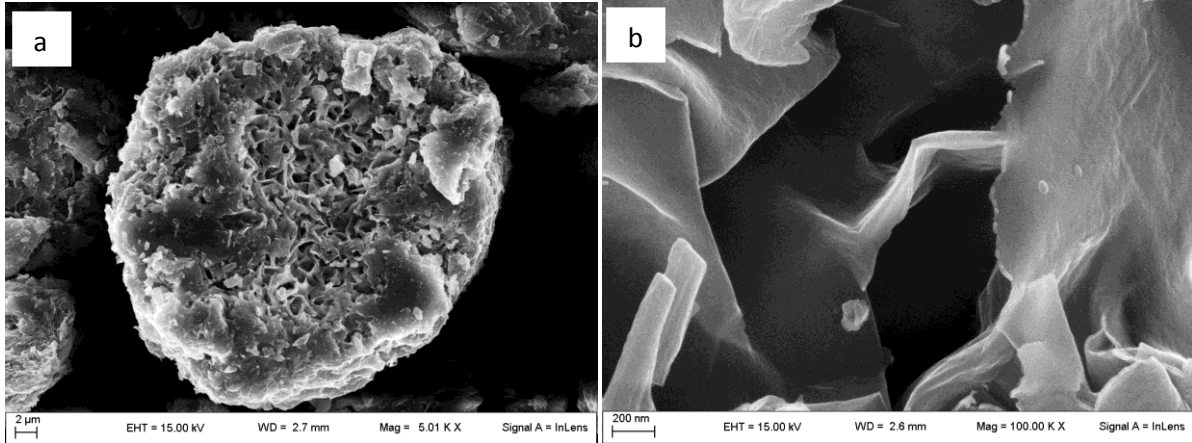
Figure I.4. Distribution des pores selon la méthode BJH de M-Na et M-Ti(10%).

#### I.1.4. Analyse MEB

Avant d'aborder la déposition des particules du TiO<sub>2</sub> sur la surface de la montmorillonite, il est intéressant de montrer la porosité de ce matériau. En général, la phase solide du minéral argileux peut être décrite en trois unités d'après l'échelle de la taille : le feuillet, la particule et l'agrégat. La particule est constituée de plusieurs feuillets et fait généralement plus que 8 nanomètres d'épaisseur. Par ailleurs, l'agrégat est un ensemble de particules primaires orientées dans toutes les directions. Les agrégats ont une taille qui varie de 0.1 à 10 microns.

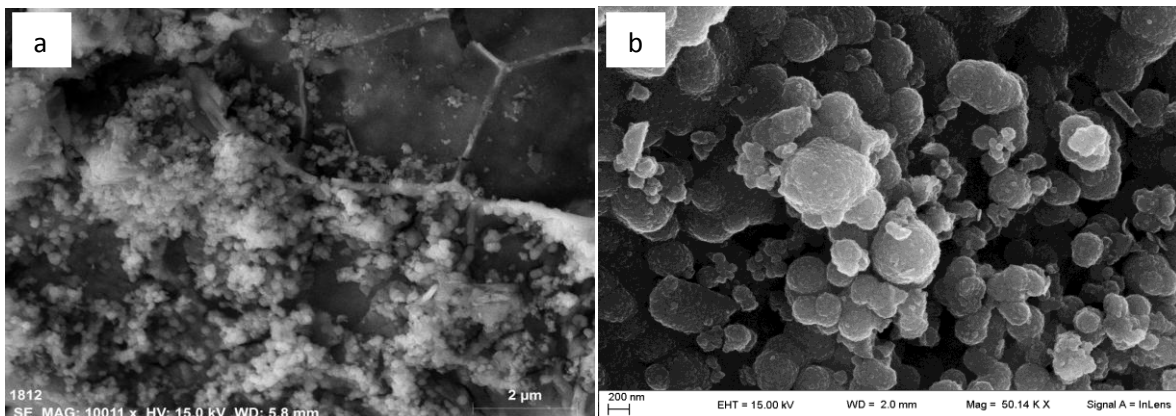
La figure I.5 illustre les micrographies obtenues par MEB de l'échantillon M-Na à deux différentes échelles (2  $\mu\text{m}$  et 200 nm). La première image (Figure I.5.a) (à 2  $\mu\text{m}$ ) représente la forme sphérique d'un agrégat de la montmorillonite. Nous remarquons que cet agrégat a également une texture poreuse sous forme des flocons cohérents. La deuxième image (Figure I.5.b) correspondant à une échelle de 200 nm (dix fois plus petite que la première), démontre clairement la morphologie compacte caractéristique des feuillets de la montmorillonite, ainsi

les espaces interfoliaires sous formes des pores. Nous constatons d'après ces résultats que la montmorillonite a différents types d'espaces poreux (intra-particulaire, inter-particulaire et inter-agrégats) ce qui est primordial pour la procédure du pontage.

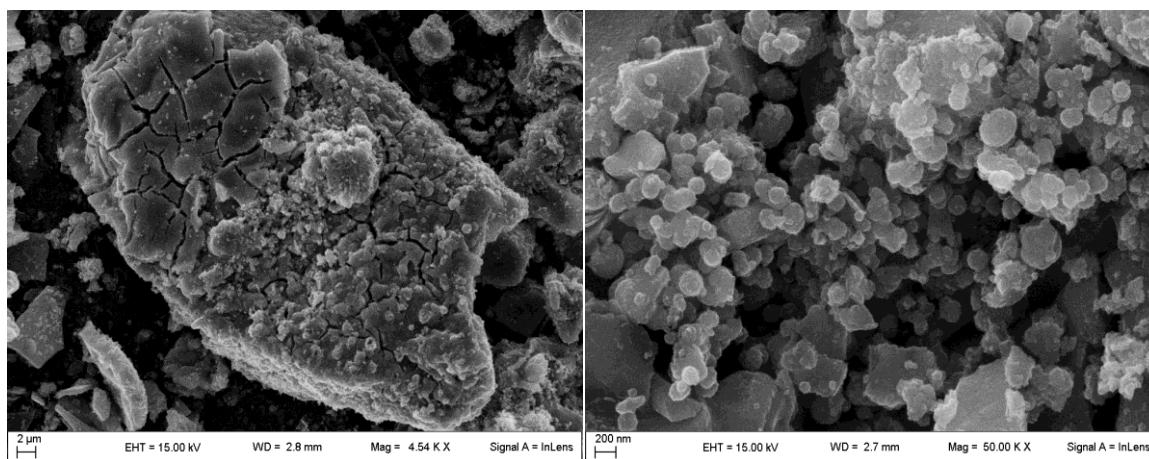


**Figure I.5.** Micrographies MEB de M-Na à deux échelles (a : 2 µm ; b : 200 nm).

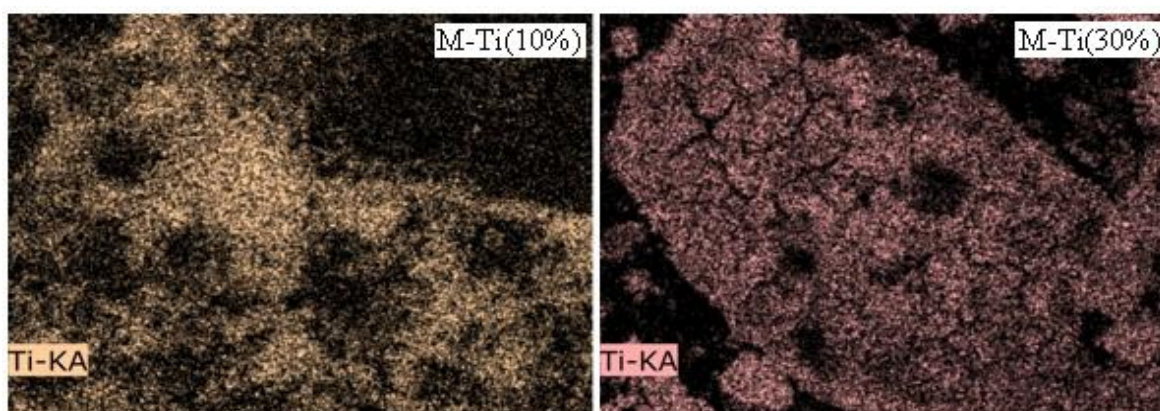
Les figures I.6 et I.7 représentent respectivement les micrographies MEB des échantillons M-Ti(10%) et M-Ti(30%) à deux échelles (2 µm et 200 nm). Ces images montrent le changement de la morphologie de la montmorillonite par l'apparition des grains sphéroïdes correspondant aux particules du TiO<sub>2</sub> dans l'échantillon M-Ti(10%) et beaucoup plus dans l'échantillon M-Ti(30%). Il convient de signaler qu'avec une forte concentration de Ti (le cas de M-Ti(30%)), la formation des agrégats est plus observée ce qui peut diminuer la surface spécifique des particules de TiO<sub>2</sub>. De plus ces agrégats peuvent bloquer une forte fraction de pores de la surface de la montmorillonite qui conduit à la diminution de la capacité d'adsorption du matériau. En outre, la façon de déposition et la distribution des particules de TiO<sub>2</sub> sur la surface de la montmorillonite est dissemblable (Figure I.8).



**Figure I.6.** Micrographies MEB de M-Ti(10%) à deux échelles (a : 2 µm ; b : 200 nm).



**Figure I.7.** Micrographies MEB de M-Ti(30%) à deux échelles (2 µm et 200 nm).



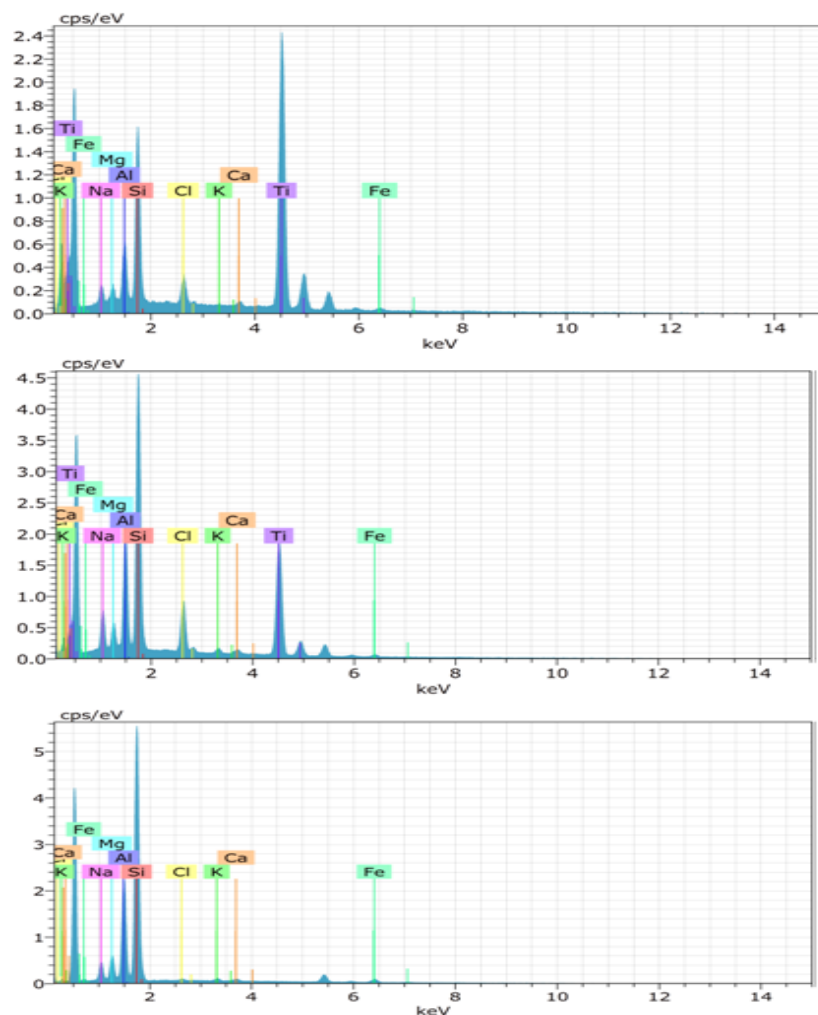
**Figure I.8.** Distribution des particules du TiO<sub>2</sub> dans M-Ti(10%) et M-Ti(30%) (2 µm).

### I.1.5. Analyse EDS

En guise de comparaison, la figure I.9 reporte les résultats de l'analyse EDS des échantillons M-Na, M-Ti(10%) et M-Ti(30%). La composition élémentaire de ces derniers est indiquée dans le tableau I.1. A partir de la figure I.9, des pics Ka liés à Ti à 0.26 et 4.25 keV sont présentés dans les spectres de M-Ti(10%) et M-Ti(30%) avec une forte intensité dans le dernier. Cela conjugue également l'insertion de Ti dans la montmorillonite durant la procédure du pontage.

Nous remarquons d'après le tableau I.1 et dans le cas de l'échantillon M-Na, que les éléments Si et Al sont estimés à 60.06 et 20.81 % en masse respectivement ce qui est en accord avec les principaux éléments formant la montmorillonite. Ces éléments sont les cations communs susceptibles d'occuper les centres de la couche tétraédrique de la montmorillonite. D'autre cations confirme la composition idéale de la montmorillonite existent comme le Fe et le Mg avec des rapports de 6.07 et 5.37 % respectivement qui sont souvent les cations octaédriques.

De plus, les cations interfoliaires ou cations compensateurs (Na : 4.84 %, Ca : 1.25 % et K : 1.03 %) présentent avec une majorité de Na ce qui confirme le fait du traitement de l'homoionisation sodique. Ces cations, grâce à leurs petites tailles, sont les principaux éléments responsables de l'hydratation et du gonflement de la montmorillonite. Néanmoins, pour les échantillons M-Ti(10%) et M-Ti(30%), il y a un changement dans la composition avec l'apparition d'une forte fraction du Ti qui représente 48.56 et 61.12 % dans les deux composites respectivement. Le Ti dans ces échantillons remplace systématiquement les autres éléments constituant la montmorillonite par le fait de la dilution ce qui conduit à la diminution des proportions des autres éléments. En revanche, les proportions du Ti obtenues dans M-Ti(10%) et M-Ti(30%) sont beaucoup plus supérieures que 10 et 30 % (proportions de base). Ceci est lié à l'étape de calcination opérée à 350°C durant le pontage: comme révélé par l'analyse thermique ATD/ATG, la perte de l'eau adsorbée et de structure justifie l'augmentation de la teneur du Ti observé [8].



**Figure I.9.** Spectres EDS des échantillons M-Na, M-Ti(10%) et M-Ti(30%).

**Tableau I.1.** Composition élémentaire EDS de M-Na, M-Ti(10%) et M-Ti(30%) en (%).

| Elément   | Si    | K    | Al    | Mg   | Fe   | Na   | Ca   | Cl   | Ti    |
|-----------|-------|------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| M-Na      | 60.06 | 1.03 | 20.81 | 5.37 | 6.07 | 4.84 | 1.25 | 0.57 | -     |
| M-Ti(10%) | 25.26 | 1.27 | 8.58  | 1.64 | 2.24 | 3.25 | 1.48 | 7.72 | 48.56 |
| M-Ti(30%) | 19.90 | 0.43 | 6.65  | 2.16 | 1.69 | 3.37 | 1.05 | 3.63 | 61.12 |

### I.1.6. Analyse DRX

La figure I.10 représente la superposition des diffractogrammes des échantillons M-Na et M-Ti(10%). Globalement, nous remarquons que la structure de la montmorillonite n'est pas désintégrée par l'effet du pontage. Nous observons dans les deux spectres, des réflexions caractéristiques de la montmorillonite à  $2\Theta = 19.9^\circ$  et  $2\Theta = 36.51^\circ$  [9]. L'intensité de ces pics diminue dans le spectre de l'échantillon M-Ti(10%) par l'effet de dilution. Nous remarquons dans le diffractogramme enregistré dans l'intervalle angulaire en  $2\Theta$  [1, 10°], la présence d'un pic intense à  $2\Theta = 5.87^\circ$  dans le spectre de M-Na correspondant à la distance basale  $d_{(001)}$  de la montmorillonite. Ce pic confirme la porosité intra-particulaire observée par l'image obtenue par l'analyse de MEB (Figure I.5). Cependant, ce pic est divisé en deux petits pics dans l'échantillon M-Ti(10%) situés à  $2\Theta = 5.68$  et  $7.47^\circ$ . Cette scission est une indication claire de l'introduction du TiO<sub>2</sub> dans l'espace interfoliaire. Le spectre de M-Ti(10%) montre également des réflexions de TiO<sub>2</sub> anatase à des valeurs de  $2\Theta$  : 25.30, 37.85 et  $47.99^\circ$  correspondantes à des plans cristallins (101), (004) et (200) respectivement [9]. La taille moyenne des cristallites de TiO<sub>2</sub> anatase typique (à 101) est estimée d'environ 20 nm.



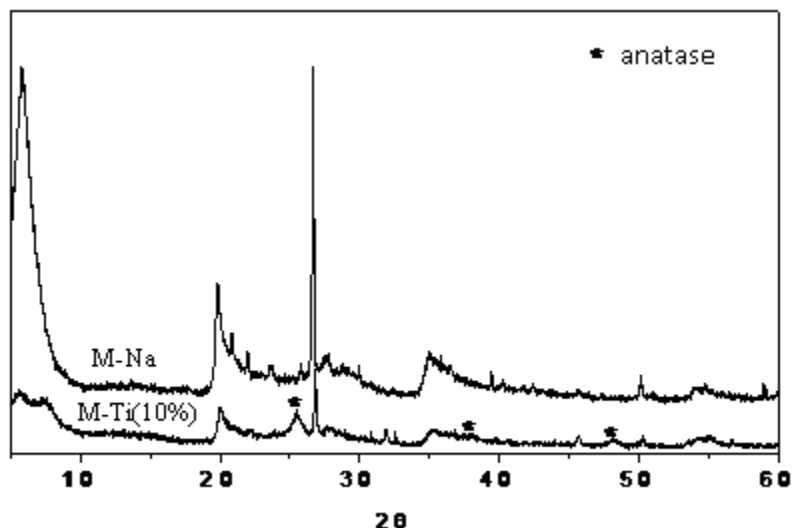


Figure I.10. Spectres DRX des poudres de M-Na et M-Ti(10%).

### I.1.7. Analyse XPS

Le spectre général de l'analyse XPS de l'échantillon M-Ti(10%) est présenté sur la figure I.11. Ce spectre renferme plusieurs raies qui peuvent être attribuées à divers éléments. Le pic à 284.8 eV est assigné au C 1s, le carbone aliphatique classique C-(C, H). Ce carbone est généralement présent dans tous les échantillons en tant que trace de contamination comme il est utilisé pour la calibration durant l'analyse [10]. Pour le titane, le spectre présente différents signaux des électrons provenant des orbitales 2s, 3s, 3p et 2p où le signal principal représentant le titane (Ti 2p) est celui à 458.5 eV [11].

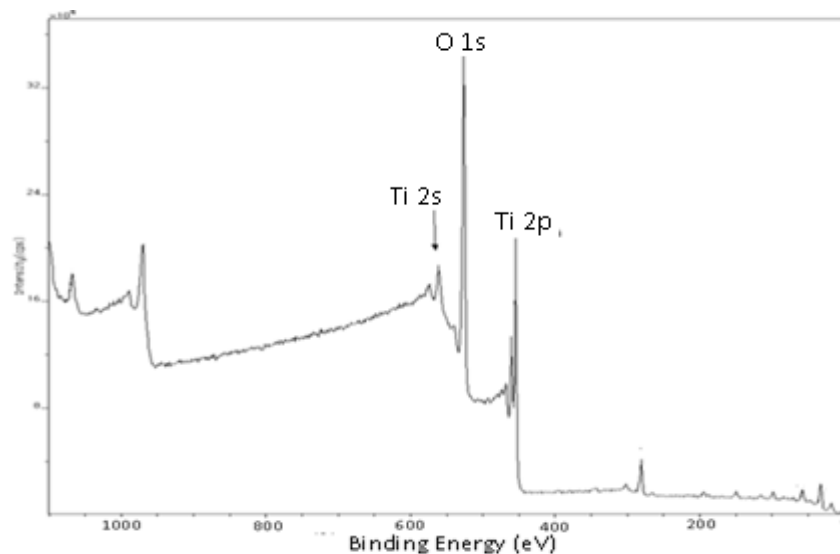
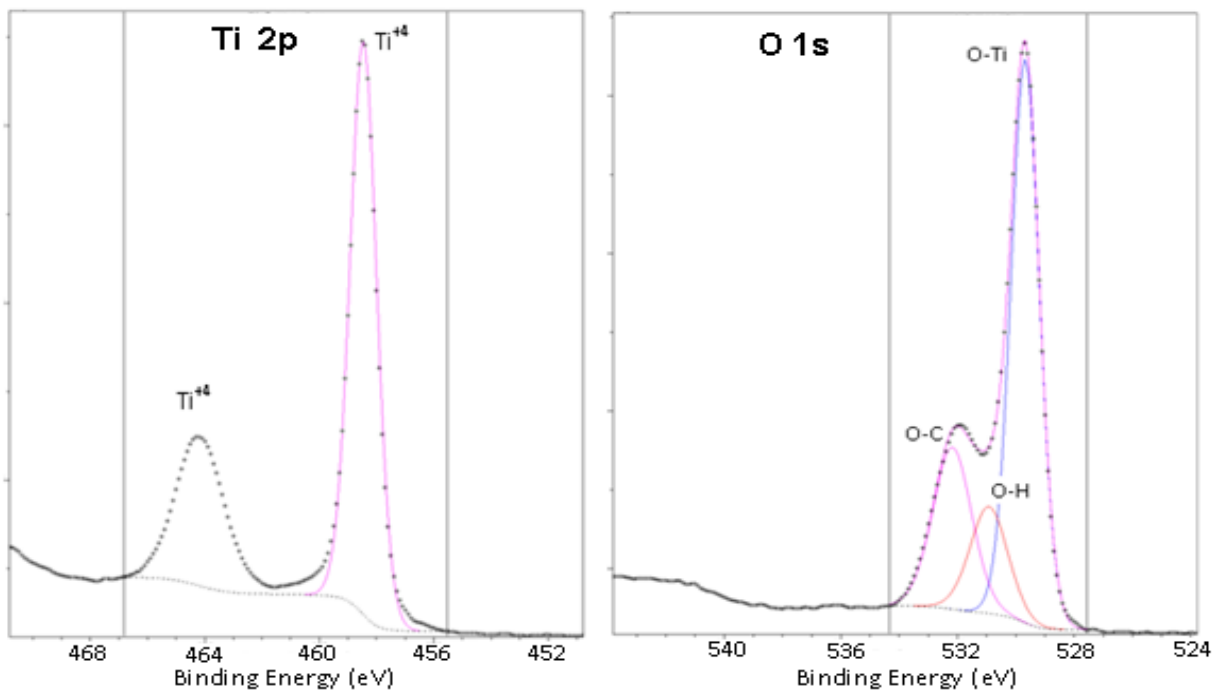


Figure I.11. Spectre XPS général de l'échantillon M-Ti(10%).

Les spectres relatifs aux zones énergétiques (haute résolution) du titane Ti 2p et de l'oxygène O 1s sont présentés dans la figure I.12. Nous observons que le titane existe sous forme d'un doublet spectral caractéristique des orbitales Ti 2p<sup>3/2</sup> et Ti 2p<sup>1/2</sup> à des énergies de liaison respectives de 458.5 et 464.2 eV indiquant la présence des espèces Ti<sup>4+</sup> (TiO<sub>2</sub>). Cependant, le spectre de l'oxygène O 1s se décompose en trois bandes. La plus intense est située à 529.67 eV, et qui correspond à la liaison entre O et Ti dans la matrice du TiO<sub>2</sub> [10]. Les deux autres à 530.91 et 532 eV sont attribuées aux groupements hydroxyles de la surface O-H et la liaison avec carbone de contamination O-C respectivement [10]. A partir de ces résultats, il peut être conclu que le titane existe seulement sous l'état d'oxydation (IV). Néanmoins, les pics correspondant aux états (II) et (III) n'ont pas été observés dans le spectre d'haute résolution du Ti 2p. Cela confirme que nos conditions de pontage appliquées ont permis d'élaborer uniquement le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> typique sur la surface de la montmorillonite et non le TiO et le Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



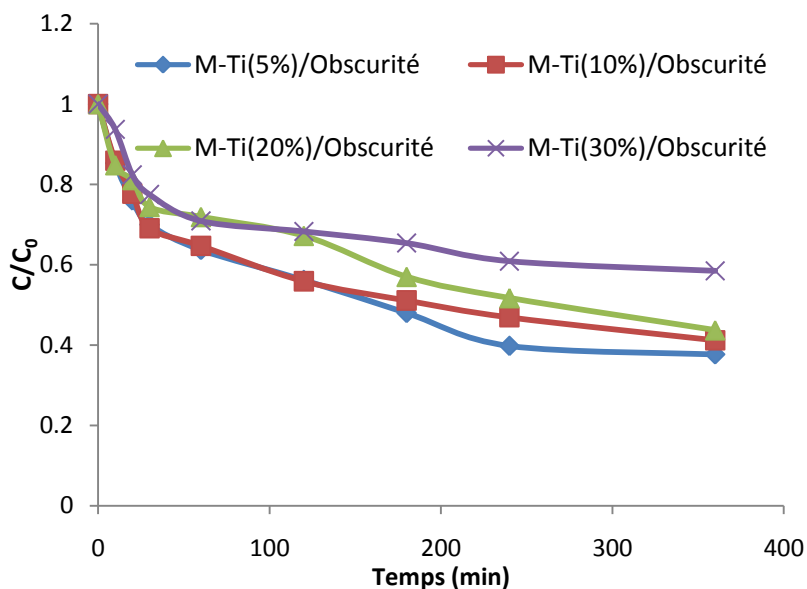
**Figure I.12.** Spectres des zones énergétiques (haute résolution) de Ti 2p et O 1s.

## I.2. Utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> pour le traitement photocatalytique

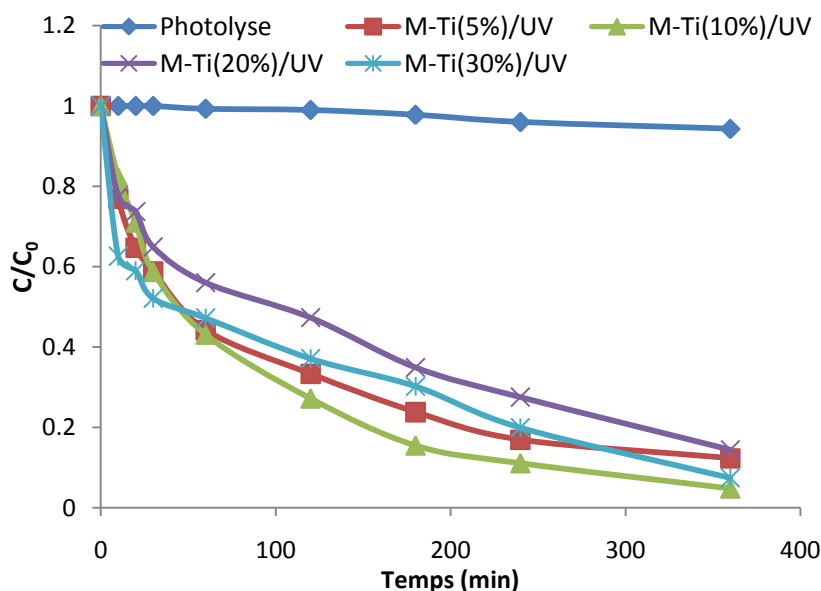
### I.2.1. Effet du rapport de TiO<sub>2</sub>/montmorillonite sur la décoloration du cristal violet

L'étude de l'activité photocatalytique des différents échantillons photocatalyseurs supportés à différents rapports du Ti : M-Ti(5%), M-Ti(10%), M-Ti(20%) et M-Ti(30%), a été réalisée vis-à-vis de l'élimination en milieu aqueux du cristal violet (CV) très utilisé dans le domaine de l'industrie textile. Le choix de ce colorant cationique est justifié par le fait qu'il est connu d'être facilement dégradable par l'action photocatalytique afin de bien choisir le photocatalyseur idéal. Tout de même, il est important de rappeler que le teste de la photoactivité a été fait par la comparaison entre le rendement d'élimination photocatalytique en présence du photocatalyseur sous irradiation UV, le rendement de l'adsorption à l'obscurité et le rendement de la photolyse directe sous les mêmes conditions. Les figures I.13 et I.14 représentent respectivement la superposition des courbes de variation de la proportion ( $C/C_0$ ) du CV éliminé en fonction du temps par adsorption à l'obscurité et sous irradiation UV en présence de différents échantillons photocatalyseurs. De plus, les taux d'élimination du CV à l'obscurité et sous irradiation UV après 6 h de réaction sont présentés dans le tableau I.2. D'après l'ensemble de ces résultats, nous constatons que : (i) la photolyse directe de la solution du CV à une concentration de  $10^{-4}$  M est estimée à 5.7 % après 6 h d'irradiation. (ii) l'adsorption du CV diminue avec l'augmentation du rapport TiO<sub>2</sub>/montmorillonite. Cela pourrait s'expliquer par la décroissance de la porosité de la montmorillonite en augmentant la charge des agrégats du TiO<sub>2</sub> dans l'espace interfoliaire ce qui mène à la diminution des sites actifs pour l'adsorption des molécules du CV. (iii) Nous remarquons par rapport aux taux d'adsorption du CV que tous les échantillons avec différents rapport du TiO<sub>2</sub> sous irradiation UV manifestent une activité photocatalytique vis-à-vis de l'élimination du CV. En effet, l'échantillon M-Ti(10%) a permis d'éliminer 97.1 % du CV au bout de 6 h au moment où les échantillons M-Ti(5%), M-Ti(20%) et M-Ti(30%) ont éliminé 87.6, 85.5 et 92.5 % respectivement. Si nous comparons ces taux d'élimination sous irradiation par rapport aux taux d'adsorption, nous constatons que l'adsorption fait partie d'une large fraction pour le taux d'élimination totale sous UV pour le cas de l'échantillon M-Ti(5%) (62.2 %). Cependant, dans le cas de l'échantillon M-Ti(30%), malgré le faible taux d'adsorption (41.4%), l'élimination sous UV est plus importante. Ceci pourrait indiquer que le rapport : TiO<sub>2</sub>/montmorillonite joue un rôle déterminant à la fois sur le pouvoir d'adsorption et l'action photocatalytique et par conséquent sur le rendement d'élimination totale : la capacité d'adsorption augmente également avec la diminution du rapport, ainsi que l'activité

photocatalytique est plus importante lorsque le rapport du TiO<sub>2</sub> augmente. Nous pouvons conclure d'après cette étude que l'échantillon M-Ti(10%) qu'ayant une bonne corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique, est le photocatalyseur idéal. Celui-ci a été utilisé pour réaliser la suite des essais.



**Figure I.13.** Adsorption à l'obscurité du CV par les différents photocatalyseurs. Conditions opératoires: [CV] :  $10^{-4}$  M, [photocatalyseur] : 0.16 g/L, pH naturel.



**Figure I.14.** Décoloration du CV sous irradiation UV par les différents photocatalyseurs. Conditions: [CV] :  $10^{-4}$  M, [photocatalyseur] : 0.16 g/L, pH naturel.

**Tableau I.2.** Taux de décoloration du CV par les différents photocatalyseurs.

| Décoloration (%) | M-Ti(5%) | M-Ti(10%) | M-Ti(20%) | M-Ti(30%) |
|------------------|----------|-----------|-----------|-----------|
| Adsorption       | 62.2     | 58.7      | 56.2      | 41.4      |
| Sous UV          | 87.6     | 97.1      | 85.5      | 92.5      |

Note : Comme notre type du photocatalyseur combine à la fois l'adsorption simple et la dégradation photocatalytique afin d'éliminer les colorants différemment aux photocatalyseurs commerciaux, nous utilisons les termes *élimination* et *décoloration* pour décrire la réaction sous UV au lieu de *dégradation*.

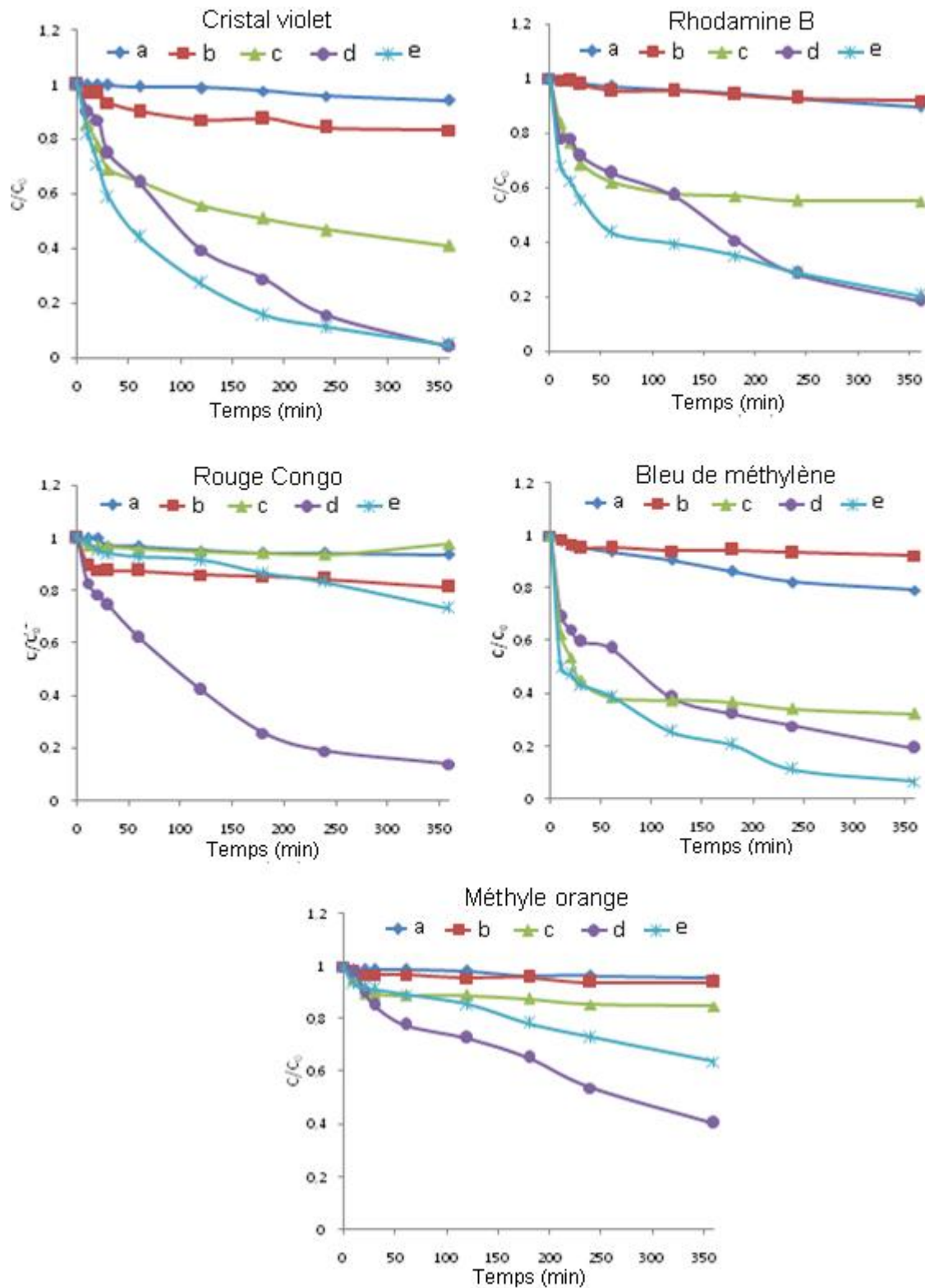
### I.2.2. Décoloration de quelques colorants: étude comparative

Pour évaluer l'efficacité de M-Ti(10%) vis-à-vis de différents types de colorants, ainsi de comparer son efficacité avec celle de TiO<sub>2</sub>P25, nous avons réalisé des expériences de photolyse, d'adsorption et sous irradiation UV pour chaque colorant en utilisant le M-Ti(10%) et le TiO<sub>2</sub>P25 sous les mêmes conditions expérimentales. Comme déjà indiqué précédemment, les colorants ciblés dans cette étude sont le cristal violet (CV), la rhodamine B (RB), le rouge congo (RC), le bleu de méthylène (BM) et le méthyle orange (MO). Les résultats de décoloration de chaque colorant sont présentés dans la figure I.15 et le tableau I.3. L'analyse de ces résultats montre que la décoloration des colorants par la photolyse directe après 6 h d'irradiation UV, est plus importante pour le BM et la RB avec des taux de 20.6 et 10.3 % respectivement. Tandis que les autres colorants présentent des taux plus faibles (RG : 6.2 %, CV : 5.6 % et MO : 4.4 %). Les résultats de l'adsorption à l'obscurité sur le TiO<sub>2</sub>P25 montrent des faible taux d'adsorption des colorants dans l'ordre de 6.0 à 18.6 %, où le RG et le CV ont les valeurs les plus élevées. Cependant, l'adsorption des colorants ne présente pas les mêmes affinités vis-à-vis de la surface de M-Ti(10%). Les colorants cationique s'adsorbent plus sur la surface avec des taux relativement élevés (BM : 67.6 %, CV : 58.7 % et RB : 45 %). Cela pourrait être dû à les fortes interactions mises en jeu entre les groupements positifs des colorants cationiques et la surface de M-Ti(10%). En outre, la forte adsorption de BM par rapport aux CV et RB peut être expliqué par l'ordre décroissant de la taille de ces colorants (BM : 319.852 g/mol, CV : 407.979 g/mol, RB : 479.01 g/mol) qui s'agit sur la mobilité et la pénétration dans les pores de M-Ti(10%). Néanmoins, le MO et le RG ont des taux d'adsorption beaucoup plus faible (MO : 14.9 % et RG : 6.2 %). Ceci est attribué à la présence des groupements sulfonates dans ces deux molécules donnant une charge négative qui défavorise l'adsorption en augmentant les forces de répulsion

électrostatiques avec la surface de M-Ti(10%). De plus, la grande taille du RG (696.663 g/mol) aussi peut s'agir négativement sur sa fixation dans les pores de M-Ti(10%). En général, nous pouvons dire que l'adsorption de ses cinq colorants sur la surface de M-Ti(10%) est essentiellement de nature électrostatique.

L'adsorption des colorants sur la surface du photocatalyseur est l'étape initiale précédant l'action photocatalytique. Elle est le siège d'une interaction de molécule à dégrader et la surface du photocatalyseur où les radicaux sont générés. Ce sont en principe ces molécules à l'état adsorbé qui conditionneraient la vitesse initiale de la dégradation photocatalytique [12]. D'après les résultats obtenus, les taux de dégradation des colorants par le TiO<sub>2</sub>P25 malgré sa faible capacité d'adsorption, à l'exception de MO (59.6 %) sont plus de 80 % après 6 h d'irradiation qui conjugue une contribution nette de l'acte photocatalytique en produisant des espèces radicalaires pour décomposer les molécules colorantes adsorbées et autour de la surface du photocatalyseur. Par contre, les taux de décoloration par le M-Ti(10%) sous UV suivent la même tendance que l'adsorption: CV (97.1%) > BM (93.2 %) > RB (79.8 %) > MO (36.1 %) > RG (22.6 %). Nous pouvons noter que les colorants anioniques ont des taux de décoloration relativement faibles. Cet ordre est dû certainement à la capacité d'adsorption sur la surface de M-Ti(10%) pour chaque colorant. Comme les colorants cationiques s'adsorbent bien sur la surface de M-Ti(10%), et par conséquent seront plus proches aux particules du TiO<sub>2</sub> fixées sur la surface de M-Ti(10%), ces molécules ont une tendance à être dégradées par les radicaux hydroxyles générés sous irradiation UV. Cependant, on constate précisément une allure inverse en ce qui concerne les colorants anioniques : une faible teneur d'adsorption conduit à un faible taux de décoloration sous UV.

Nous pouvons suggérer, d'après la comparaison entre les rendements de dégradation par le TiO<sub>2</sub>P25 et la décoloration par M-Ti(10%) que ce dernier, due à sa morphologie, combine à la fois l'adsorption et la photocatalyse (sous irradiation UV) pour éliminer la charge colorante dans l'eau avec une efficacité relativement élevée. En outre, la capacité d'adsorption de M-Ti(10%) pourrait contribuer à la fixation des composés intermédiaires produits au cours de la dégradation pour une oxydation supplémentaire. Nous avons aussi remarqué que la décantation des particules de M-Ti(10%) à la fin des essais est beaucoup plus rapide que le TiO<sub>2</sub>P25 ce qui est souhaitable dans les stations de traitement photocatalytique.



**Figure I.15.** Décoloration des différents colorants (a): photolyse, (b): TiO<sub>2</sub>P25 (à l'obscurité), (c): M-Ti(10%) (à l'obscurité), (d): TiO<sub>2</sub>P25 (Sous UV), (e): M-Ti(10%) (Sous UV).

Conditions: [colorant] : 10<sup>-4</sup> M, [photocatalyseur] : 0.16 g/L, pH naturel.

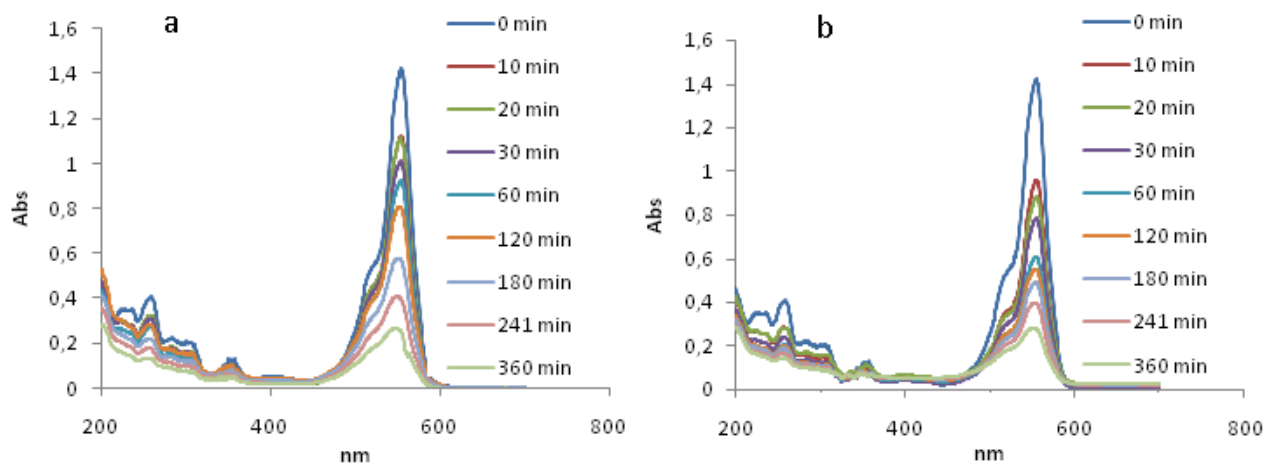
**Tableau I.3.** Taux de décoloration de différents colorants à l'obscurité et sous UV.

|                      |               | Taux d'élimination (%) |      |      |      |      |
|----------------------|---------------|------------------------|------|------|------|------|
|                      |               | CV                     | RG   | BM   | MO   | RB   |
|                      | Photolyse     | 5.6                    | 6.2  | 20.6 | 4.4  | 10.3 |
| TiO <sub>2</sub> P25 | A l'obscurité | 16.4                   | 18.6 | 7.6  | 6.0  | 8.1  |
|                      | Sous UV       | 95.8                   | 85.9 | 80.7 | 59.5 | 81.2 |
| M-Ti(10%)            | A l'obscurité | 58.7                   | 6.2  | 67.6 | 14.9 | 45   |
|                      | Sous UV       | 97.1                   | 22.6 | 93.2 | 36.1 | 79.8 |

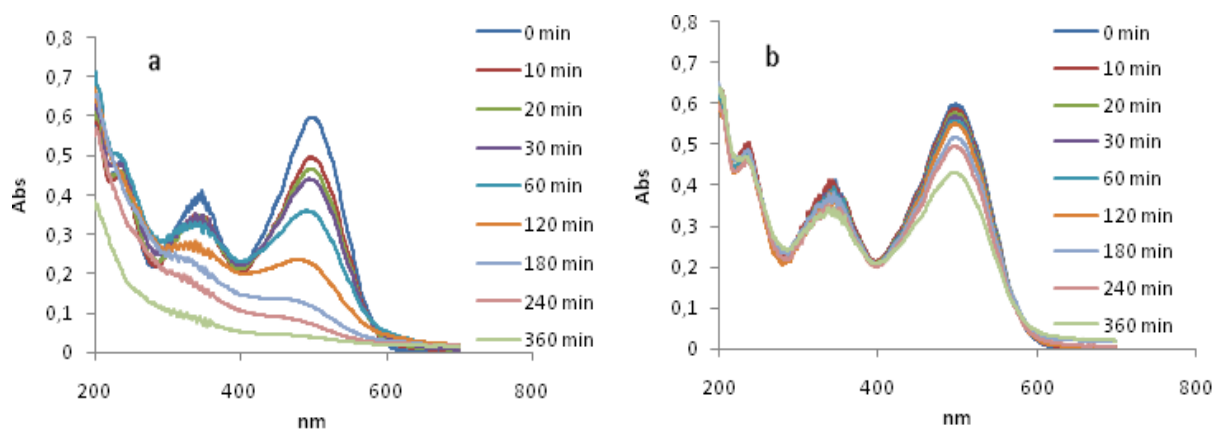
A titre d'exemple, les figures I.16-I.18 représentent l'étude spectrale de la décoloration photocatalytique de RB, RG et BM respectivement par TiO<sub>2</sub>P25 et M-Ti(10%) montrant la destruction des bandes des groupes fonctionnels (chromophores et auxochromes) caractéristiques des différentes transitions électroniques qui constituent la molécule ( $\pi-\pi^*$  et  $n-\pi^*$ ). Il est important de noter que ces transitions électroniques sont les responsables de l'absorption dans le domaine UV visible. En effet, s'il y a plusieurs chromophores et notamment si les doubles liaisons sont conjuguées ( $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ ), l'absorption se déplace vers les grandes longueurs d'onde c'est-à-dire de l'ultraviolet vers le visible et la molécule devient colorée (molécule chromogène). Les auxochromes sont des groupes d'atomes ionisables fixés sur la molécule chromogène provoquant un accroissement de l'intensité de la couleur (effet hyperchrome) ou un déplacement de l'absorption vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome).

En tenant compte à la limite de détection de l'analyse de spectrophotométrie UV-Visible, des aliphatiques pourraient exister dans la solution comme des intermédiaires après la destruction de tous les groupements provoquant les transitions électroniques dans la molécule. Cependant, basant sur le caractère oxydant non sélectif des radicaux hydroxyles, ces intermédiaires aliphatiques peuvent être dégradés jusqu'à une minéralisation totale des molécules en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux.

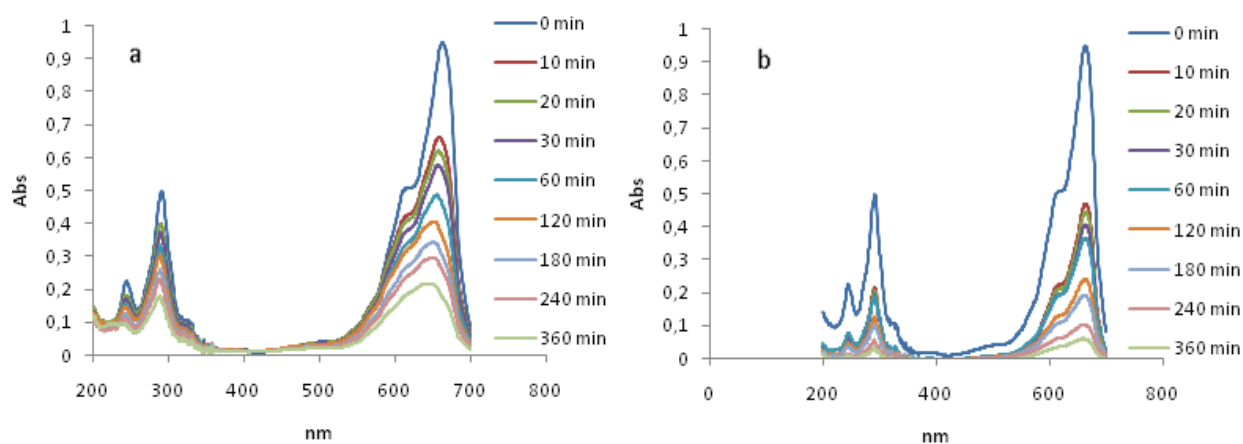




**Figure I.16.** Evolution du spectre UV-Visible de la décoloration photocatalytique de RB en fonction de temps, a : TiO<sub>2</sub>P25 ; b : M-Ti(10%).



**Figure I.17.** Evolution du spectre UV-Visible de la décoloration photocatalytique de RG en fonction de temps, a : TiO<sub>2</sub>P25 ; b : M-Ti(10%).

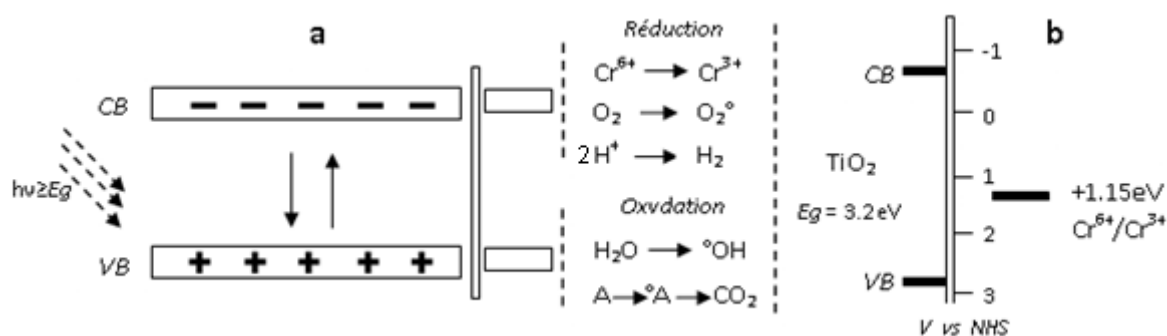


**Figure I.18.** Evolution du spectre UV-Visible de la décoloration photocatalytique de BM en fonction de temps, a : TiO<sub>2</sub>P25 ; b : M-Ti(10%).

### I.2.3. Photoréduction du chrome hexavalent en utilisant le système M-Ti(10%)/solaire

L'intérêt de cette partie est de réduire le chrome hexavalent (Cr(VI)) en chrome trivalent (Cr(III)) en utilisant le photocatalyseur synthétisé (M-Ti(10%)) sous irradiation solaire. De ce fait, nous avons étudié l'effet de quelques paramètres influant sur cette réaction après avoir démontré la photoactivité de ce photocatalyseur vis-à-vis de la réduction du Cr(VI) en utilisant l'acide tartrique comme agent sacrificiel.

Il est intéressant de décrire brièvement la réaction de réduction des cations métalliques par voie photocatalytique. Dans laquelle, un cation métallique se réduit par les électrons photogénérés dans la bande de conduction du semi-conducteur qui est initialement excité par une source lumineuse (Figure I.19). Afin d'assurer cette réaction, l'énergie de la bande gap du semi-conducteur doit être plus négative que le potentiel redox du couple métallique ( $M^{n+}/M^{(n-z)+}$ ) [13, 14], ainsi la présence d'un additif sacrificiel (A), généralement une substance organique, est nécessaire afin d'assurer l'apport d'électron [15, 16].

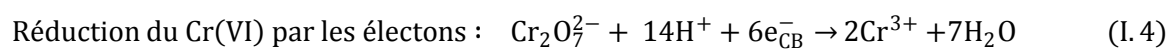
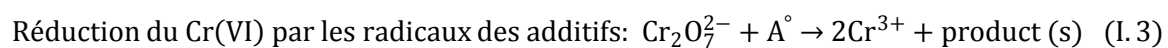
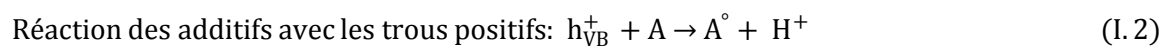
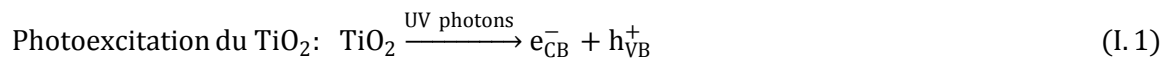


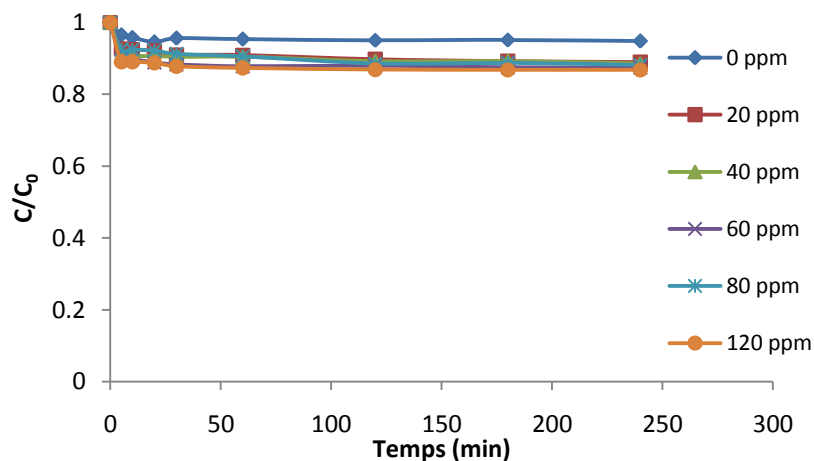
**Figure I.19.** (a) : Schéma de la photoréduction des cations métalliques (e.g. chrome hexavalent à pH 3). (b) : Diagramme montre les niveaux d'énergie du TiO<sub>2</sub> vis-à-vis du potentiel redox de Cr(VI)/Cr(III).

#### I.2.3.1. Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la réduction du Cr(VI)

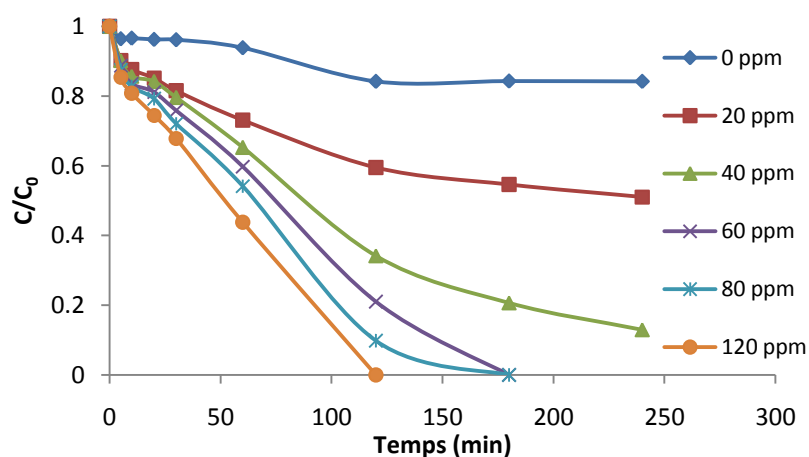
La présence de l'agent sacrificiel (*hole scavenger* en anglais) est généralement nécessaire pour réagir avec les trous positifs formés dans la bande de valence du TiO<sub>2</sub> durant l'excitation par deux principales voies [17, 18] : (i) réaction directe avec les trous positifs en diminuant la recombinaison des paires électron/trou conduit à la libération des électrons dans la bande de conduction. (ii) : réaction avec les radicaux hydroxyles générés qui peuvent oxyder les métaux ou bien les cations. Nous avons utilisé l'acide tartrique comme agent sacrificiel (son efficacité par rapport à d'autres molécules a été démontrée dans la

section II.2.1, Page 119). Afin de montrer l'efficacité du M-Ti(10%) vis-à-vis de la réduction du Cr(VI), l'effet de la concentration de l'acide tartrique sur l'adsorption à l'obscurité et la réduction sous irradiation solaire a été étudié. La photolyse directe de la solution du Cr(VI) en présence et absence de l'acide tartrique est négligeable. Les résultats de l'adsorption du Cr(VI) à l'obscurité et la réduction sous irradiation solaire sont présentés dans les figures I.20 et I.21 respectivement. Il est indéniable que les ions du chrome hexavalent s'adsorbent très légèrement sur la surface de M-Ti(10%) sous nos conditions opératoires et surtout la faible masse de M-Ti(10%) utilisée (0.2 g/L). En effet, une légère augmentation est observée en présence de l'acide tartrique. Ceci peut être dû à l'effet de chélation interfaciale exercé par l'acide tartrique pour fixer les ions du Cr(VI) sur la surface de M-Ti(10%) [16]. Cependant, la réduction du Cr(VI) est fortement augmentée avec l'augmentation de l'acide tartrique jusqu'à une réduction complète de tous les ions du Cr(VI) à une concentration d'acide tartrique de 60 ppm après 3 h d'irradiation. Ce résultat pourrait confirmer d'un côté l'importance de la présence de l'agent sacrificiel et d'un autre côté permet de fixer sa dose nécessaire et suffisante afin d'assurer le maximum de la réaction et d'éviter l'excès du produit. Les principales réactions possibles ayant lieu durant le processus de la réduction du Cr(VI) sur la surface de M-Ti(10%) sont comme suit :





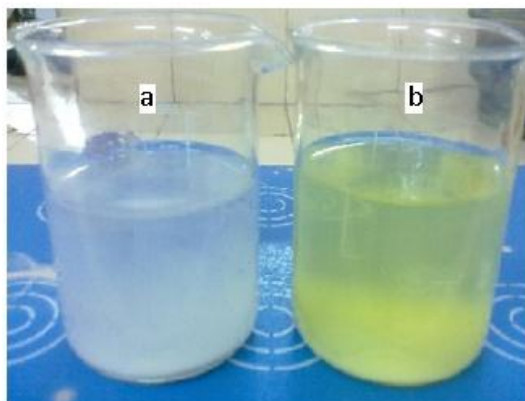
**Figure I.20.** Effet de la concentration de l'acide tartrique sur l'adsorption du Cr(VI) sur le M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, pH : 2.2.



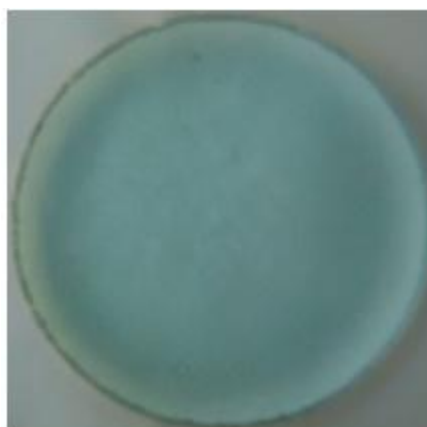
**Figure I.21.** Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la photoréduction sous irradiation solaire du Cr(VI) par le M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, pH : 2.2.

La figure I.22 montre la coloration de la solution après la décantation des particules de M-Ti(10%) dans les deux cas : (a) réduction du Cr(VI), (b) adsorption du Cr(VI) à l'obscurité. Nous pouvons noter que la coloration jaune due aux ions du Cr(VI) a complètement disparu dans le cas (a) avec le changement de la couleur des particules de M-Ti(10%) vers le vert indiquant la déposition du Cr(III) sur sa surface. Pour bien montrer la coloration verte des particules du photocatalyseur après la réaction de réduction, nous avons réalisé la même expérience sous irradiation solaire en utilisant le TiO<sub>2</sub>P25 comme photocatalyseur avec une concentration de 1 g/L. La figure I.23 montre l'image des particules du TiO<sub>2</sub>P25 obtenues après décantation et séchage. Ce résultat est une bonne indication de la transformation des ions Cr(VI) vers les ions Cr(III) ainsi montrant la déposition des ions Cr(III) formés sur la

surface du photocatalyseur. Le mécanisme de la réaction de photoréduction des ions métalliques a été démontré par plusieurs auteurs [17, 19, 20] comme étant une réaction de photodéposition des ions métalliques pour former des dépôts métalliques sur la surface du semi-conducteur. Autrement dit, les ions métalliques après être réduits, en principe restent déposés sur la surface du photocatalyseur.



**Figure I.22.** Images montrent les solutions du Cr(VI) après : (a) la photoréduction sous irradiation solaire, (b) : l'adsorption à l'obscurité. Conditions : [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, pH : 2.2.

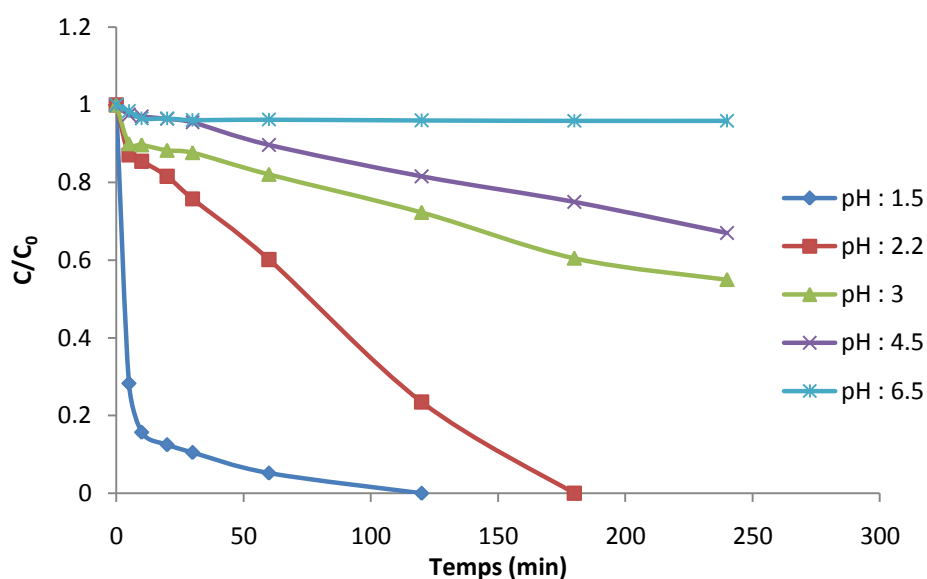


**Figure I.23.** Image montre la déposition des ions Cr(III) formés durant la réduction du Cr(VI) sur la surface du TiO<sub>2</sub>P25.

### I.2.3.2. Effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI)

Les résultats de la photoréduction du Cr(VI) sous irradiation solaire à différents pH sont reportés dans la figure I.24. D'après cette figure, il est évident que le pH de la solution est un paramètre clé dans la réaction de réduction du Cr(VI). Les rendements de réduction du Cr(VI) sont maximums pour les valeurs du pH 1.5 et 2.2 après 2 et 3 h d'irradiation respectivement.

Au-delà, il y a une nette diminution de réduction aux pH 3 (45 %), 4.5 (33 %) et pas de réduction observée à pH 6.5. Ce résultat peut s'expliquer par différentes raisons : (i) : les énergies de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> et le potentiel redox du couple Cr(VI)/Cr(III) dépendent du pH de la solution. En effet, l'énergie de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> varie de -0.11 V à -0.46 V quand le pH change de 1 à 7 [21]. Ce dernier comportement conduit également à la diminution de la différence entre l'énergie de la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> et le potentiel redox du couple Cr(VI)/Cr(III) qui entraîne par conséquent une diminution de la photoréduction [21, 22]. (ii) : l'ionisation de la surface du photocatalyseur change en fonction du pH qui peut diminuer l'attraction électrostatique entre les ions du Cr(VI) et la surface de M-Ti(10%). (iii) la réaction de réduction du Cr(VI) (Eq. I.4) chimiquement se déroule en milieu acide (en présence des protons). De plus, les protons adsorbés à la surface du photocatalyseur peuvent capturer les électrons photogénérés dans la bande de conduction pour former les radicaux H<sup>\*</sup><sub>ads</sub> qui pourraient réduire les ions du Cr(VI) [23].



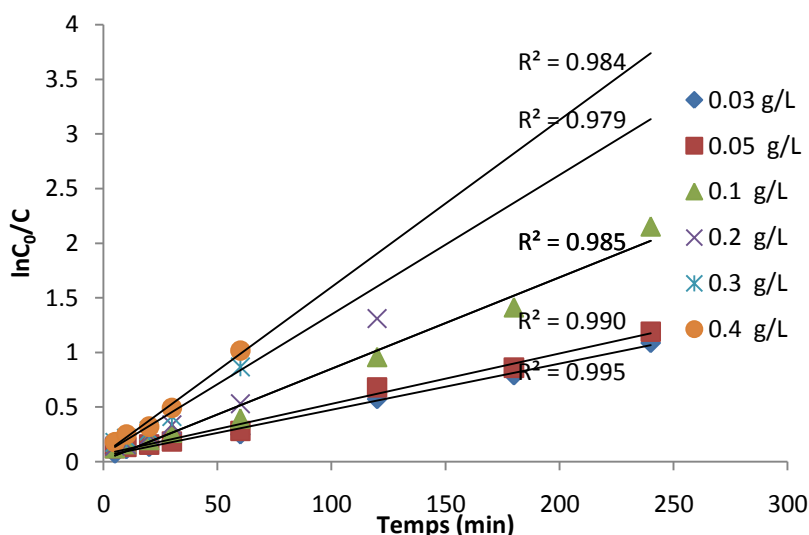
**Figure I.24.** Effet du pH de la solution sur la photoréduction du Cr(VI) par le M-Ti(10%).

Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, [AT] : 60 ppm.

### I.2.3.3. Effet de la masse de M-Ti(10%) sur la photoréduction du Cr(VI)

L'effet de la masse de M-Ti(10%) sur la photoréduction du Cr(VI) a été étudié dans le domaine 0.03-0.4 g/L. Afin de calculer les constantes de vitesse apparente, nous avons représenté la transformée  $\ln(C_0/C)$  de la courbe de variation de la concentration ( $C/C_0$ ) de la réduction du Cr(VI) en fonction du temps d'irradiation, obtenue à différentes masses de M-Ti(10%). La figure I.25 représentant ces courbes, montre qu'elle corrèle parfaitement avec

l'allure d'une droite d'équation  $\ln(C_0/C) = -k_{app}.t$  avec des coefficients de corrélation relativement élevés ce qui permet de déduire que la réduction du Cr(VI) suit vraisemblablement la réaction pseudo premier ordre. Les résultats des taux de réduction et les constantes de vitesse apparente sont reportés dans le tableau I.4. Nous pouvons constater que pour une masse  $\geq$  à 0.2 g/L, la réduction du Cr(VI) est complète après des temps d'irradiation de 3 h pour la masse 0.2 g/L et 2 h pour les masses 0.3 et 0.4 g/L. Ceci est dû à la disponibilité de plus des sites actifs en augmentant la masse de photocatalyseur. En effet, il est important de souligner que des masses faibles de M-Ti(10%) (0.03 et 0.05 g/L) assurent des taux de réduction relativement élevés par rapport à la concentration du Cr(VI) utilisée. De plus, au fur à mesure que la masse de M-Ti(10%) augmente, la constante de vitesse apparente augmente. La masse 0.2 g/L a été utilisée pour la suite des paramètres en tant que la plus faible masse qui assure une réduction maximum du Cr(VI).



**Figure I.25.** Cinétique de réduction du Cr(VI) en fonction de la masse M-Ti(10%) selon la réaction pseudo premier ordre. Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [AT] : 60 ppm, pH : 2.2.

**Tableau I.4.** Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction de la masse de M-Ti(10%). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [AT] : 60 ppm, pH : 2.2, temps : 4 h.

| Masse de M-Ti(10%) (g/L)       | 0.03   | 0.05   | 0.1    | 0.2    | 0.3    | 0.4    |
|--------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Photoréduction (%)             | 66.3   | 69.9   | 83.4   | 100    | 100    | 100    |
| $k_{app}$ (min <sup>-1</sup> ) | 0.0045 | 0.0049 | 0.0089 | 0.0109 | 0.0144 | 0.0169 |

#### I.2.3.4. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)

L'effet de la concentration initiale sur le rendement de la réduction du Cr(VI) a été réalisé pour des concentrations allant de 20 à 100 ppm. Le tableau I.5 rassemble les résultats obtenus sous forme des taux de réduction, ainsi que la constante de vitesse apparente pour chaque concentration calculée à partir de l'équation de pseudo premier ordre. D'après ce tableau, nous constatons que les rendements de réduction et les constantes de vitesse apparente diminuent proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI). Ce résultat attendu pourrait s'expliquer par la saturation des sites actifs de M-Ti(10%) lorsque la concentration initiale du Cr(VI) est plus importante par rapport à la masse appliquée où les sites seront dans l'incapacité de réduire tous les ions du Cr(VI) présents dans la solution. De plus, à forte concentration du Cr(VI), l'effet d'écran peut participer à la diminution de l'activité du photocatalyseur par l'empêchement d'une fraction des irradiations UV par les molécules du Cr(VI) [23].

**Tableau I.5.** Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction de la concentration initiale du Cr(VI). Conditions: [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, [AT] : 60 ppm, pH : 2.2.

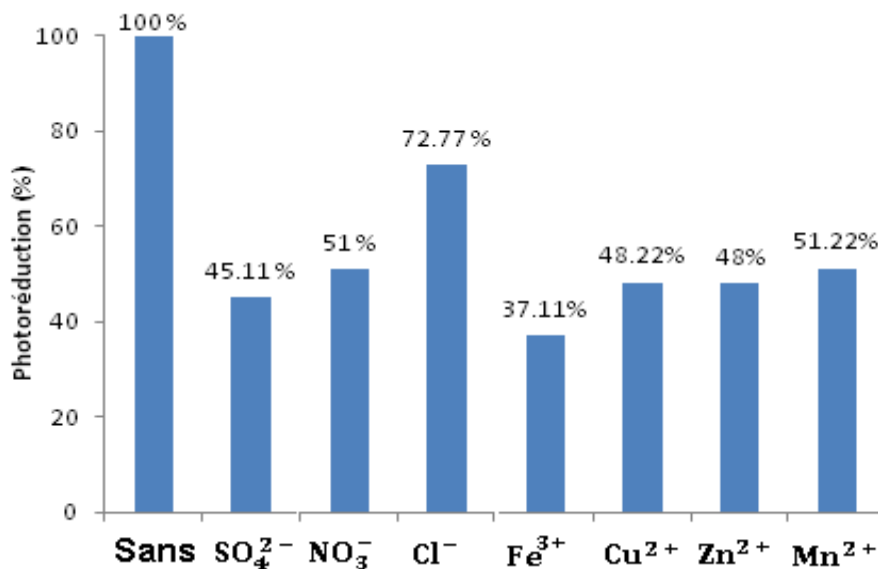
| Temps (min)                    | Photoréduction (%) |        |        |        |         |
|--------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|---------|
|                                | 20 ppm             | 30 ppm | 50 ppm | 75 ppm | 100 ppm |
| 30                             | 43.5               | 20.9   | 19.7   | 11.4   | 14.2    |
| 60                             | 54.5               | 31.8   | 31.4   | 23.2   | 11.7    |
| 120                            | 91.1               | 79.7   | 53     | 35.8   | 28.7    |
| 180                            | 100                | 100    | 63.7   | 51.2   | 39.9    |
| 240                            | 100                | 100    | 73.7   | 58.9   | 44.2    |
| $k_{app}$ (min <sup>-1</sup> ) | 0.0188             | 0.0101 | 0.0052 | 0.0345 | 0.0021  |

#### I.2.3.5. Effet de la présence des ions inorganiques et métalliques

Il est admis que la coprésence de certains ions avec le Cr(VI) peuvent influencer sur le traitement photocatalytique. Dans la perspective d'évaluer leurs effets sur le rendement de la photoréduction du Cr(VI), la présence des ions fréquemment rencontrés dans les eaux usées



ont été testés séparément. Les résultats obtenus sont montrés dans la figure I.26. A partir de ces résultats, nous pouvons constater que tous ions influent sur la photoréduction du Cr(VI) avec des taux d'inhibition relativement élevés. L'inhibition pourrait s'expliquer principalement par : la compétition d'adsorption sur la surface de M-Ti(10%) conduit à bloquer les sites actifs de sa surface, l'effet d'écran dû aux molécules d'ions inorganiques et les complexes aqueux d'ions métalliques qui peuvent empêcher une partie d'irradiation UV à pénétrer sur la surface de M-Ti(10%) [18, 24]. De plus les ions inorganiques forment des espèces radicalaires telles que  $Cl^\circ$ ,  $SO_4^{\circ-}$  et  $NO_3^\circ$ , [24] qui peuvent oxyder l'acide tartrique et les Cr(III). De plus, les ions métalliques peuvent entrer en compétition pour capturer les électrons générés dans la bande de conduction [18].



**Figure I.26.** Effet de la présence des ions inorganiques et métalliques sur la photoréduction du Cr(VI). Conditions: [Cr(VI)] : 30 ppm, [M-Ti(10%)] : 0.2 g/L, [AT] : 60ppm, [ion] : 50 ppm, pH : 2.2, temps : 4 h.

### I.3. Conclusion

Nous pouvons conclure d'après l'ensemble des résultats obtenus dans cette première partie les points suivants :

Premièrement, on peut noter d'après l'étude de la caractérisation que le TiO<sub>2</sub> a été bien inséré entre les feuillets de la montmorillonite. Le résultat de BET montre pour l'échantillon M-Ti(10%), que le volume total des pores a augmenté de 0.107 à 0.144 cm<sup>3</sup>/g après l'insertion de TiO<sub>2</sub> correspond à une légère augmentation de la surface spécifique de 49.4 to 51.5 m<sup>2</sup>/g.

L'analyse de MEB montre clairement la porosité de la montmorillonite ainsi la déposition des particules du TiO<sub>2</sub> sur sa surface. La composition élémentaire déterminée par l'analyse EDS confirme d'une part la composition idéale de la montmorillonite utilisée et d'autre part l'introduction du Ti dans les échantillons M-Ti(10%) et M-Ti(30%) avec des rapports massiques 48.56 et 61.12% respectivement. L'analyse DRX démontre que le TiO<sub>2</sub> inséré est sous forme anatase typique avec une taille des particules estimée environ 20 nm. L'analyse XPS confirme les résultats de DRX en ce qui concerne la formation du TiO<sub>2</sub> typique sur la surface de la montmorillonite et non le TiO et le Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Deuxièmement, l'étude de la photoactivité des différents échantillons photocatalyseurs supportés à différents rapports du TiO<sub>2</sub> a montré que l'échantillon M-Ti(10%) est plus efficace vis-à-vis de la décoloration du cristal violet. D'autre part, l'étude comparative portée sur la décoloration de cinq colorants a indiqué que l'efficacité de ce photocatalyseur (M-Ti(10%)) est plus importante avec les colorants cationiques.

Pour l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la photoréduction du Cr(VI) sous irradiation solaire en utilisant le M-Ti(10%), les résultats ont démontré que : la concentration de l'acide tartrique joue un rôle important pour réduire le Cr(VI), la réduction est maximale pour des pH ≤ 2.2, le rendement de la photoréduction augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse de M-Ti(10%) et diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI). Finalement, la présence des ions inorganiques et métalliques inhibe fortement la réduction du Cr(VI).

Globalement, l'utilisation de la montmorillonite pilonnée au TiO<sub>2</sub> a montré un grand potentiel pour l'élimination des colorants et le Cr(VI) dans l'eau. En effet, pour les colorants, ce photocatalyseur combine à la fois l'adsorption et la dégradation photocatalytique pour les éliminer. Cependant, pour le Cr(VI), une réaction de réduction nette a été observée. Vu de l'abondance naturelle de ce matériau et l'énergie solaire gratuite, cette stratégie peut être contribué au traitement des eaux usées au lieu des photocatalyseurs commerciaux.

**Références bibliographiques**

- [1] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Thèse doctorat de l'université de Limoges (2003).
- [2] M. Abdennouri , M. B. lala, A. Galadi, M. El Makhfouk, M. Bensitel, K. Nohair, M. Sadiq, A. Boussaoud, N. Barka, Photocatalytic degradation of pesticides by titanium dioxide and titanium pillared purified clays. *Arabian J. Chem.*, xx (2011) xxx–xxx.
- [3] S. Yang, G. Liang, A. Gu, H. Mao, Synthesis of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite with ordered interlayer mesoporous structure and high photocatalytic activity by anintra-gallery templating method. *Mater. Res. Bull.*, 48 (2013) 3948–3954.
- [4] J. Liu, X. Li, S. Zuo, Y. Yu, Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO<sub>2</sub> nanoparticles/montmorillonite composites. *Appl. Clay Sci.*, 37 (2007) 275–280.
- [5] L. Xiang, X. Zhao, Preparation of montmorillonite/titania nanocomposite and enhanced electrorheological activity. *J. Colloid Interface Sci.*, 296 (2006) 131-140.
- [6] B.Z. Lin, X.L. Li, B.H. Xu, Y.L. Chen, B.F. Gao, X.R. Fan, Improved photocatalytic activity of anatase TiO<sub>2</sub>-pillared HTaWO<sub>6</sub> for degradation of methylene blue. *Microporous Mesoporous Mater.*, 155 (2012) 16-23.
- [7] S.J. Gregg, K.S.W. Sing. Adsorption, Surface Area and Porosity. Academic Press (1992) London.
- [8] Y. Kameshima, Y. Tamura, A. Nakajima, K. Okada, Preparation and properties of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite composites. *Appl. Clay Sci.*, 45 (2009) 20-23.
- [9] I. Fatimah, S. Wang, N.K. Wijaya. Composites of TiO<sub>2</sub>-aluminum pillared montmorillonite: Synthesis, characterization and photocatalytic degradation of methylene blue. *Appl. Clay Sci.*, 50 (2010) 588-593.
- [10] G. Iucci, M. Dettin, C. Battocchio, R. Gambaretto, C. Di Bello, G. Polzonetti, Novel immobilizations of an adhesion peptide on the TiO<sub>2</sub> surface: An XPS investigation. *Mater. Sci. Eng., C* 27 (2007) 1201-1206.

- [11] M. Benjaram, R. Chowdhury, E.P. Reddy, A. Fernandez, Characterization of MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>-ZrO catalysts by XPS and other techniques. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 162 (2000) 431-441.
- [12] J. Liu, M. Dong, S. Zuo, Y. Yu, Solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite and photocatalytic activity. *App. Clay Sci.*, 43 (2009) 156-159.
- [13] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Treatment of hazardous organic and inorganic compounds through aqueous-phase photocatalysis: A review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43 (2004) 7683-7696.
- [14] N. Wang, Y. Xu, L. Zhu, X. Shen, H. Tang, Reconsideration to the deactivation of TiO<sub>2</sub> catalyst during simultaneous photocatalytic reduction of Cr(VI) and oxidation of salicylic acid. *J. Photochem. Photobiol., A* 201 (2009) 121-127.
- [15] M.I. Litter, Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl. Catal., B* 23 (1999) 89-114.
- [16] T. Tan, D. Beydoun, R. Amal, Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. *J. Photochem. Photobiol., A* 159 (2003) 273-280.
- [17] C.R. Chenthamarakshan, H. Yang, Y. Ming, K. Rajeshwar, Photocatalytic reactivity of zinc and cadmium ions in UV-irradiated titania suspensions. *J. Electroanal. Chem.*, 494 (2000) 79-86.
- [18] R. Burns, J.C. Crittenden, D.W. Hand, L.L. Sutter, S.R. Salman, Effect of inorganic ions in heterogeneous photocatalysis. *J. Environ. Eng.*, 125 (1999) 77-85.
- [19] M. I. Litter, Review: Heterogeneous photocatalysis transition metal ions in photocatalytic systems. *Appl.Catal. B*, 23 (1999) 89-114.
- [20] T. Kanki, H. Yoneda, N. Sano, A. Toyoda, C. Nagai, Photocatalytic reduction and deposition of metallic ions in aqueous phase. *Chem. Eng. J.*, 97 (2004) 77-81.
- [21] T. Aarathi, G. Madras, Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. *Catal. Commun.*, 9 (2008) 630-634.

[22] M.R. Prairie, L.R. Evans, B.M. Stange, S.L. Martinez, An investigation of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for the treatment of water contaminated with metals and organic chemicals. Environ. Sci. Technol., 27 (1993) 1776-1782.

[23] Y. Ku, I. Jung, Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. Water Res., 35 (2001) 135-142.

[24] M.N. Chong, B. Jin, W.K.C. Christopher, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. Water Res., 44 (2010) 2997-3027.

## II. Utilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté pour le traitement photocatalytique solaire

### II.1. Photodégradation du cristal violet en utilisant le système TiO<sub>2</sub>-supporté/solaire

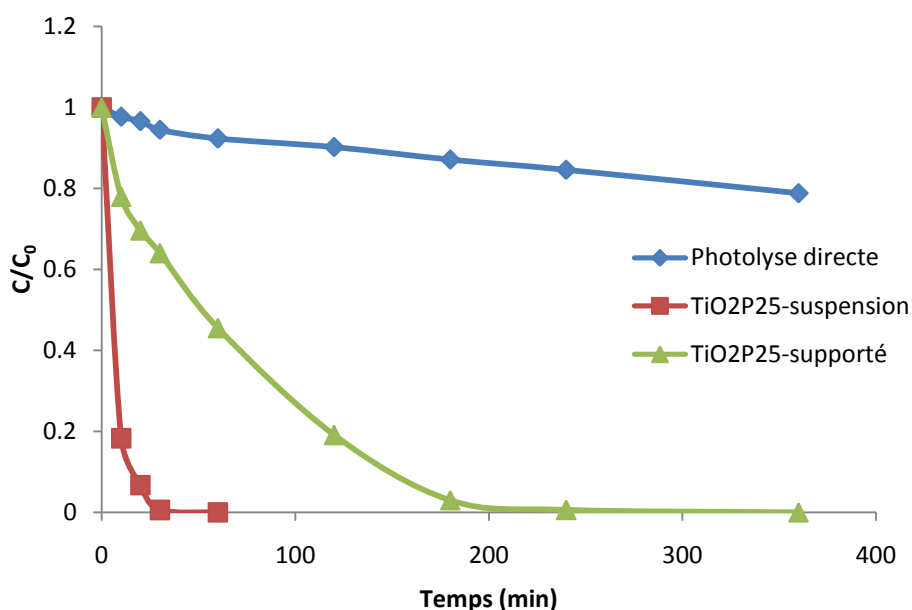
Cette étude a été portée sur la dégradation du cristal violet (CV) sous irradiation solaire en utilisant le TiO<sub>2</sub>-supporté sur des plaques de verre. Pour ce faire, dans un premier temps, une comparaison entre le TiO<sub>2</sub> en suspension et supporté a été faite. Dans un deuxième temps, l'effet de divers paramètres sur la dégradation du CV a été étudié : la concentration initiale en CV, nombre des plaques du TiO<sub>2</sub>-supporté, le pH de la solution et la présence de quelques cations métalliques. Finalement, la réutilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté a été testée.

#### II.1.1. Comparaison entre TiO<sub>2</sub>-suspension et TiO<sub>2</sub>-supporté

La figure II.1 montre la décoloration du CV par la photolyse directe et en présence du TiO<sub>2</sub> en suspension et supporté. Nous remarquons qu'en photolyse seule, 20 % ont disparu après 6 h d'irradiation solaire. En effet, comme l'intensité solaire n'est pas la même pour chaque jour et aussi durant la même journée, le taux de photolyse du CV change pareillement. Les valeurs de taux de disparition du CV obtenues durant cette période du travail variaient entre 16 et 30 %. En revanche, une complète disparition du CV a été obtenue après 30 min avec le TiO<sub>2</sub>-suspension et 4 h avec le TiO<sub>2</sub>-supporté. La disparition rapide observée dans le cas du TiO<sub>2</sub>-suspension est due à la grande surface disponible du TiO<sub>2</sub> dispersé dans la solution conduit à augmenter le contact entre les molécules du CV et les sites actifs ainsi les radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés sur la surface. Cependant, il est important de noter que la masse utilisée du TiO<sub>2</sub>-suspension (0.5 g/L) est relativement élevée que la masse du TiO<sub>2</sub>-supporté (0.05 g/plaque correspondant à environ 0.4 g/L). Bien que le TiO<sub>2</sub>-suspension soit plus efficace que le TiO<sub>2</sub>-supporté, il convient de rappeler le principal inconvénient du premier, à savoir la filtration difficile des particules du TiO<sub>2</sub> après le traitement qui est généralement associée à d'autres obstacles dans les stations du traitement photocatalytique tels que le colmatage des filtres, la décantation lente des particules et le coût économique. De plus, le deuxième peut être réutilisé facilement comme nous allons le montrer dans ce travail (*Section II.1.6*).

Note : Dans cette partie, nous avons utilisé les termes *disparition* et *dégradation* pour décrire la réaction photocatalytique entre le TiO<sub>2</sub> et les molécules du cristal violet, pourtant nous n'avons pas pu démontrer sa minéralisation totale pratiquement par les méthodes adéquates.

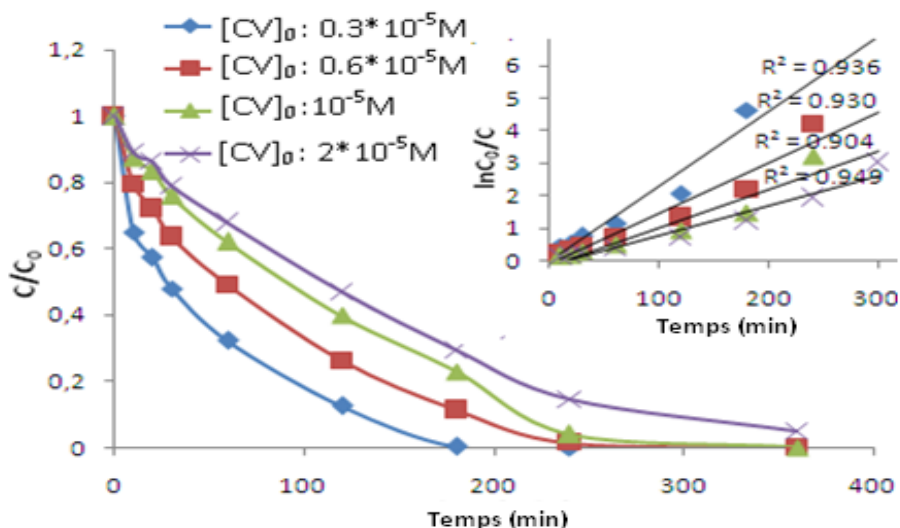
Par ailleurs, il est établi à travers le grand nombre de publications menées sur la dégradation du CV montrant sa minéralisation totale pour des systèmes similaires.



**Figure II.1.** Dégradation du CV par  $\text{TiO}_2$ -suspension et  $\text{TiO}_2$ -supporté sous irradiation solaire. Conditions :  $[\text{CV}]$ :  $10^{-5}$  M, pH: 6.3,  $[\text{TiO}_2\text{-suspension}]$ : 0.5 g/L, nombre de plaques du  $\text{TiO}_2$ -supporté: 2.

### II.1.2. Effet de la concentration initiale

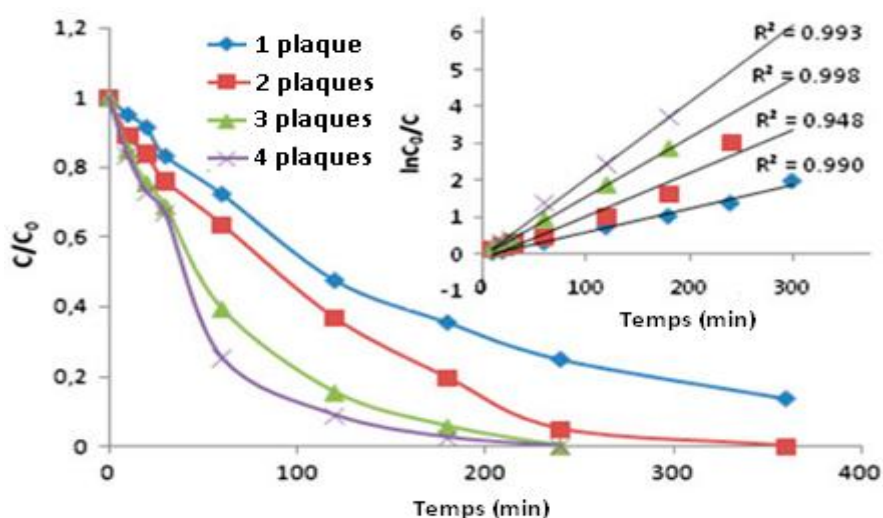
L'influence de la concentration initiale en CV a été étudiée dans l'intervalle  $0.3 \cdot 10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  M. La figure II.2 représente la variation  $C/C_0$  en fonction du temps, ainsi la cinétique selon la réaction pseudo premier ordre selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Après 6 h d'irradiation, la dégradation est complète pour les concentrations  $\leq 10^{-5}$  M et 95.5 % pour la concentration  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Nous remarquons aussi que la cinétique de la dégradation diminue avec l'augmentation de concentration du CV où la constante de vitesse apparente réduit de 0.0255 à  $0.0083 \text{ min}^{-1}$  lorsque la concentration augmente de  $0.3 \cdot 10^{-5}$  à  $2 \cdot 10^{-5}$  M. Ce résultat pourrait s'expliquer par l'insuffisance de la quantité des radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés par les particules du  $\text{TiO}_2$  pour dégrader tous les molécules du CV présentes dans la solution avec le même taux et la même vitesse quand la concentration du CV augmente. En effet, la production des radicaux  $\cdot\text{OH}$  est constante pour une quantité du  $\text{TiO}_2$  déterminée. Il est important de souligner que la forte concentration du CV peut ralentir l'action photocatalytique par l'empêchement d'une partie des UV à pénétrer sur la surface du  $\text{TiO}_2$ -supporté.



**Figure II.2.** Effet de la concentration initiale du CV sur le processus de dégradation par le  $\text{TiO}_2$ -supporté sous irradiation solaire. Conditions: pH: 6.3, nombre de plaques du  $\text{TiO}_2$ -supporté: 2.

### II.1.3. Effet du nombre de plaques du $\text{TiO}_2$ -supporté

Dans la perspective d'évaluer l'effet de la variation de la quantité du  $\text{TiO}_2$  sur le processus de dégradation, des différents essais ont été faits avec différents nombre des plaques du  $\text{TiO}_2$ -supporté de 1 à 4. Les courbes représentées dans la figure II.3, montrent que la dégradation et la cinétique augmentent avec l'augmentation du nombre de plaques immergées dans la solution. Ceci est dû à la production de plus des radicaux  $\cdot\text{OH}$  favorisant une rapide dégradation des molécules du CV.



**Figure II.3.** Effet du nombre de plaques du  $\text{TiO}_2$ -supporté sur le processus de dégradation sous irradiation solaire. Conditions: pH: 6.3,  $[CV]: 10^{-5} \text{ mol/L}$ .



### II.1.4. Effet du pH de la solution

Etant donné que le pH de la solution est un paramètre important pour les réactions de dégradation qui a lieu sur la surface du photocatalyseur [1], la disparition photocatalytique du CV sous irradiation solaire a été étudiée à différentes valeurs de pH dans la gamme 2.5 à 8.7. Les résultats sont recueillis dans le tableau II.1. D'après ce tableau, le processus de dégradation du CV s'améliore au fur et à mesure que le pH augmente. En effet, à partir du pH 4.7, la disparition du CV est complète après différents temps d'irradiations. Les constantes de vitesse apparente calculées à partir de l'équation pseudo premier ordre, selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood, augmentent proportionnellement avec l'augmentation du pH de la solution ce qui montre que la dégradation est favorable en milieu neutre ou basique. Ce résultat peut être expliqué par la modification de la charge de la surface de particules du TiO<sub>2</sub> qui dépend du pH de la solution [2]. A pH supérieure à p*H*<sub>ZPC</sub>, la surface du photocatalyseur a une charge négative due à la présence des groupements TiO<sup>-</sup> conduisant à une augmentation de l'adsorption du CV par attraction. Tandis que, à pH inférieur à p*H*<sub>ZPC</sub>, la surface du TiO<sub>2</sub> est devenue plus positive par la présence des groupements TiOH<sup>+</sup><sub>2</sub> ce qui entraîne une répulsion entre les molécules du CV et la surface du TiO<sub>2</sub>. De plus, la présence de groupements OH<sup>-</sup> en milieu basique favorise la formation des radicaux hydroxyles par la réaction directe avec les trous positifs (Eq. II.1). p*H*<sub>ZPC</sub> : est la valeur du pH où la charge de la surface est nulle (p*H*<sub>ZPC</sub> du TiO<sub>2</sub> ≈ 6.5).

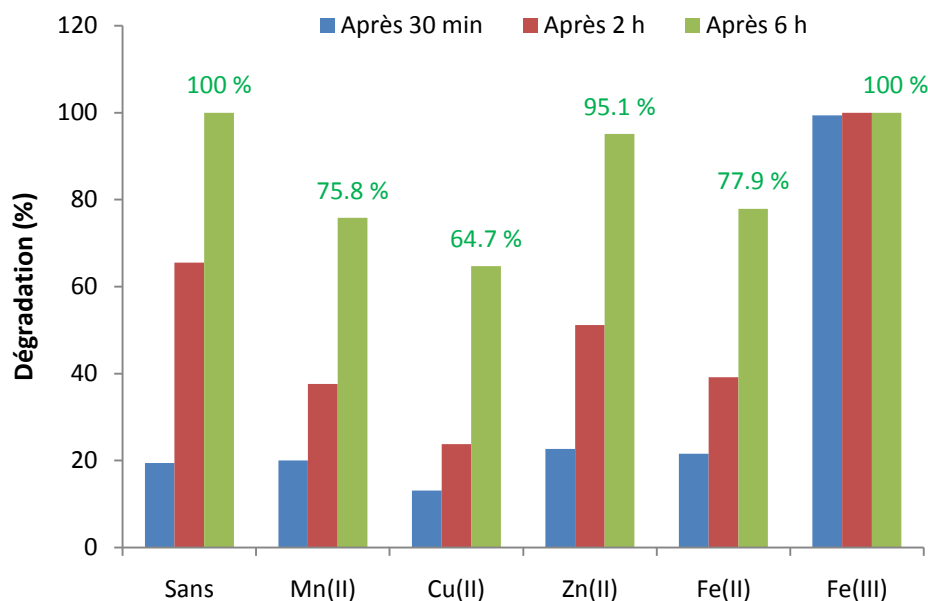


Tableau II.1. Effet du pH de la solution sur le processus de disparition du CV. Conditions : [CV]: 10<sup>-5</sup> M, nombre de plaques du TiO<sub>2</sub>-supporté: 2.

| Temps (min)                                  | Disparition (%) |          |          |        |          |
|--|-----------------|----------|----------|--------|----------|
|  | pH : 2.5        | pH : 4.7 | pH : 6.3 | pH : 7 | pH : 8.7 |
| 30   | 18.5            | 30.5     | 30       | 42.7   | 94.6     |
| 60   | 32.4            | 48.6     | 45.5     | 59.5   | 100      |
| 120  | 44.8            | 74       | 70.4     | 84.8   |          |
| 180  | 63              | 91.5     | 87.5     | 96     |          |
| 240  | 77.7            | 96.6     | 99.7     | 100    |          |
| 360  | 97.4            | 100      | 100      |        |          |
| <i>k</i> <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> ) | 0.0100          | 0.0139   | 0.0151   | 0.0172 | 0.0332   |

### II.1.5. Effet de la présence de quelques ions métalliques

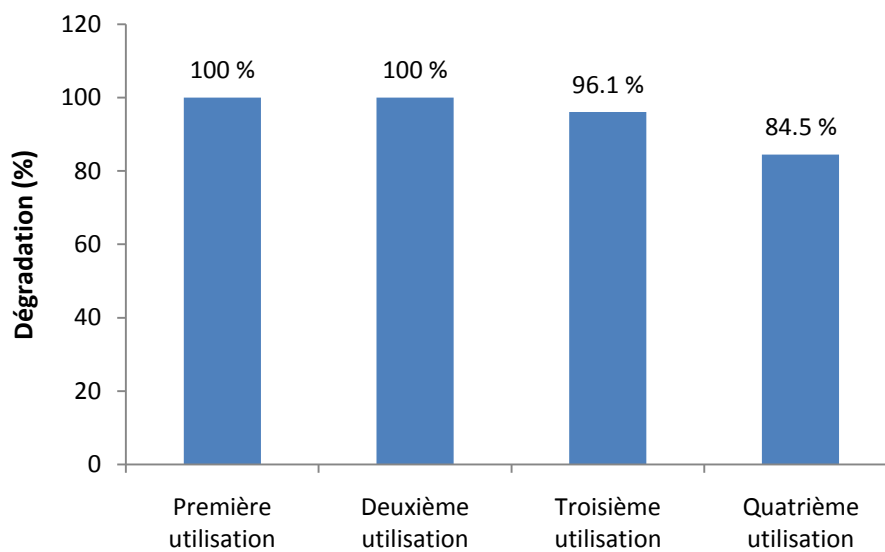
Pour évaluer l'effet de la présence de quelques cations métalliques, la solution du CV en présence du TiO<sub>2</sub>-supporté et le sel de cation à étudier à une concentration de cation = 50 mg/L, a été irradiée pendant 6 h. A cet effet, il est important de noter que beaucoup de chercheurs [3-5] ont étudié l'effet positif de la présence des cations métalliques à faible concentration pour améliorer la réaction d'oxydation des polluants par la diminution de la recombinaison des paires électron/trou dans la surface de semi-conducteur. Cependant, notre étude a été consacrée à l'étude de leurs effets à une concentration relativement importante en tant que substances interférentes. Les résultats sont présentés dans la figure II.4. Nous pouvons noter que la présence des cations Cu(II), Mn(II) et Fe(II) inhibe la dégradation du CV. Cet effet négatif peut s'expliquer par: (i) L'ajout de ces cations dans la solution du CV peut diminuer le pH de la solution, ce qui conduit à une diminution du taux de dégradation du CV comme montré précédemment (*Section II.1.4*). (ii) Ces cations peuvent être adsorbés sur la surface du TiO<sub>2</sub> et bloquer ainsi ses sites actifs. (iii) Piégeage des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  et les trous positifs par la réaction d'oxydation avec les cations Fe(II), Mn(II) et Cu(I) (le Cu(I) peut être formé par la réduction de Cu(II) par les électrons du TiO<sub>2</sub>). (iv) Les aqua-complexes de ces cations formés dans la solution peuvent absorber une partie des photos UV (effet d'écran). En effet, le Cu(II) a le taux d'inhibition le plus élevé ce qui peut être attribué à la photoréduction de ce cation par les électrons de la bande de conduction menant à sa déposition sur la surface (la déposition des cations sur la surface du photocatalyseur a été expliquée dans la *section I.2.3.1, Page 103*). Tout au contraire, le Zn(II) présente le taux d'inhibition le plus faible. Ce dernier est dans son état d'oxydation maximal, de ce fait, le piégeage des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et les trous positifs ne peut se dérouler [6]. De plus, la photoréduction de ce cation est négligeable dans ce domaine du pH (entre 1 et 7) et par conséquent la déposition de Zn(0) sur la surface du TiO<sub>2</sub> est évitable [7]. En ce qui concerne le Fe(III), une nette amélioration du processus de dégradation du CV est observée où le taux de dégradation atteint 100 % après seulement 30 min d'irradiation. Cette augmentation pourrait être due à la participation des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  générés par la photolyse des aqua-complexes de Fe(III) pour dégrader le CV [8]. Dans cette réaction, des radicaux  $\cdot\text{OH}$  sont générés et le Fe(III) se réduit en Fe(II) sous irradiation de longueur d'onde entre 300 à 400 nm [9].



**Figure II.4.** Effet de la présence de quelques cations métalliques sur le processus de dégradation par le  $\text{TiO}_2$ -supporté sous irradiation solaire. Conditions:  $[\text{CV}]$ :  $10^{-5}$  mol/L, nombre de plaques du  $\text{TiO}_2$ -supporté: 2,  $[\text{cation}] = 50$  mg/L.

### II.1.6. Réutilisation du $\text{TiO}_2$ -supporté pour la dégradation du CV

Il est connu que la réutilisation du photocatalyseur est une stratégie économique dans les stations de traitement des eaux usées. De ce fait, la réutilisation du  $\text{TiO}_2$ -supporté a été testée sous les mêmes conditions quatre fois pendant quatre jours successifs. Les résultats des taux de disparition du CV après 6 h d'irradiation pour chaque utilisation présentés dans la figure II.5, démontrent qu'il est possible de réutiliser le  $\text{TiO}_2$ -supporté avec un rendement relativement important après la quatrième utilisation (84.5 %). Les constantes de vitesse apparente sont  $0.0213$ ,  $0.0116$ ,  $0.0101$  et  $0.0077 \text{ min}^{-1}$  pour les quatre utilisations respectivement. Cette diminution de la constante de vitesse et le rendement de dégradation avec la réutilisation du  $\text{TiO}_2$ -supporté peut être due à l'adsorption des photo-produits de la dégradation du CV sur la surface du  $\text{TiO}_2$ -supporté ainsi par la perte de certaines particules du  $\text{TiO}_2$  avec la manipulation. Cependant, en tenant compte de la méthode simple utilisée de la déposition du  $\text{TiO}_2$ , ce résultat indique une stabilité du  $\text{TiO}_2$  relativement bonne qui permet sa réutilisation.



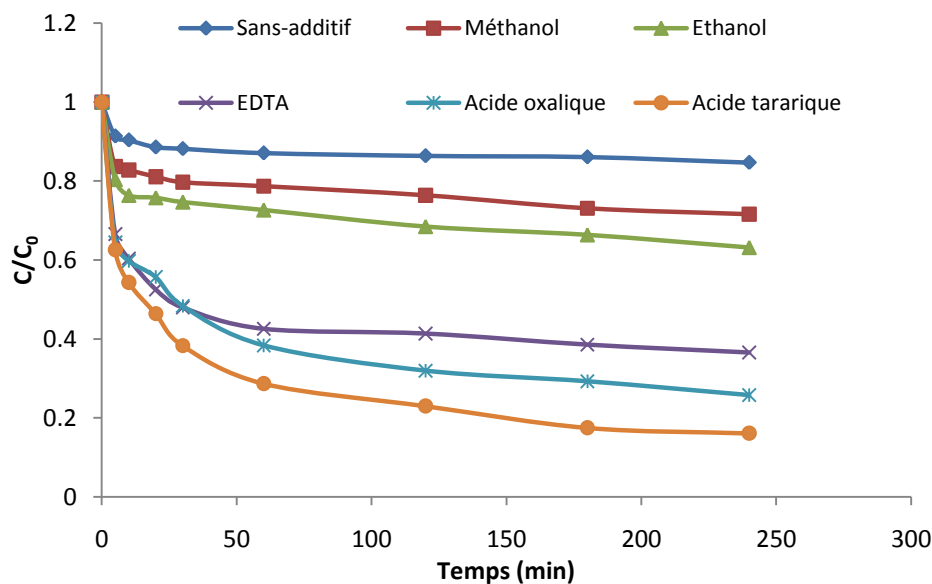
**Figure II.5.** Réutilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté pour la dégradation du CV. Conditions: [CV] : 10<sup>-5</sup> mol/L, pH: 6.3, nombre de plaques du TiO<sub>2</sub>-supporté: 2.

## **II.2. Photoréduction du chrome hexavalent par le système TiO<sub>2</sub>-supporté/solaire**

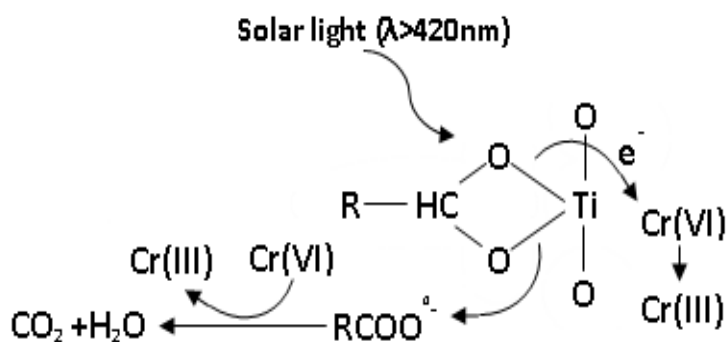
Dans le cadre de ce travail, nous avons étudié la photoréduction du chrome hexavalent par le TiO<sub>2</sub>-supporté sous irradiation solaire. Le principe de la photoréduction des cations métalliques et l'importance de la présence de l'agent sacrificiel ont été démontrés précédemment dans la *section I.2.3*. Dans cette partie, nous avons testé plusieurs molécules organiques comme agents sacrificiels sur la photoréduction du Cr(VI) suivi par l'étude de l'effet de quelques paramètres opératoires.

### **II.2.1. Effet de quelques agents sacrificiels sur la photoréduction du Cr(VI)**

L'efficacité de réduction des cations métalliques est associée à la structure de l'agent sacrificiel utilisé. D'après la réactivité de cet additif pour balayer les radicaux hydroxyles et les trous positifs, la livraison des électrons par la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> augmente conduisant à une réduction plus efficace. Plusieurs molécules (acide oxalique, EDTA, éthanol, méthanol et acide tartrique) ont été testées pour réduire le Cr(VI) sous irradiation solaire par le TiO<sub>2</sub>-supporté. Les résultats obtenus de réduction du Cr(VI) avec les différentes molécules sont représentés dans la figure II.6. Nous remarquons que le taux de réduction du Cr(VI) dépend du type d'additif ajouté qui suit l'ordre suivant: acide tartrique (83.9 %) > acide oxalique (74.2 %) > EDTA (63.4 %) > éthanol (36.8 %) > méthanol (28.4 %) > sans-additif (15.3 %). Le principal rôle de l'agent sacrificiel est de séparer les paires électron/trou ainsi limiter leur recombinaison par piégeage les trous positifs dans la bande de valence [10]. Toutefois, l'efficacité des trois premiers additifs (acide tartrique, acide oxalique et EDTA) peut être attribuée à la présence de groupe carboxylique dans leur structure qui est capable de former des complexes avec le TiO<sub>2</sub> [11]. Ces complexes peuvent être excités par la lumière solaire visible ( $\lambda > 420$  nm), où les électrons peuvent être injectés à partir de l'état excité de l'additif vers la bande de conduction du TiO<sub>2</sub>. Ce transfert de charge entre le complexe et le TiO<sub>2</sub> conduit à améliorer la réduction du Cr(VI) (Figure II.7). D'autre part, les radicaux des additifs oxydés (RCOO<sup>•-</sup>) peuvent participer à la réduction des ions Cr(VI). D'après ces résultats, l'acide tartrique a été choisi comme agent sacrificiel pour étudier les paramètres suivants.



**Figure II.6.** Effet de quelques agents sacrificiels sur la photoréduction du Cr(VI) par le  $TiO_2$ -supporté sous irradiation solaire. Conditions: [Cr(VI)]: 30 mg/L, pH: 2.2, [agent sacrificiel]: 40 mg/L, une plaque du  $TiO_2$ .

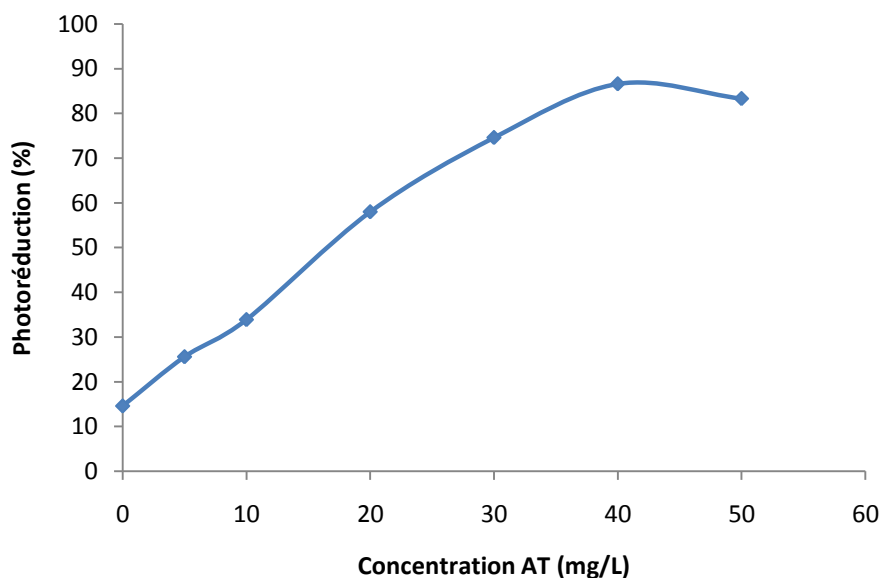


**Figure II.7.** Schéma montre la photoréduction du Cr(VI) par le transfert d'électron entre le groupe carboxylique et le  $TiO_2$ .

### II.2.2. Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la réduction du Cr(VI)

La détermination du rapport [agent sacrificiel]/[ $TiO_2$ ] est important afin sélectionner la dose de produit chimique nécessaire et suffisante. La photoréduction du Cr(VI) a été faite avec différentes concentrations de l'acide tartrique (AT) de 5 à 50 mg/L. Les résultats montrent que le taux de la photoréduction augmente au fur et à mesure que la concentration de l'acide tartrique augmente jusqu'à 40 mg/L (Figure II.8). Au-delà de cette valeur, le taux de

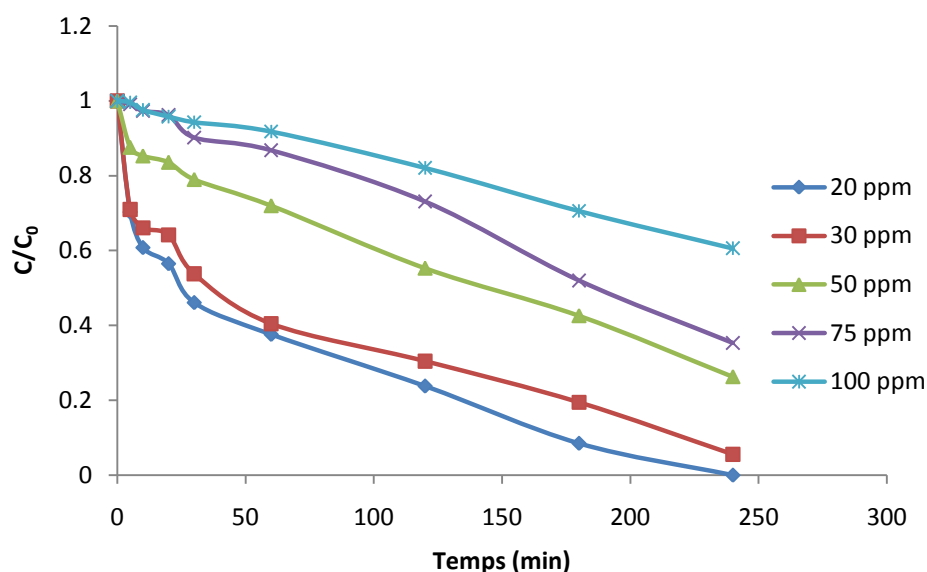
photoréduction diminue légèrement à 50 mg/L. L'amélioration observée avec l'augmentation de la concentration de l'effet de la concentration l'acide tartrique confirme l'importance de la présence de l'agent sacrificiel. La légère diminution trouvée à 50 mg/L peut être expliquée par la compétition d'adsorption entre les molécules d'acide tartrique et les ions du Cr(VI) sur la surface du  $\text{TiO}_2$ .



**Figure II.8.** Effet de la concentration de l'acide tartrique sur la photoréduction du Cr(VI) par le  $\text{TiO}_2$ -supporté sous irradiation solaire. Conditions: [Cr(VI)]: 30 mg/L, pH: 2.2, une plaque du  $\text{TiO}_2$ .

### II.2.3. Effet de la concentration initiale du Cr(VI)

La figure II.9 représente les résultats de l'effet de la concentration du Cr(VI) pour des concentrations allant de 20 à 100 ppm. D'après ces courbes, le rendement de la réduction du Cr(VI) diminue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale du Cr(VI). Ceci est expliqué par l'incapacité de la quantité du photocatalyseur (une seule plaque du  $\text{TiO}_2$ -supporté) pour réduire tous les ions du Cr(VI) en augmentant la concentration de la solution. De plus, l'effet d'écran dû aux molécules du Cr(VI) à forte concentration peut absorber une partie des photos UV comme indiqué dans la section I.2.3.4.



**Figure II.9.** Effet de la concentration initiale du Cr(VI) sur le processus de réduction par le  $\text{TiO}_2$ -supporté sous irradiation solaire. Conditions : pH: 2.2, [A.T]: 40 mg/L, une plaque du  $\text{TiO}_2$ .

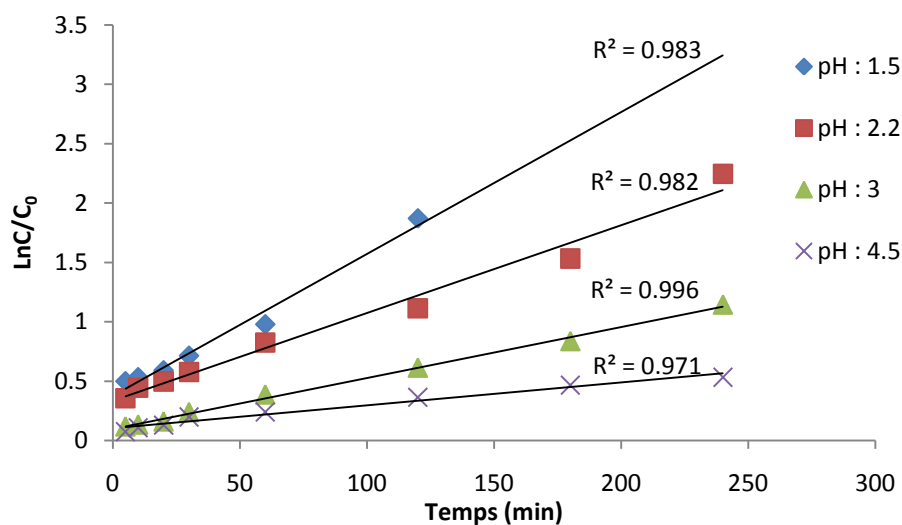
#### II.2.4. Effet du pH de la solution

Les résultats de l'effet du pH de la solution sur la réduction du Cr(VI) sous irradiation solaire par le  $\text{TiO}_2$ -supporté (Tableau II.2) suivent la même allure qu'avec le M-Ti(10 %) (Section I.2.3.2, Page 103). Les résultats de la cinétique de photoréduction du Cr(VI) en fonction du pH selon la réaction pseudo premier ordre sont représentés dans la figure II.10. En effet, l'efficacité de réduction est plus importante dans des pH faibles et diminue proportionnellement avec l'augmentation du pH jusqu'à pH 6.5 où le rendement de réduction devient négligeable (2.5 %). Ce résultat est expliqué par le changement des potentiels de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  et le potentiel redox du couple Cr(VI)/Cr(III) en fonction du pH, la modification de l'ionisation de la surface du photocatalyseur et le rôle des protons sur la réduction du Cr(VI).

**Tableau II.2.** Les taux de réduction et les constantes de vitesse apparente en fonction du pH. Conditions: [Cr(VI)]: 30 mg/L, [AT]: 40 ppm, une plaque du  $\text{TiO}_2$ .

| pH de la solution               | 1.5    | 2.2    | 3      | 4.5    | 6.5 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|-----|
| Photoréduction (%)              | 100    | 89.4   | 68.2   | 41.3   | 2.5 |
| $k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ ) | 0.0155 | 0.0093 | 0.0047 | 0.0022 | /   |





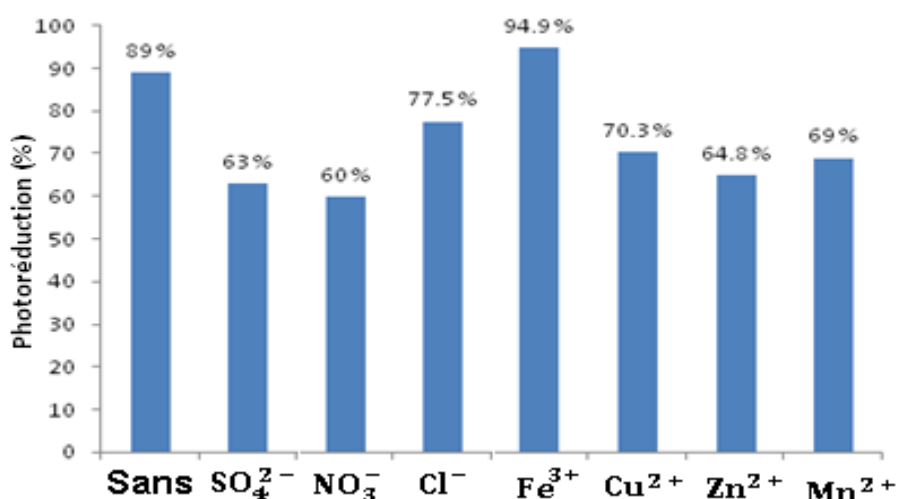
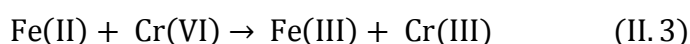
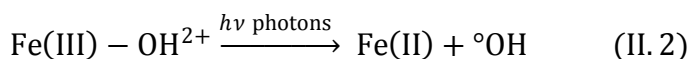
**Figure II.10.** Cinétique de la réduction du Cr(VI) par le  $\text{TiO}_2$ -supporté en fonction du pH selon la réaction pseudo premier ordre. Conditions: [Cr(VI)]: 30 ppm, [AT]: 40 ppm, pH: 2.2.

### II.2.5. Effet de la présence des ions inorganiques et métalliques

Le but de cette étude est l'évolution de l'effet de la présence des ions inorganiques et métalliques sur la réduction du Cr(VI) par  $\text{TiO}_2$ -supporté sous irradiation solaire. Les résultats sont montrés dans la figure II.11. A l'exception du Fe(III), nous remarquons que la présence des ions inorganiques et métalliques inhibe la photoréduction du Cr(VI) par le  $\text{TiO}_2$ -supporté. Ces résultats peuvent être interprétés d'une manière analogue à celle présentée dans le cas de la photoréduction du Cr(VI) en utilisant le système M- $\text{TiO}_2$ /solaire (*section I.2.3.5*). En effet, l'inhibition pourrait être due principalement à la compétition d'adsorption, l'effet d'écran, l'oxydation de l'acide tartrique et le Cr(III) par espèces radicalaires des ions inorganiques, et la compétition de capter les électrons générés dans la bande de conduction par les cations métalliques.

Concernant le Fe(III), sa présence a légèrement augmenté la réduction du Cr(VI) de 89 à 94.9 %. Il est à noter que dans la même étude focalisée en utilisant le M-Ti(10 %) en tant que photocatalyseur (*Section I.2.3.5, Page 106*), la présence de ce cation avait le taux d'inhibition le plus élevé sur la réduction du Cr(VI). Ces résultats contradictoires peuvent s'expliquer par la morphologie différente des deux matériaux. Le M-Ti(10%) qui a une capacité d'adsorption élevée permet d'adsorber la majorité des cations Fe(III) se trouvant dans la solution ainsi bloquer les sites actifs. Par contre, dans le cas du  $\text{TiO}_2$ -supporté, la majorité des ions restent dans la solution en raison de la faible capacité d'adsorption du  $\text{TiO}_2$ -supporté. Cette partie des

ions du Fe(III) peut participer indirectement à la réduction du Cr(VI). En effet, la photolyse des aqua-complexes de Fe(III) produit les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et le Fe(II) (Réaction II.2). Le Fe(II) généré réduit ainsi le Cr(VI) dans la solution (Réaction II.3) [12]. De plus le Fe(II) peut être également produit par la photoréduction du Fe(III) par les électrons photogénérés sur la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> (Réaction II.4).



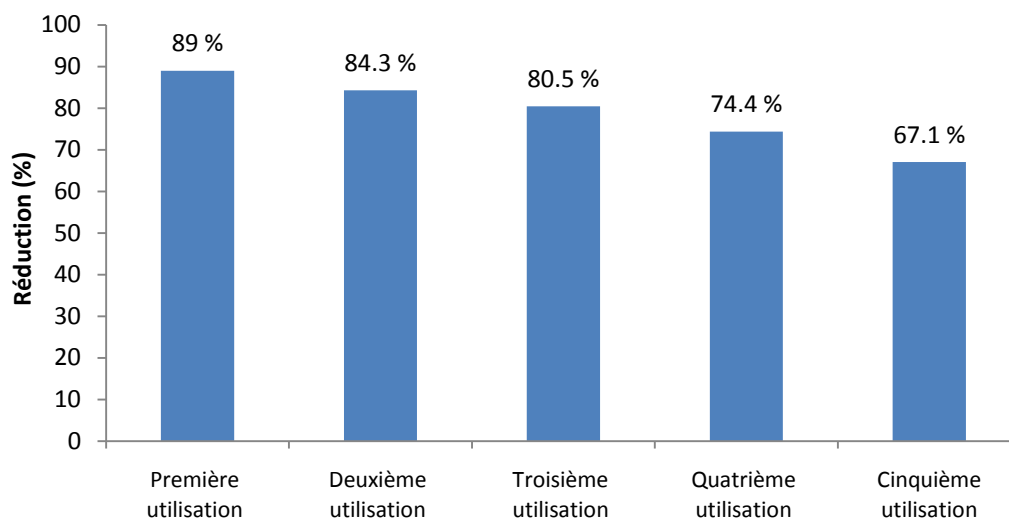
**Figure II.11.** Effet de la présence des ions interférents sur la réduction du Cr(VI). Conditions:

[Cr(VI)]: 30 ppm, [AT]: 40 ppm, [ion]: 50 ppm, pH: 2.2, une plaque du TiO<sub>2</sub>, temps : 4 h.

### II.2.6. Réutilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté pour la réduction du Cr(VI)

Dans le contexte de tester la réutilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté vis-à-vis de la réduction du Cr(VI) sous irradiation solaire, une plaque de TiO<sub>2</sub>-supporté a été utilisée cinq fois pendant cinq jours successifs. Les taux de réduction du Cr(VI) après 4 h d'irradiation pour chaque utilisation sont présentés dans la figure II.12. Malgré la légère diminution du taux de réduction après chaque utilisation, ces résultats confirment d'une part l'avantage du TiO<sub>2</sub>-supporté de point de vue pratique (facile à réutiliser) et d'autre part, la bonne stabilité relative des particules des TiO<sub>2</sub>

sur la plaque en verre. La légère diminution peut s'expliquer principalement par la déposition des ions Cr(III) sur la surface du  $TiO_2$  avec la réutilisation.



**Figure II. 12.** Réutilisation du  $TiO_2$ -supporté pour la réduction du Cr(VI) sous irradiation solaire. Conditions : [Cr(VI)]: 30 mg/L, [AT]: 40 ppm, une plaque du  $TiO_2$ , temps : 4 h.

### II.3. Conclusion

Nous avons pu montrer au cours de cette partie l'avantage du  $TiO_2$ -supporté sur des plaques de verre pour dégrader le CV et réduire le Cr(VI) sous irradiations solaires au vue de la simplicité et la rapidité de la méthode de déposition du  $TiO_2$ P25.

Les résultats expérimentaux de la dégradation du CV ont montré que :

- La cinétique de la dégradation diminue avec l'augmentation de concentration du CV.
- L'augmentation du nombre de plaques du  $TiO_2$ -supporté émergées dans la solution favorise la dégradation.
- La dégradation du CV est favorable en milieux neutre ou basique.
- La présence des cations Cu(II), Mn(II) et Fe(II) inhibe la dégradation du CV, cependant, le Fe(III) a augmenté fortement la dégradation.
- Les résultats montrent que le  $TiO_2$ -supporté peut être réutilisé plusieurs fois avec une légère diminution du rendement total.

En ce qui concerne l'étude de la photoréduction du Cr(VI) par le  $TiO_2$ -supporté, nous pouvons conclure que :

- L'acide tartrique est l'agent sacrificiel le plus efficace pour la photoréduction du Cr(VI) parmi les cinq additifs testés.
- Le taux de la photoréduction augmente en fonction de la concentration de l'acide tartrique jusqu'à 40 mg/L, après, le taux diminue légèrement à 50 mg/L.
- Le taux de réduction du Cr(VI) diminue avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'efficacité de réduction du Cr(VI) est plus importante dans des pH faibles et diminue proportionnellement avec l'augmentation du pH.
- A l'exception du Fe(III), la présence des ions inorganiques et métalliques inhibe la photoréduction du Cr(VI).
- Le rendement de la photoréduction du Cr(VI) diminue avec la réutilisation du TiO<sub>2</sub>-supporté.

**Références bibliographiques**

- [1] M.R. Hoffmann, S.T. Martin, W. Choi, D.W. Bahnemann, Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chem. Rev.*, 95 (1995) 69–96.
- [2] G. Li, X.S. Zhao, M. B. Ray, Advanced oxidation of orange II using TiO<sub>2</sub> supported on porous adsorbents: The role of pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. *Sep. Purif. Technol.*, 55 (2007) 91–97.
- [3] V. Brezov, A. Blaikov, E. Borosov. M. Ceppan, R. Fiala, The influence of dissolved metal ions on the photocatalytic degradation of phenol in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions. *J. Mol. Catal. A: Chem.*, 98 (1995) 109-116.
- [4] L. A. Tercero Espinoza, E. ter Haseborg, M. Weber, E. Karle, R. Peschke, F. H. Frimmel, Effect of selected metal ions on the photocatalytic degradation of bog lake water natural organic matter. *Water res.*, 45 (2011) 1039-1048.
- [5] M. Carrier, N. Perol, J.M. Herrmann, C. Bordes, S. Horikoshi, J.O. Paise, R. Baudot, C. Guillard, Kinetics and reactional pathway of Imazapyr photocatalytic degradation Influence of pH and metallic ions. *Appl. Catal. B*, 65 (2006) 11–20.
- [6] M.N. Chong, B. Jin, W.K.C. Christopher, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.*, 44 (2010) 2997-3027.
- [7] K. Kabra, R. Chaudhary, R.L. Sawhney, Effect of pH on solar photocatalytic reduction and deposition of Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II): Speciation modeling and reaction kinetics. *J. Hazard. Mater.*, 149 (2007) 680–685.
- [8] R. Andreozzi, M. Canterino, R. Marotta, Fe(III) homogeneous photocatalysis for the removal of 1,2-dichlorobenzene in aqueous solution by means UV lamp and solar light. *Water Res.*, 40 (2006) 3785–3792.
- [9] J.M. Joseph, R. Varghese, C.T. Aravindakumar, Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe(III)-hydroxy complex: A quantitative assessment. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 146 (2001) 67–73.
- [10] T. Tan, D. Beydoun, R. Amal, Effects of organic hole scavengers on the photocatalytic reduction of selenium anions. *J. Photochem. Photobiol., A* 159 (2003) 273-280.

[11] P. Mohapatra, S.K. Samantaray, K. Parida, Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *J. Photochem. Photobiol. A*, 170 (2005) 189-194.

[12] M.S. Elovitz, W. Fish, Coupled iron corrosion and chromate reduction: Mechanisms for subsurface remediation. *Environ. Sci. Technol.*, 29 (1995) 1913-1922.

### III. Élimination simultanée du BM et du Cr(VI) par le processus TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire

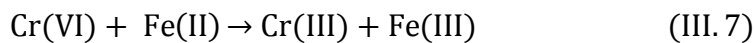
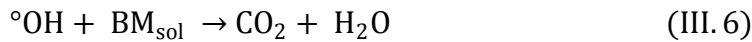
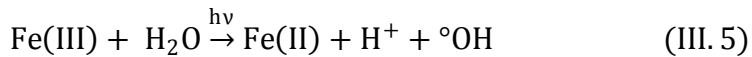
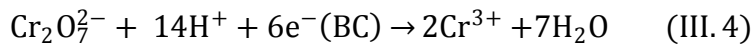
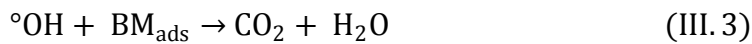
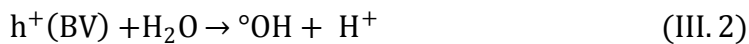
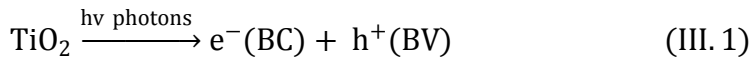
Une partie non négligeable des eaux usées industrielles contiennent à la fois des polluants organiques et métalliques. A cet égard, il est intéressant de développer des méthodes pour les éliminer simultanément et efficacement. Dans ce travail, nous avons étudié l'élimination simultanée du chrome hexavalent et du bleu de méthylène comme molécules modèles en utilisant le système couplé TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire. Le TiO<sub>2</sub> utilisé dans cette partie est le Kronos 1077 en suspension. Afin de comprendre les différentes voies gouvernant le mécanisme global du système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire pour éliminer simultanément le BM et le Cr(VI), d'abord, l'efficacité des processus TiO<sub>2</sub>/solaire, Fe(III)/solaire et TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire vis-à-vis de l'élimination seule et en mélange de BM et Cr(VI) a été investiguée. Après, les effets de quelques paramètres tels que le rapport [Cr(VI)]/[MB], le pH de la solution et l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination simultanée par le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire ont été déterminés.

#### III.1. Photodégradation du BM seul et en présence du Cr(VI)

Les résultats de la photodégradation du BM seul par les processus TiO<sub>2</sub>/solaire, Fe(III)/solaire et TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire sont représentés dans la figure III.1. Le rendement de la photolyse directe du BM est estimé à 9.1 % après 5 h d'irradiation. Alors que sa dégradation est complète par les systèmes TiO<sub>2</sub>/solaire et TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire avec seulement 2 h d'irradiation, où la dégradation est plus rapide avec le dernier. Cependant, le taux de la dégradation par le système Fe(III)/solaire est seulement 44.7 % après 5 h d'irradiation. La dégradation du BM par le système TiO<sub>2</sub>/solaire est due aux radicaux hydroxyles photogénérés (Réaction III.3) durant la photoexcitation du TiO<sub>2</sub> par les irradiations UV du spectre solaire (Réaction III.1). Dans le cas du système Fe(III)/solaire, la dégradation est attribuée à la participation des radicaux hydroxyles générés durant la photoexcitation des hydro-complexes du Fe(III) (Réaction III.5) [1].

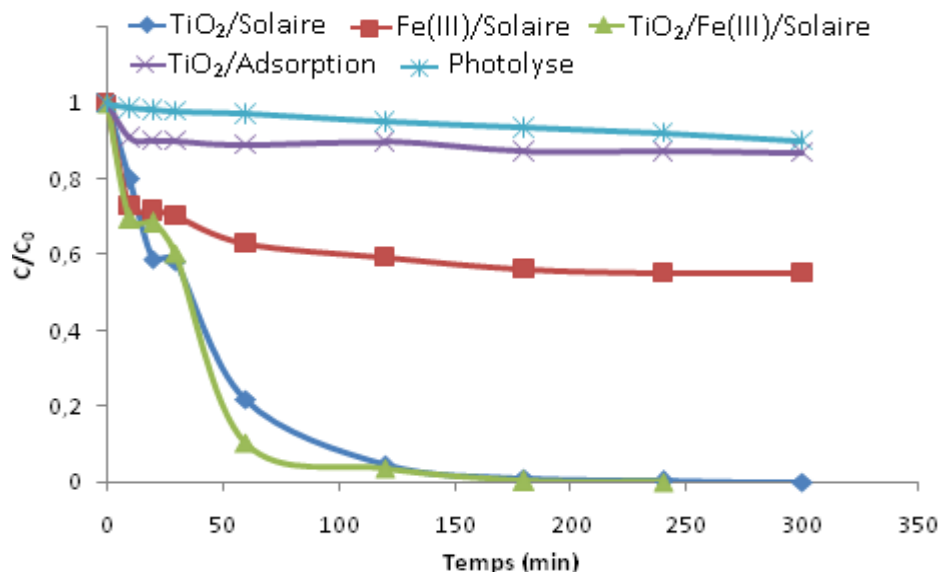
La figure III.2 présente les résultats de la dégradation du BM en utilisant les mêmes processus en présence du Cr(VI). A partir de cette figure, nous pouvons constater que la présence du Cr(VI) inhibe la dégradation du BM dans le système TiO<sub>2</sub>/solaire, où le taux de dégradation diminue de 100 % (sans Cr(VI)) à 85.2 % (en présence de Cr(VI)). Ceci pourrait être expliqué par la saturation de la surface du TiO<sub>2</sub> dans la concomitance des deux substances. Néanmoins, dans le cas du système combiné (TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire), le Cr(VI) n'a pas affecté la dégradation du BM ce qui est dû à la participation des radicaux hydroxyles générés par la photolyse du Fe(III)-OH<sup>2+</sup>. En ce qui concerne le système Fe(III)/solaire, la coexistence du Cr(VI) avec le

BM augmente fortement le taux de dégradation du BM de 44.77 à 99.50 % après 5 h. Cette augmentation de dégradation du BM, en présence des deux polluants, serait due à l'action de cycle de fer qui assure des réactions d'oxydo-réduction (Réactions III.6 et III.7). Dans ce cycle, en milieu acide, la photolyse du Fe(III)-OH<sup>2+</sup> produit le Fe(II) et les radicaux hydroxyles [15, 16]. Le Fe(II) réduit le Cr(VI) vers Cr(III) et ainsi recycle le Fe(III).



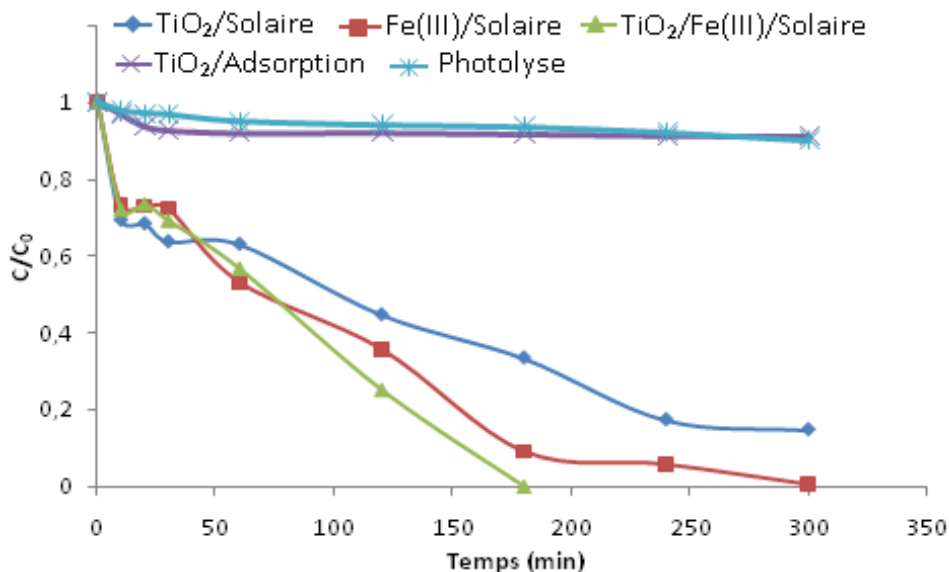
Où, BC : la bande de conduction; BV: la bande de valence; BM<sub>ads</sub> : molécules du bleu de méthylène adsorbées sur la surface du TiO<sub>2</sub>; BM<sub>sol</sub> : molécules du bleu de méthylène dans la solution.





**Figure III.1.** Dégradation du BM seul par les trois processus sous irradiation solaire.

Conditions: [BM]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.



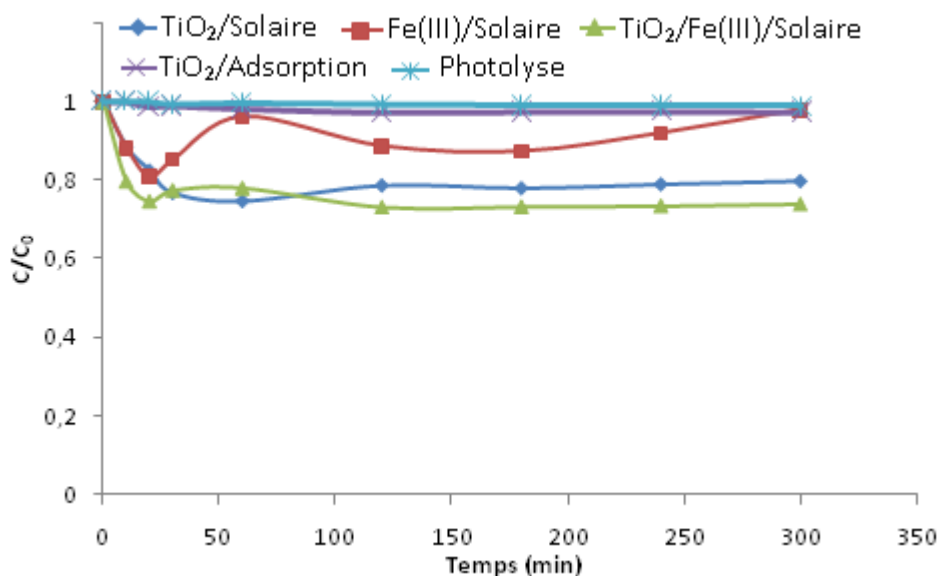
**Figure III.2.** Dégradation du BM en présence du Cr(VI) par les trois processus sous irradiation solaire. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.

### III.2. Photoréduction du Cr(VI) seul et en présence du BM

Les résultats de la photoréduction du Cr(VI) seul et en présence du BM par les différents processus sont représentés dans les figures III.3 et III.4 respectivement. La photolyse directe du Cr(VI) est négligeable après 5 h d'irradiation (1.3 %). Dans le cas de la réduction de Cr(VI) seul, les taux sont 20.3 et 26.2 % par les systèmes TiO<sub>2</sub>/solaire et TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire

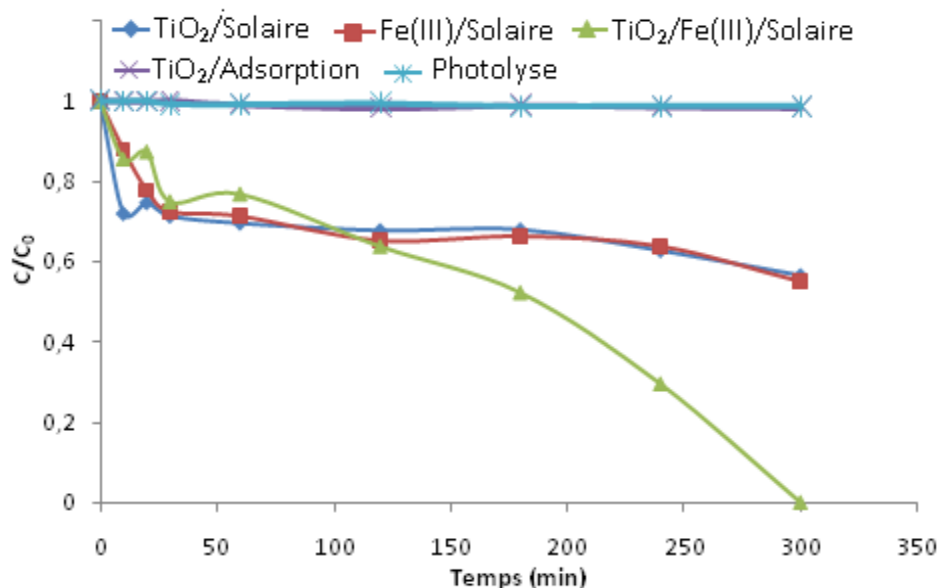
respectivement. Néanmoins, dans le cas du système Fe(III)/solaire, aucune réaction de réduction n'est observée.

Cependant dans le cas du mélange (Figure III.4), la présence du BM favorise fortement la réduction du Cr(VI) dans les trois processus. (i): dans le système TiO<sub>2</sub>/solaire, le taux de réduction augmente de 20.3 à 43.3 %. Ce résultat serait dû à l'effet du balayage des trous positifs et les radicaux  $\cdot\text{OH}$  par les molécules du BM qui conduit à la séparation des charges (électron/trou) comme expliqué auparavant dans la *section II.2.1 (Page 119)*. La séparation des charges est appropriée pour assurer la réduction du Cr(VI) par les électrons photogénérés dans la bande de conduction (Réaction III.5). Nous concluons d'après ce résultat que la réaction de dégradation du BM dans le cas du mélange par le système TiO<sub>2</sub>/solaire joue en même temps le rôle d'agent sacrificiel pour favoriser la réduction du Cr(VI). (ii): la présence du BM stabilise la réduction du Cr(VI) dans le système Fe(III)/solaire. En effet, la consommation des radicaux hydroxyles générés par la réaction de photolyse du Fe(III) d'une part libère le Fe(II) et d'autre part limite l'oxydation du Cr(III) par les radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Nous pouvons dire que la coexistence du BM avec le Cr(VI) progresse le cycle du fer. (iii): la présence du BM dans le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire améliore fortement le rendement de la réduction de 26.2 à 99.3 % après 5 h. Cette nette amélioration est effectivement liée à la combinaison de deux effets positifs observés dans les deux derniers cas (cas (i) : balayage des trous positifs et les radicaux  $\cdot\text{OH}$ , cas (ii): action du cycle de fer.



**Figure III.3.** Réduction du Cr(VI) seul par les trois processus sous irradiation solaire.

Conditions: [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.



**Figure III.4.** Réduction du Cr(VI) en présence du BM par les trois processus sous irradiation solaire. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)] : 40 ppm.

### III.3. Comparaison

Le tableau III.1 résume la comparaison des résultats de dégradation du BM et de réduction du Cr(VI) dans les deux cas (séparés et en mélange) par les différents processus. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure qu'uniquement le système combiné (TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire) assure une élimination simultanée totale avec des taux de 100 et 99.3 % pour le BM et le Cr(VI) respectivement. Dans ce processus et en présence de deux substances, différentes réactions d'oxydoréduction se déroulent sur la surface du TiO<sub>2</sub> et en solution. La présence du BM joue un rôle déterminant pour réduire le Cr(VI) par les deux voies : (i) son oxydation sur la surface du TiO<sub>2</sub> par les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et les trous positifs permet de libérer les électrons dans la bande de conduction. (ii) son oxydation dans la solution par les radicaux hydroxyles produits par la photolyse du Fe(III) accélère l'activité du cycle du fer en produisant plus de Fe(II). Au vu de son efficacité, nous avons utilisé le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire pour étudier l'effet de quelques paramètres dans la suite de ce travail.

**Tableau III.1.** Comparaison d'élimination du BM et Cr(VI) séparément et en mélange par les différents processus.

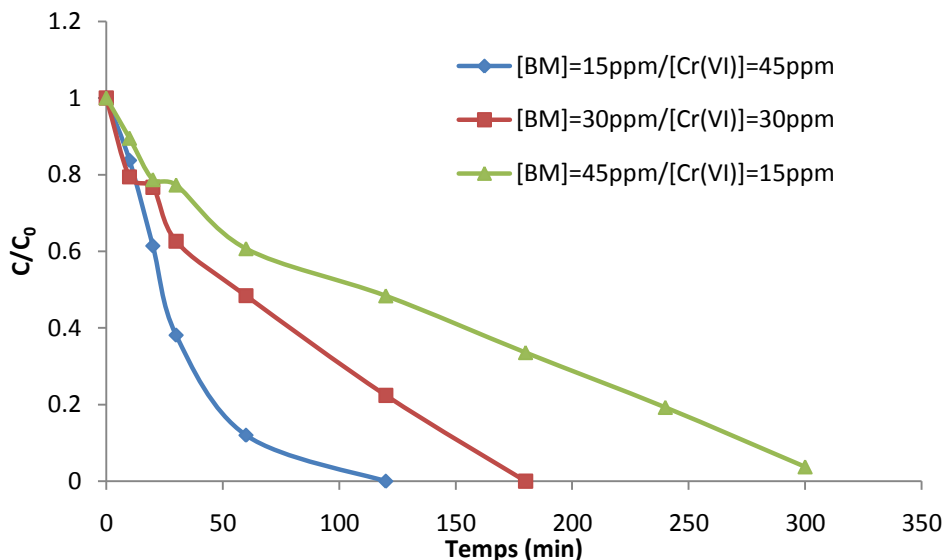
|             |                                   | Taux d'élimination (%) |      |      |      |      |
|-------------|-----------------------------------|------------------------|------|------|------|------|
| Processus   |                                   | 1 h                    | 2 h  | 3 h  | 4 h  | 5 h  |
| BM          | TiO <sub>2</sub> /solaire         | 78                     | 95.2 | 99   | 99.8 | 100  |
|             | Fe(III)/solaire                   | 36.8                   | 40.5 | 43.6 | 44.6 | 44.7 |
|             | TiO <sub>2</sub> /Fe(III)/solaire | 89.8                   | 96.5 | 99.8 | 100  | 100  |
| Cr(VI)      | TiO <sub>2</sub> /solaire         | 22.5                   | 21.4 | 22.1 | 21.1 | 20.3 |
|             | Fe(III)/solaire                   | 3.92                   | 11.4 | 12.7 | 8    | 2    |
|             | TiO <sub>2</sub> /Fe(III)/solaire | 22.1                   | 17   | 26.9 | 26.7 | 26.3 |
| BM + Cr(VI) | TiO <sub>2</sub> /solaire         | 36.9                   | 55.2 | 66.5 | 82.6 | 85.2 |
|             | Fe(III)/solaire                   | 46.8                   | 64.2 | 90.8 | 94.2 | 99.5 |
|             | TiO <sub>2</sub> /Fe(III)/solaire | 43.2                   | 74.8 | 100  | 100  | 100  |
| Cr(VI)      | TiO <sub>2</sub> /solaire         | 30.3                   | 32   | 32   | 37.1 | 43.3 |
|             | Fe(III)/solaire                   | 28.6                   | 34.7 | 33.6 | 33.1 | 45   |
|             | TiO <sub>2</sub> /Fe(III)/solaire | 23                     | 36.6 | 47.5 | 70.2 | 99.3 |

#### III.4. Effet de la concentration des polluants

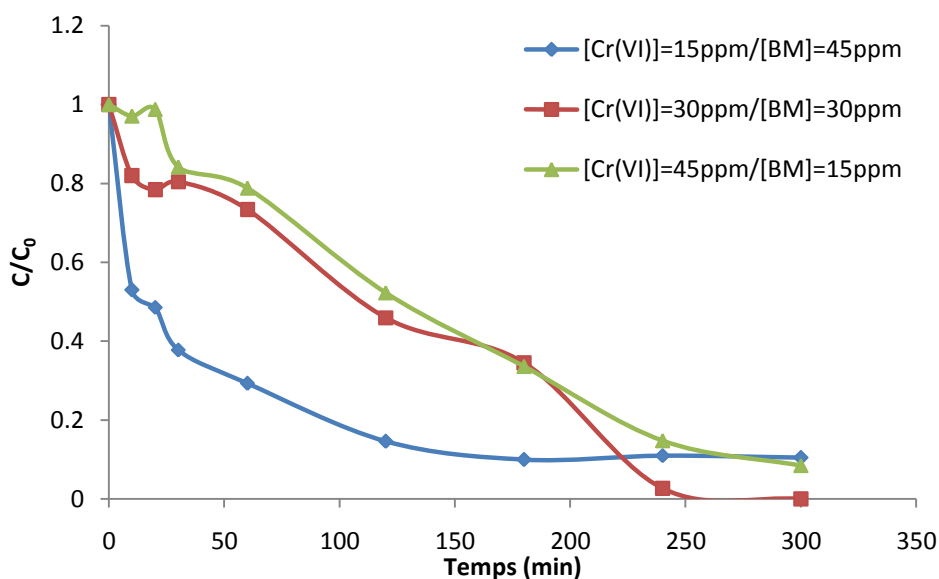
Les résultats de l'effet du rapport [BM]/[Cr(VI)] sur la dégradation de BM et la réduction de Cr(VI) sont représentés dans les figures III.5 et III.6 respectivement. A partir de la figure III.5, il est clair que la dégradation du BM est totale pour les trois rapports testés. Néanmoins, la vitesse de la dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration du BM. Ce résultat est lié à la concentration du BM elle-même sur le processus qui pourrait être dû à l'insuffisance de la quantité des radicaux  $\cdot\text{OH}$  générés pour dégrader toutes les molécules de BM de la solution.

D'autre part, la réduction du Cr(VI) dépend du rapport de concentration (Figure III.6). Le rapport [BM]/[Cr(VI)] = 1 donne une complète réduction du Cr(VI) après 5 h. Cependant, le taux de réduction diminue dans les cas [BM]/[Cr(VI)] = 1/3 et [BM]/[Cr(VI)] = 3. La diminution du premier cas (rapport = 1/3) pourrait être expliquée par ce qui suit: (i) la disparition complète du BM (15 ppm) qu'a fini après 2 h, déséquilibre la séparation des paires électron/trou sur la surface du TiO<sub>2</sub> et le cycle du fer conduisant à limiter la réduction du

Cr(VI). (ii) le rendement de la réduction du Cr(VI) diminue raisonnablement en augmentant la concentration initiale (45 ppm). Dans le deuxième cas (rapport = 3), l'inhibition de la réduction du Cr(VI) serait probablement due à l'adsorption des molécules du BM sur la surface du  $\text{TiO}_2$  qui se présentent avec une forte concentration (45 ppm). Cela empêcherait les ions du Cr(VI) de s'adsorber ainsi se réduire sur la surface du  $\text{TiO}_2$ .



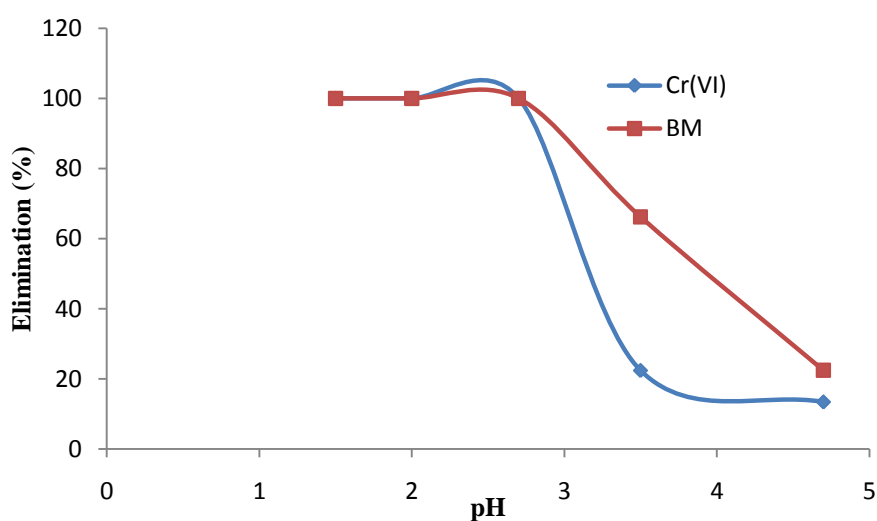
**Figure III.5.** Effet du rapport [BM]/[Cr(VI)] sur la dégradation du BM. Conditions: pH: 2.7,  $[\text{TiO}_2]$ : 0.16 g/L,  $[\text{Fe(III)}]$ : 40 ppm.



**Figure III.6.** Effet du rapport [BM]/[Cr(VI)] sur la réduction du Cr(VI). Conditions: pH: 2.7,  $[\text{TiO}_2]$ : 0.16 g/L,  $[\text{Fe(III)}]$ : 40 ppm.

### III.5. Effet du pH de la solution sur l'élimination simultanée

Le pH est un paramètre très important qui pourrait affecter le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire. L'effet du pH sur l'élimination simultanée de BM et Cr(VI) a été étudié dans le domaine 1.5 à 4.7. Les résultats sont indiqués dans la figure III.7. Nous constatons qu'à des valeurs faibles du pH ( $\leq 2.7$ ), le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire assure une élimination simultanée totale de BM et Cr(VI). Au-delà de cette valeur, les taux d'élimination de BM et Cr(VI) sont fortement réduits avec l'augmentation du pH. Cet effet pourrait s'expliquer par les points suivants: dans le cycle du fer, le changement du comportement des ions du fer en fonction du pH influe sur la formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et le Fe(II) [2]. A des valeurs de pH entre 1.5 et 2.7, les espèces Fe(III) et Fe(III)-(OH)<sup>2+</sup> sont les plus dominantes dans la solution qui représentent les espèces les plus photoactives [3]. De plus, le transfert de charge de la bande du complexe Fe(III)-(OH)<sup>2+</sup> se chevauche le specter UV solaire (290-400 nm) et sa photolyse efficacement génère les radicaux  $\cdot\text{OH}$  [4]. Cependant, pour un pH  $> 2.7$ , les ions Fe(III) s'hydrolysent sous forme oxyhydroxyde [5]. En revanche, comme le potentiel des espèces du Cr(VI) augmente avec la diminution du pH, ces espèces réagissent facilement avec le Fe(II) [6]. Sur la surface du TiO<sub>2</sub>, l'augmentation du pH ( $> 2.7$  dans le présent cas) inhibe la réduction du Cr(VI) dans la bande de conduction. Il est connu que la réduction photocatalytique est assurée en milieu acide (*Section 1.2.3.2, Page 103*) [7, 8]. En outre, l'augmentation du pH à 3.5 et 4.7 provoque la précipitation des ions de fer qui peuvent être adsorbés sur la surface du TiO<sub>2</sub> et par conséquent bloquent les sites actifs.



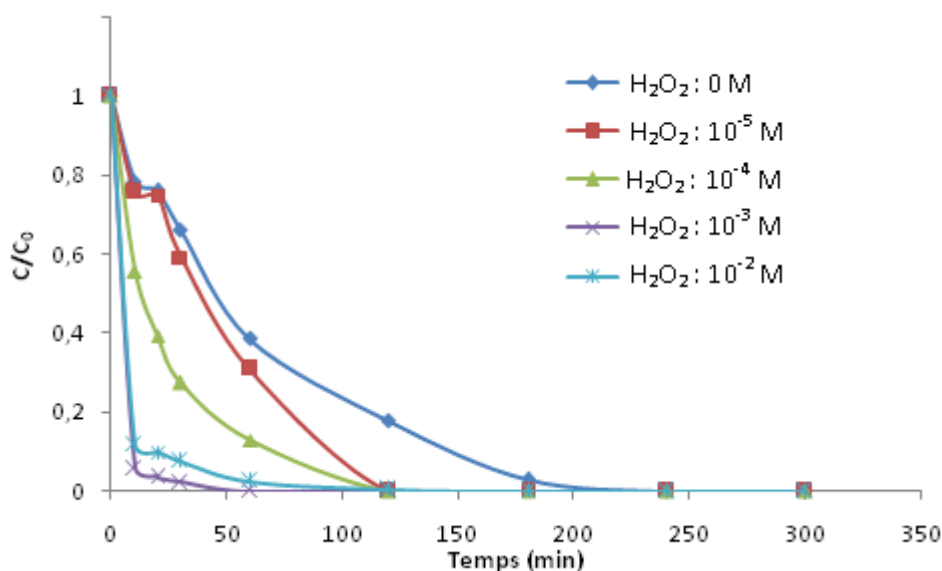
**Figure III.7.** Effet du pH sur l'élimination simultanée de BM et Cr(VI). Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.

### III.6. Effet de l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

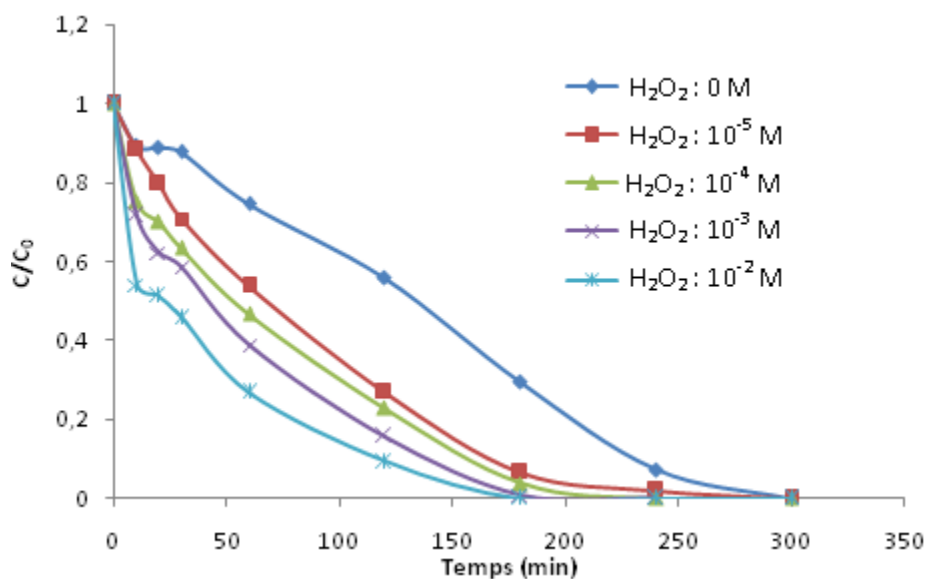
L'effet du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination simultanée de BM et Cr(VI) en utilisant le système TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire a été étudié avec différentes concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Les figures III.8 et III.9 représentent respectivement les résultats d'élimination du BM et du Cr(VI). La cinétique du processus d'élimination a été déterminée selon l'équation de pseudo-premier ordre en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les résultats des constantes de vitesse apparente pour les deux polluants en fonction de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont assemblés dans le tableau III.2.

**Tableau III. 2.** Effet de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur l'élimination simultanée.

| [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] | 0M                            |                | 10 <sup>-5</sup> M            |                | 10 <sup>-4</sup> M            |                | 10 <sup>-3</sup> M            |                | 10 <sup>-2</sup> M            |                |
|----------------------------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|-------------------------------|----------------|
|                                  | <i>k</i> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k</i> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k</i> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k</i> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> | <i>k</i> (min <sup>-1</sup> ) | R <sup>2</sup> |
| BM                               | 0.014                         | 0.992          | 0.019                         | 0.963          | 0.033                         | 0.990          | 0.128                         | 0.979          | 0.062                         | 0.997          |
| Cr(VI)                           | 0.004                         | 0.983          | 0.010                         | 0.998          | 0.012                         | 0.996          | 0.015                         | 0.994          | 0.019                         | 0.998          |

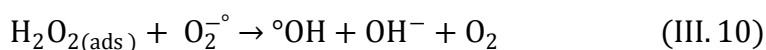
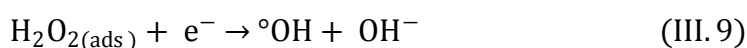
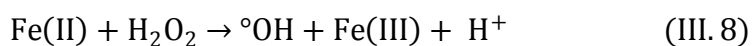


**Figure III.8.** Effet du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la dégradation du BM dans le mélange. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.



**Figure III.9.** Effet du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la réduction du Cr(VI) dans le mélange. Conditions: [BM]: 30 ppm, [Cr(VI)]: 30 ppm, pH: 2.7, [TiO<sub>2</sub>]: 0.16 g/L, [Fe(III)]: 40 ppm.

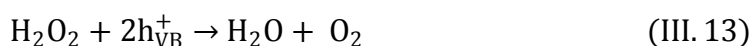
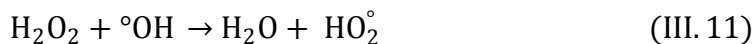
A partir de ces résultats, nous constatons que la présence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore le processus d'élimination de BM et Cr(VI). Pour le cas du Cr(VI), la constante de la vitesse apparente augmente proportionnellement avec l'augmentation de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cependant, dans la cas du BM, elle augmente avec la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> jusqu'à 10<sup>-3</sup> M ( $k = 0.128 \text{ min}^{-1}$ ), au delà de cette valeur, elle diminue à 10<sup>-2</sup> M ( $k = 0.062 \text{ min}^{-1}$ ). L'augmentation de la cinétique en présence du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pourrait principalement être expliquée par la participation des réactions de photo-Fenton pour générer plus des radicaux  $\cdot\text{OH}$  et Fe(II). Les radicaux hydroxyles peuvent se produire par les réactions suivantes [9]:



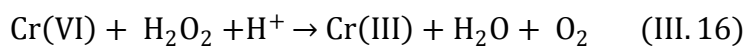
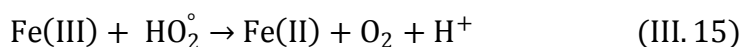
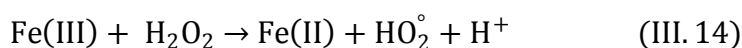
Les radicaux  $\cdot\text{OH}$  pourraient également être aussi produits par la photolyse directe du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cependant, cette réaction se déroule seulement sous irradiations à des longueurs d'onde  $\lambda < 300 \text{ nm}$  [9] ce qui n'est pas dans notre cas, vu que les radiations solaires de ces longueurs d'onde ne peuvent pas atteindre la terre.



La diminution de la cinétique de la dégradation du BM à forte dose (10<sup>-2</sup> M) pourrait s'expliquer par la compétition d'adsorption de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la surface du TiO<sub>2</sub>, la consommation des radicaux hydroxyles par l'excès des molécules du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (réactions III.11 et III.12) et par la réaction directe avec les trous positifs photoproduits (réaction III.13) [9, 10].



Toutefois, en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, les ions ferreux pourraient être régénérés à travers ces réactions (III.14) et (III.15) [11]. De plus, la réduction directe du Cr(VI) par les molécules du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est possible (réaction III.16) [12, 13].



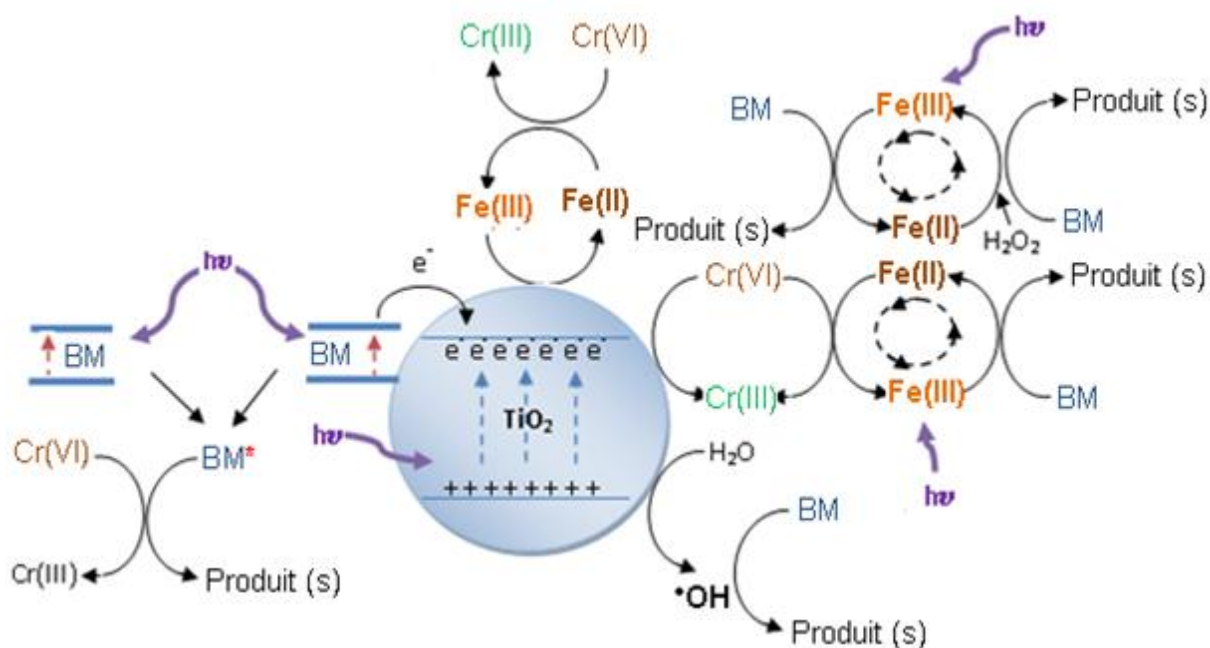
### III.7. Mécanisme proposé pour l'élimination simultanée du BM et Cr(VI)

Basé sur l'ensemble des résultants obtenus et en prenant en compte les réactions possibles, un mécanisme pour l'élimination simultanée du BM et Cr(VI) par le processus TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solaire est proposé dans la figure III.10. Ce schéma montre les différentes voies synergétiques dans la solution et sur la surface du TiO<sub>2</sub> et qui peuvent être résumées dans les points suivants:

- Le transfert photo-induit direct des électrons à partir du colorant photoexcité (BM<sup>\*</sup>) vers le Cr(VI) est possible ce qui entraîne une élimination simultanée [14]. De plus, des électrons peuvent être transférés à partir du BM<sup>\*</sup> vers le Cr(VI) à travers le TiO<sub>2</sub> en tant que médiateur (transfert photo-induite indirect) [15].
- L'élimination photocatalytique simultanée s'agit sur la surface du TiO<sub>2</sub>, où le BM se dégrade par les radicaux <sup>•</sup>OH générés ou par les trous positifs dans la bande de

valence. Tandis que le Cr(VI) se réduit en Cr(III) par les électrons photogénérés dans la bande de conduction. Dans cette dernière réaction, la dégradation simultanée du BM joue en même temps le rôle d'un agent sacrificiel pour séparer les charges (électron/trou).

- Le cycle du fer joue un rôle déterminant comme photocatalyseur homogène pour une élimination simultanée. La photolyse des hydrocomplexes du Fe(III) produit les radicaux hydroxyles pour la dégradation du BM. Par ailleurs, le Fe(II) généré réduit le Cr(VI) en Cr(III) et recycle le Fe(III).
- La photoréduction du Fe(III) par les électrons photogénérés sur la surface du  $\text{TiO}_2$  est possible ce qui conduit à la production des ions Fe(II) pour la réduction du Cr(VI) et libère plus des trous positifs dans la bande de valence.
- La présence de  $\text{H}_2\text{O}_2$  améliore fortement le processus d'élimination simultanée due à la participation des réactions de Fenton en augmentant la teneur des radicaux hydroxyles et les ions Fe(II) comme décrit dans la section III.6.



**Figure III.10.** Mécanisme proposé pour l'élimination simultanée du BM et Cr(VI) par le processus  $\text{TiO}_2/\text{Fe(III)}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{solaire}$ .

**III.8. Conclusion**

Ce travail a montré l'efficacité du processus TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire vis-à-vis de l'élimination simultanée du Cr(VI) et du BM. L'effet synergétique obtenu en appliquant ce processus est attribué à la combinaison entre le cycle du fer et les réactions photocatalytiques sur la surface du TiO<sub>2</sub> engendrant un système photorédox efficace.

L'étude de l'effet de quelques paramètres montre que: le rapport de la concentration Cr(VI)/BM déséquilibre légèrement le processus d'élimination, particulièrement dans le cas de la réduction du Cr(VI). Cependant, l'effet du pH sur le rendement d'élimination montre que le processus est plus efficace dans les milieux acides ( $\text{pH} \leq 2.7$ ) où une complète élimination simultanée a été obtenue. Finalement, l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> augmente fortement la cinétique d'élimination du BM et du Cr(VI).

Globalement, la présente étude démontre une stratégie économique et efficace pour éliminer à la fois une large partie des polluants organiques et les métaux lourds qui généralement coexistent dans les eaux usées réelles en tant qu'alternative aux plusieurs procédés du traitement successif.

**Références bibliographiques**

- [1] N. Brand, G. Mailhot, M. Bolte, Degradation photoinduced by Fe(III): method of alkylphenoethoxylates removal in water. *Environ. Sci. Technol.*, 32 (1998) 2715-2720.
- [2] H.J. Benkelberg, P. Warneck, Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of °OH and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> quantum yields. *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 5214-5221.
- [3] E.G. Garrido-Ramírez, B.K.G. Theng, M.L. Mora, Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions, a review. *Appl. Clay. Sci.*, 47(2010) 182–192.
- [4] W. Feng, D. Nansheng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds, a mini review. *Chemosphere* , 41 (2000) 1137-1147.
- [5] F. Martínez, G. Calleja, J.A. Melero, R. Molina, Iron species incorporated over different silica supports for the heterogeneous photo-Fenton oxidation of phenol. *Appl. Catal. B*, 70 (2007) 452–460.
- [6] T. Aarthi, M. Giridhar, Photocatalytic reduction of metals in presence of combustion synthesized nano-TiO<sub>2</sub>. *Cata. Commun.*, 9 (2008) 630-634.
- [7] P. Mohapatra, S.K. Samantaray, K. Parida, Photocatalytic reduction of hexavalent chromium in aqueous solution over sulphate modified titania. *J. Photochem. Photobiol. A*, 170 (2005) 189-194.
- [8] Q.L. Yang, S.Z. Kang, H. Chen, W. Bu, J. Mu, La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: An efficient and stable photocatalyst for the photoreduction of Cr(VI) ions in water. *Desalination*, 266 (2011) 149-153.
- [9] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, 147 (2009) 1-59.

- [10] A. Haarstrick, O.M. Kut, E. Heinzle, TiO<sub>2</sub>-Assisted Degradation of Environmentally Relevant Organic Compounds in Wastewater Using a Novel Fluidized Bed Photoreactor. *Environ. Sci. Technol.*, 30(1996) 817-824.
- [11] M.C. Ortega-Liébana, E. Sánchez-López, J. Hidalgo-Carrillo, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, A comparative study of photocatalytic degradation of 3-chloropyridine under UV and solar light by homogeneous (photo-Fenton) and heterogeneous (TiO<sub>2</sub>) photocatalysis. *Appl. Catal. B*, 127(2012) 316-322.
- [12] L.B. Khalil, W.E. Mourad, M.W. Rophael, Photocatalytic reduction of environmental pollutant Cr(VI) over some semiconductors under UV/visible light illumination. *Appl. Catal. B*, 17(1998) 267-273.
- [13] S. Chakrabarti, B. Chaudhuri, S. Bhattacharjee, A.K. Ray, B.K. Dutta, Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of zinc oxide as semiconductor catalyst. *Chem. Eng. J.*, 153 (2009) 86-93.
- [14] S. Kim, J. Yeo, W. Choi, Simultaneous conversion of dye and hexavalent chromium in visible light-illuminated aqueous solution of polyoxometalate as an electron transfer catalyst. *Appl. Catal. B*, 84(2008) 148-155.
- [15] M.V. Dozzi, A. Saccomanni, E. Selli, Cr(VI) photocatalytic reduction: Effects of simultaneous organics oxidation and of gold nanoparticles photodeposition on TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.*, 211–212 (2012) 188-195.

# **Conclusion Générale**

---

## **Conclusion Générale**

L'objectif de cette thèse était focalisé sur le développement des procédés photocatalytiques efficaces, pratiques et économiques pour le traitement d'effluents aqueux qui contiennent des polluants colorants et métalliques.

D'un point de vue fondamental, les travaux de ce manuscrit se décomposent principalement en trois parties :

**I.** Nous avons mené la première étude sur la synthèse, caractérisation et utilisation d'un photocatalyseur à base de montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$  pour le traitement photocatalytique. La synthèse de montmorillonite- $\text{TiO}_2$  a été réalisée par le procédé de pontage qui consiste à insérer entre les espaces interfoliaires de la montmorillonite les cations de Ti(IV) suivi par une calcination à  $350^\circ\text{C}$  pour transformer ces cations en  $\text{TiO}_2$ . Quatre échantillons avec différents rapport de Ti en masse (g/g) (5, 10, 20 et 30 %) ont été préparés.

Pour déterminer les propriétés physico-chimiques et structurales de ces photocatalyseurs, une série de caractérisation en utilisant plusieurs techniques a été faite. Les résultats montrent d'une part les propriétés de la montmorillonite sodique utilisée (M-Na) et d'autre part les modifications apportées sur la morphologie et la composition des matériaux après pontage. L'analyse du spectre IRTF de M-Na indique globalement la présence des bandes attribuées aux : vibrations de déformation et d'élongation des groupements OH, vibrations de valence de la liaison Si-O et vibrations de déformation des liaisons  $\text{SiOAl}^{\text{VI}}$ ,  $\text{SiOMg}^{\text{VI}}$ . Dans le spectre IRTF de M-Ti(10%), l'intensité des bandes des groupements OH diminue fortement due à l'évaporation de l'eau durant la procédure de pontage par le fait de calcination à  $350^\circ\text{C}$ . De plus, dans cet échantillon, il est remarquable que l'intensité de la bande de Si-O a augmenté ce qui pourrait suggérer la combinaison de  $\text{TiO}_2$ - $\text{SiO}_2$ . Les thermogrammes de ATD/ATG de l'échantillon de départ (M-Na) et d'échantillon ponté calciné à  $350^\circ\text{C}$  (M-Ti(10%)) confirment la perte de l'eau du matériau durant la calcination. D'autre part, les isothermes BET enregistrées sur les échantillons M-Na et M-Ti(10%) possèdent la forme typique de matériaux mésoporeux. Ainsi, les calculs BET montrent que le volume total des pores a été développé après insertion de  $\text{TiO}_2$  de 0.107 à 0.144  $\text{cm}^3/\text{g}$  correspondant ainsi à une légère augmentation de la surface spécifique de 49.4 à 51.5  $\text{m}^2/\text{g}$ . L'analyse de MEB montre la texture poreuse et la morphologie compacte caractéristique des feuillets du matériau de départ (M-Na). En outre, après insertion de  $\text{TiO}_2$ , la morphologie de la montmorillonite a été changée par l'apparition de grains sphéroïdes de  $\text{TiO}_2$  distribués de façon irrégulière sur sa

surface. Les résultats de la composition élémentaire déterminée par l'analyse EDS ont démontré les éléments de la composition idéale de la montmorillonite rapportée dans la littérature. Les échantillons M-Ti(10%) et M-Ti(30%) présentent des rapports massiques de Ti de 48.56 et 61.12 % respectivement ce qui confirme l'introduction de Ti dans la montmorillonite. D'un point de vue structurale, d'après le spectre de l'analyse de DRX de l'échantillon M-Ti(10%), le Ti inséré a été transformé sous l'effet de calcination à 350°C en TiO<sub>2</sub> anatase typique avec une taille moyenne des cristallites estimée à environ 20 nm. Cette forme est connue comme la plus active photocatalytiquement sous irradiations UV. Enfin, d'après le spectre général de l'analyse XPS et à haute résolution du titane Ti 2p et de l'oxygène O 1s, nous pouvons confirmer que la méthode de pontage appliquée à la température de calcination (350°C) permet d'élaborer uniquement le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> typique sur la surface de la montmorillonite et non le TiO et le Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ce qui constitue un avantage considérable.

La photo-réponse de ces photocatalyseurs a été testée vis-à-vis de l'élimination de cinq colorants et du chrome hexavalent comme modèle de polluant métallique.

En premier lieu, nous avons déterminé le photocatalyseur idéal parmi les échantillons élaborés avec différents rapports du TiO<sub>2</sub>: M-Ti(5%), M-Ti(10%), M-Ti(20%) et M-Ti(30%) sous irradiations UV. Pour ce faire, le cristal violet a été utilisé comme polluant modèle. La comparaison entre les taux de la photolyse directe, l'adsorption à l'obscurité et la décoloration photocatalytique ont montré que l'élimination du colorant n'était pas limitée par le transfert simple de la matière mais aussi par une réaction de dégradation photocatalytique manifestée par le TiO<sub>2</sub> déposé sur la surface de la montmorillonite et les irradiations UV. Néanmoins, le rapport : TiO<sub>2</sub>/montmorillonite joue un rôle déterminant à la fois sur le pouvoir d'adsorption et l'action photocatalytique. Parmi ces photocatalyseurs, l'échantillon M-Ti(10%) qu'ayant une bonne corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique avait le taux d'élimination maximal.

En deuxième lieu, une étude comparative a été réalisée vis-à-vis de l'élimination de cinq colorants en utilisant le M-Ti(10%) et le TiO<sub>2</sub>P25. Les colorants ciblés sont le cristal violet, la rhodamine B, le rouge congo, le bleu de méthylène et le méthyle orange. Les résultats montrent que le M-Ti(10%) dû à la charge négative de sa surface, avait une affinité supérieure afin d'adsorber et dégrader les colorants cationiques que les anioniques. Cette hypothèse permet de déduire que l'adsorption et la photocatalyse sont deux étapes distinctes réalisées en



série sur la surface de M-Ti(10%). En outre, la comparaison entre les résultats trouvés du TiO<sub>2</sub>P25 et M-Ti(10%) indique que ce dernier, due à sa structure, combine les actes de l'adsorption et la photocatalyse sur la même surface pour éliminer ces colorants.

En troisième lieu, nous avons étudié la photoréduction du Cr(VI) sous irradiations solaires en utilisant le M-Ti(10%). D'abord, l'effet de la concentration de l'acide tartrique comme agent sacrificiel sur l'adsorption à l'obscurité et la photoréduction sous irradiation solaire a été réalisé. L'influence des paramètres opératoires sur le processus de réduction a ensuite été étudiée. Les résultats de cette partie ont démontré que à l'obscurité le Cr(VI) s'adsorbe légèrement sur la surface de M-Ti(10%). Cependant, il se réduit très efficacement avec l'augmentation de la concentration de l'acide tartrique où au moins une concentration de 60 ppm assure une réduction totale d'une solution du Cr(VI) à 30 ppm après 3 h. Le pH de la solution joue un rôle déterminant pour assurer le processus de la photoréduction du Cr(VI), la réduction est maximale pour un  $\text{pH} \leq 2.2$  et diminue fortement avec l'augmentation de celui-ci. Le rendement de la photoréduction augmente proportionnellement avec l'augmentation de la masse de M-Ti(10%) où la réduction est maximale à partir d'une masse de 0.2 g/L. Il est important de noter que ce photocatalyseur présente une efficacité remarquable à très faibles concentrations (Ex : % de réduction = 66.3 à 0.03 g/L de M-Ti(10%)) ce qui suggère la super photo-efficacité de ce matériau. Le rendement de la photoréduction diminue avec l'augmentation de la concentration initiale. Finalement, la présence des ions inorganiques ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$ ) et métalliques ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Mn}^{2+}$ ) inhibe la réduction du Cr(VI).

Globalement, ces résultats prometteurs démontrent le grand potentiel de ce matériau vis-à-vis de l'élimination des polluants organiques et métalliques à mettre en œuvre pour l'application dans les stations d'épuration réelles. Néanmoins, la mise en évidence de la minéralisation des colorants par le M-Ti(10%) est un point qui n'a pas pu être abordé dans ce travail. Il serait aussi intéressant d'étudier plus profondément le mécanisme gouvernant l'acte photocatalytique sur la surface de M-Ti(10%) surtout à savoir si les rendements de décoloration totale de colorants sous irradiation sont inclus ou exclus des valeurs d'adsorption.

**II.** La deuxième étude de cette thèse a été consacrée à la préparation et l'utilisation de TiO<sub>2</sub>P25 supporté sur des plaques de verre pour échapper au défaut de la récupération après le traitement par le TiO<sub>2</sub> en suspension. La fixation du TiO<sub>2</sub>P25 sur les plaques de verre a été réalisée par la déposition d'une suspension TiO<sub>2</sub>P25/acétone sur les plaques de verre suivi par

évaporation et séchage à 110°C. Le TiO<sub>2</sub>-supporté préparé à été utilisé en deux parties pour l'étude de l'influence de quelques paramètres opératoires sur la dégradation du cristal violet et la réduction du chrome hexavalent sous irradiations solaires. Les résultats expérimentaux de la dégradation du cristal violet montrent que : la cinétique de la dégradation diminue avec l'augmentation de concentration du CV due à l'insuffisance de la quantité des radicaux  $\cdot\text{OH}$  produits pour dégrader les molécules du CV à une concentration élevée; l'augmentation du nombre de plaques du TiO<sub>2</sub>-supporté immergées dans la solution favorise la dégradation en augmentant la teneur des radicaux  $\cdot\text{OH}$ ; la dégradation du CV est plus importante en pH basique ou neutre; l'étude de l'effet de la présence des cations métalliques sur la dégradation du CV montre que les cations Cu(II), Mn(II) et Fe(II) inhibe le processus de la dégradation du CV. Cependant, le Fe(III) favorise fortement la dégradation ce qui est attribué à la production de plus des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par la réaction de la photolyse des complexes aqueux de Fe(III). Enfin, l'étude de la réutilisation montre que le TiO<sub>2</sub>-supporté peut être réutilisé plusieurs fois avec une légère diminution du rendement total ce qui suggère une stabilité relativement bonne des particules du TiO<sub>2</sub> sur les plaques de verre si l'on tient compte de la simplicité et la rapidité de la méthode de déposition du TiO<sub>2</sub>P25.

D'autre part, les résultats de l'étude de la photoréduction du Cr(VI) par le TiO<sub>2</sub>-supporté sous irradiations solaires mettent en évidence les points suivants : parmi les additifs testés comme agents sacrificiels (acide oxalique, EDTA, éthanol, méthanol et acide tartrique) permettant l'apport des électrons dans la bande de conduction du TiO<sub>2</sub> pour faire réduire le Cr(VI), l'acide tartrique avait l'efficacité supérieure ; le taux de la photoréduction augmente en fonction de la concentration de l'acide tartrique jusqu'à 40 mg/L, au-delà, le taux diminue légèrement à 50 mg/L ; le taux de réduction du Cr(VI) diminue proportionnellement avec l'augmentation de la concentration initiale ; l'efficacité de réduction du Cr(VI) est plus importante dans des pH faibles et diminue corrélativement avec l'augmentation du pH ; enfin, à l'exception du Fe(III), la présence des ions inorganiques et métalliques inhibe la photoréduction du Cr(VI).

**III.** Enfin dans le but d'éliminer simultanément le bleu de méthylène et le chrome hexavalent, le système couplé TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire a été utilisé. Afin d'élucider le processus d'élimination simultanée en utilisant ce système, l'efficacité des processus TiO<sub>2</sub>/solaire, Fe(III)/solaire et TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire vis-à-vis de l'élimination seule et en mélange du BM et Cr(VI) a été investiguée. La comparaison entre les résultats de l'élimination seule et en mélange par les différents processus a montré que seul le système combiné (TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire) conduit à

une élimination simultanée totale avec des taux de 100 et 99.3 % pour le BM et le Cr(VI) respectivement. L'effet synergétique obtenu en appliquant ce processus est dû à la combinaison entre le cycle du fer et les réactions photocatalytiques sur la surface du TiO<sub>2</sub> engendrant un système photorédox efficace. Par ailleurs, l'étude de l'effet de quelques paramètres sur l'efficacité de ce processus pour l'élimination simultanée montre que: le rapport de la concentration Cr(VI)/BM déséquilibre légèrement le processus d'élimination, particulièrement dans le cas de la réduction du Cr(VI) ; l'élimination simultanée totale a été trouvée aux milieux acides (à pH ≤ 2.7) et au-delà de cette valeur, le rendement diminue fortement ; finalement, l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère également la cinétique d'élimination simultanée qui est principalement dû aux réactions photo-Fenton.

Nous pouvons conclure d'après cette étude que ce processus pourrait être économique et efficace pour éliminer à la fois une large partie des polluants organiques et les métaux lourds qui généralement coexistent dans les eaux usées réelles en tant qu'alternatif aux plusieurs procédés de traitements successifs.

En général, cette thèse vise à mettre en évidence essentiellement le développement du traitement photocatalytique de l'eau dont les moyens classiques se sont avérés inefficaces. Il s'agit de trouver le meilleur moyen d'appliquer ces procédés en vue d'éliminer les polluants colorants et métalliques séparés et en mélange. Ainsi, l'utilisation de l'énergie solaire qui est une source inépuisable pour activer le photocatalyseur à la place des irradiations UV artificielles rend cette technologie une alternative propre et s'inscrit dans une perspective de développement durable.

## Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du développement des procédés photocatalytiques efficaces, pratiques et économiques pour la dépollution des eaux contenant des polluants colorants et métalliques en utilisant l'énergie solaire comme source gratuite des photons UV. Pour cela, nous avons étudié trois procédés distincts :

La première étude a été consacrée à la synthèse et utilisation de montmorillonite-TiO<sub>2</sub> (M-TiO<sub>2</sub>) pour l'élimination des colorants et du chrome hexavalent. Quatre échantillons avec différents rapport de Ti en masse (g/g) ont été préparés par le procédé du pontage (M-Ti(5%), M-Ti(10%), M-Ti(20%) et M-Ti(30%)). Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques telles que : IRTF, ATD/ATG, BET, MEB-EDS, DRX et XPS. Les résultats montrent que le TiO<sub>2</sub> anatase typique a été bien élaboré au sein des feuillets de la montmorillonite avec une taille moyenne des cristallites estimée d'environ 20 nm. Nous avons déterminé le photocatalyseur idéal parmi les échantillons en utilisant le cristal violet comme polluant. Ensuite, une étude comparative montre que les colorants cationiques subits à une élimination efficace dans l'ordre suivant : cristal violet (97.1%) > bleu de méthylène (93.20%) > rhodamine B (79.8 %) > méthyle orange (36.1 %) > rouge congo (22.6 %) sur la surface de M-Ti(10%). Dans un second lieu, nous nous sommes intéressés à la photoréduction du Cr(VI) en utilisant le M-Ti(10%) sous irradiations solaires en présence de l'acide tartrique. L'effet de quelques paramètres opératoires tels que : [acide tartrique], [Cr(VI)], pH, [M-Ti(10%)] et la présence des ions inorganiques (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et Cl<sup>-</sup>) et métalliques (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> et Mn<sup>2+</sup>) a été réalisé.

Une seconde partie a été dédiée à la préparation et utilisation de TiO<sub>2</sub>P25-supporté sur des plaques de verre. La fixation du TiO<sub>2</sub>P25 sur les plaques de verre a été réalisée par la déposition d'une suspension TiO<sub>2</sub>P25/acétone sur les plaques de verre suivi par évaporation et séchage à 110°C. En premier lieu, les paramètres opératoires influant sur la dégradation du CV sous irradiations solaires ont été étudiés. D'abord, la performance du TiO<sub>2</sub>-supporté a été comparée au procédé classique en suspension aqueuse. Les paramètres ciblés sont [CV], nombre de plaques du TiO<sub>2</sub>-supporté, pH et la présence de quelques cations métalliques. En deuxième lieu, l'étude de la photoréduction du Cr(VI) a été réalisée. L'ajout de quelques additifs (acide oxalique, EDTA, éthanol, méthanol et acide tartrique) comme agent sacrificiel a été accompli montrant que l'efficacité de réduction est plus importante avec l'acide tartrique. L'influence de quelques facteurs à savoir [acide tartrique], pH, [Cr(VI)] et la présence des ions inorganiques et métalliques a été investiguée. L'étude de la réutilisation du TiO<sub>2</sub>P25-supporté pour le CV et le Cr(VI) a montré une stabilité relativement bonne des particules de TiO<sub>2</sub>.

Dans la troisième partie, l'élimination simultanée du bleu de méthylène et du chrome hexavalent a été étudiée par le système couplé TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire. D'abord, la comparaison entre les processus TiO<sub>2</sub>/solaire, Fe(III)/solaire et TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solaire vis-à-vis de l'élimination seule et en mélange du BM et Cr(VI) montre que uniquement le système couplé conduit à une élimination simultanée totale. L'étude de l'effet de quelques paramètres sur l'efficacité de ce processus pour l'élimination simultanée montre que: le rapport de la concentration Cr(VI)/BM déséquilibre légèrement le processus d'élimination; l'élimination simultanée totale a été trouvée aux milieux acides (à pH ≤ 2.7); finalement, l'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère également la cinétique d'élimination simultanée.

**Mots-clés:** Montmorillonite-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>P25-supporté, Fe(III), Energie solaire, Colorant, Cr(VI).

## Abstract

The present thesis focuses on the development of efficient and practical photocatalytic processes for removing of organic and metallic pollutants from water by the using of solar energy as a free UV resource. This thesis project involves three different axes:

(i): Synthesis of montmorillonite-TiO<sub>2</sub> composite (M-TiO<sub>2</sub>) from a low-cost and locally available material, and then implement this for removing of dyes and hexavalent chromium from water. M-TiO<sub>2</sub> was prepared by pillaring with TiCl<sub>4</sub> followed by calcination at 350°C. Four samples were prepared with different Ti ratios (g/g) which named M-Ti(5%), M-Ti(10%), M-Ti(20%) and M-Ti(30%). The materials were characterized by FTIR, TG-TDA, BET, XRD and SEM-EDX. The results show that the pure anatase TiO<sub>2</sub> was efficiently formed in the montmorillonite-Na. The mean crystallite size is of about 20 nm. First, the study of the effect of montmorillonite/TiO<sub>2</sub> shows that the sample M-Ti(10%) was the most efficient under UV irradiation for removing of crystal violet (CV). Second, by the using of this sample, a comparative study for the removal of different kinds of dyes under UV irradiation was realized. The results show that the efficiency of TiO<sub>2</sub>-M follows this order: crystal violet (97.1%) > methylene blue (93.20%) > rhodamine B (79.8 %) > methyl orange (36.1 %) > congo red (22.6 %). The results of the TiO<sub>2</sub>-M activity were compared with that of TiO<sub>2</sub>P25. Third, the M-Ti(10%) was used for the study of effect of some process parameters for the reduction of Cr(VI) (toxic form) to Cr(III) under sunlight. The tartaric acid was used as a hole scavenger. The results show that the reduction rate increases with the increase of tartaric acid concentration until a concentration of 60 ppm which ensures a total reduction. The Cr(VI) reduction is maximum at pH values ≤ 2.2. The increase of TiO<sub>2</sub>-M mass favors the reduction rate. However, it decreases when the Cr(VI) concentration increases. Finally, the presence of interfering substances such as inorganic anions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> and Cl<sup>-</sup>) and metallic cations (Fe<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup>) inhibits the reduction process.

(ii): The second part aimed the preparation and using of TiO<sub>2</sub>-immobilized onto glass slides. Firstly, The TiO<sub>2</sub>-immobilized have been used for the degradation of CV under sunlight. The results of this study show that: the pH had a net effect on the degradation process; the kinetic degradation increases proportionally to the number of TiO<sub>2</sub> glass slides; the presence of Fe<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Mn<sup>2+</sup> with CV decreases the degradation rate while Zn<sup>2+</sup> has a negligible effect. However, the presence of Fe<sup>3+</sup> leads to an acceleration of the CV degradation; finally, the results show that the TiO<sub>2</sub>-immobilized can be reused several times. Secondly, TiO<sub>2</sub>-immobilized was used for the study of the effect of some hole scavengers and process parameters. The results show that the presence of some additives as hole scavengers enhances the reduction rate in the following order: tartaric acid > oxalic acid > EDTA > ethanol > methanol > no-additive. The effect of parameters such as [tartaric acid], [Cr(VI)], pH, the presence of interfering substances and the reuse of TiO<sub>2</sub>-immobilized has been investigated.

(iii): The third part was based on the simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium from water using a combined system TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solar. The comparison between the three processes, i.e., Fe(III)/solar, TiO<sub>2</sub>/solar and TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solar for single and simultaneous removal was investigated. The results show that, only the TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/solar system ensures a complete simultaneous removal. The effects of concentration ratio of substances, pH solution and the presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the combined system were investigated. Finally, based on the obtained results, a removal pathway of both pollutants by the system TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/solar was proposed.

**Keywords:** Montmorillonite-TiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-immobilized, Fe(III), Sunlight, Dyes, Cr(VI).

## ملخص:

الهدف من هذه الأطروحة هو تطوير طرق التحفيز الضوئي لغرض إزالة الأصباغ والكروم السداسي من المياه. بالإضافة إلى استخدام الأشعة الشمسية كمصدر للفوتونات فوق البنفسجية كطاقة لا تنضب.

لهذا تطرقنا إلى ثلاث استراتيجيات مختلفة:

خصصت الدراسة الأولى لتوليف واستخدام مركب مونتمورينوليت-ثاني أكسيد التيتانيوم  $OiTi_2-M$ ، حيث يعتبر المونتمورينوليت مادة طينية طبيعية ذات بنية مسامية مما يسمح بتطوير قدرة الامتزاز للمحفز. أعدت أربع عينات بنسب مختلفة من التيتانيوم. درسنا الخصائص الفيزيوكيميائية للعينات المصنعة بعدة طرق ( $DRX$ ،  $MEB-EDS$ ،  $BET$ ،  $ATG/ATD$ ،  $IRTF$ ، و  $XPS$ ). النتائج بصورة عامة تبين فعالية هذا المركب لإزالة جزيئات الأصباغ والكروم السداسي من الماء.

كما هو معروف، استخدام ثاني أكسيد التيتانيوم في صورة مسحوق لتنقية الماء هي طريقة فعالة مستخدمة ولكن لها مشاكلها، فبعد أن يقوم المسحوق بوظيفته وتنتهي عملية التنقية، يتطلب التخلص من المسحوق من الماء وهنا تكمن المشكلة. لهذا كان محور الجزء الثاني من دراستنا هو تثبيت طبقة سميكة من حبيبات ثاني أكسيد التيتانيوم  $TiO_2P25$  على شرائح الزجاج لتجنب عملية الترشيح بعد التنقية. بالإضافة إلى ذلك، هذه التقنية تسمح بإعادة استعمال المحفز عدة مرات. باستخدام  $OiTi_2P25$ -مثبت على الزجاج، درسنا العوامل المؤثرة على أكسدة الكريستال البنفسجي وإرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي (أقل سمية) تحت أشعة الشمس.

المحور الثالث والأخير كان الغرض منه دراسة تصفية خليط من أزرق المي ثيلين والكروم السداسي في وقت واحد باستعمال الحديد الثلاثي  $Fe(III)$  وثاني أكسيد التيتانيوم كمحفزين تحت أشعة الشمس. برهنت نتائج هذه الدراسة فعالية وأهمية هذه التقنية  $TiO_2 /solaire/(III)Fe$  للتصفية الآنية لنوعين مختلفين من الملوثات.

**الكلمات المفتاحية:** عملية التحفيز الضوئي، أصباغ، كروم سداسي، مونتمورينوليت، ثاني أكسيد التيتانيوم، الحديد الثلاثي.

## **Publications et communications**

### **Publications:**

1- R. Djellabi; M.F. Ghorab; G. Cerrato; S. Morandi; S. Gatto; V. Oldani; A. Di Michele; C.L. Bianchi, Photoactive TiO<sub>2</sub>-montmorillonite composite for degradation of organic dyes in water, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 295 (2014) 57–63.

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2014.08.017>

2- R. Djellabi, M.F. Ghorab, Photoreduction of toxic chromium using TiO<sub>2</sub>-immobilized under natural sunlight: effects of some hole scavengers and process parameters, Desalination and Water Treatment. (2014) 1-8.

<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2014.927335>

3- R. Djellabi, M.F. Ghorab, Solar photocatalytic decolourization of Crystal violet using supported TiO<sub>2</sub>: effect of some parameters and comparative efficiency. Desalination and Water Treatment (2013) 1-7.

<http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.873354>

4- M. F. Ghorab, R. Djellabi, R. Messadi, Photo-reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution in the Presence of TiO<sub>2</sub> as Semiconductor Catalyst. Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment (Rome, Italy, 2013).

### **Communications:**

1 - 12<sup>th</sup> International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 22-26 September 2014, Belgrade, Simultaneous removal of methylene blue and hexavalent chromium by TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/sunlight.

2 - 1er Séminaire national: Chimie verte et environnement, 06-07 Mai 2014, Université Souk Ahrass (Algérie), Synthesis and characterization of TiO<sub>2</sub>-montmorillonite composite for removing of Rhodamine B from water.

3 - Conférence Nationale sur la Gestion et le Traitement des Déchets ménagers et industriels, 05-06 juin 2013, Université de Skikda. Wastewater treatment using TiO<sub>2</sub>-P25 supported/sunlight

- 4 - Séminaire international : eau, matériaux et environnement, 03-04 décembre 2013, Université Sidi bel Abbès. Simultaneous removal of MB and Cr(VI) from water using TiO<sub>2</sub>/Fe(III)/sunlight system.
- 5 - VIII<sup>ème</sup> Journées Internationales de Chimie, 12-13 Décembre 2012-Université Mentouri-Constantine-Algérie. Solar photocatalysis for the degradation of crystal violet using TiO<sub>2</sub>-suspension and TiO<sub>2</sub>-supported
- 6 - Proceedings of the 16<sup>th</sup> International Conference on Heavy Metals in the Environment, 23-27 September 2012, Rome, Italy. Photo-reduction of Hexavalent Chromium in Aqueous Solution in the Presence of TiO<sub>2</sub> as Semiconductor Catalyst.
- 7 - 3<sup>ème</sup> Journée Scientifique sur le Génie des Procédés, 19 Novembre 2012-Université Saad Dahlab de Blida-Algérie. Effect of tartaric acid concentration on the photocatalytic removal of hexavalent chromium using TiO<sub>2</sub>-Montmorillonite-sunlight.
- 8 - 8<sup>ème</sup> JOURNEES MAGHREB-EUROPE (Matériaux et applications aux dispositifs et capteurs), MADICA-2012 (7-9 novembre) Sousse-Tunisie. Potocatalytic removal of hexavalent chromim using TiO<sub>2</sub>-Montmorillonite under sunlight.
- 9 - Journée Mondiale de l'Environnement (Eau et environnement), 7 juin 2012- Université Mostaganem-Algérie. Elaboration and using pillared TiO<sub>2</sub>-Bentonite for decontamination water.
- 10 - IV<sup>ème</sup> Séminaire National Matériaux, Procédés et Environnement, 15-16 Mai 2012. Université Boumerdès-Algérie. Synthesis of titania pillared montmorillonite for adsorption and photocatalytic degradation of organic pollutants in water: effect of process parameters.
- 11 - 1st International Days of Organometallic Chemistry and Catalysis (JICOC), 06-09 Février, 2012. Université Ouargla- Algérie. Photoréduction du chrome hexavalent en présence de TiO<sub>2</sub> (PC500) en solution aqueuse
- 12 - Troisième Colloque International de Chimie (CIC3). 22-24 Novembre 2011. Université Batna-Algérie. Photo-reduction of hexavalent chromium in aqueous solution in the presence of TiO<sub>2</sub> (PC500) as semiconductor catalyst.