



FACULTE DES SCIENCES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE

# THESE

Pour l'obtention du diplôme de doctorat

Option : Chimie analytique et environnement

## *Elaboration et utilisation de photocatalyseurs pour le traitement solaire des effluents industriels*

Présentée par: **Mme Samira MEZBOUR**

Devant le jury composé de :

Mr. DELIMI Rachid	Président	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. GHORAB M. Fouzi	Rapporteur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. SEHILI Tahar	Examineur	Professeur	Université Constantine-1-
Mme. KHELLAF Nabila	Examineur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba
Mr. HAZOURLI Sabir	Examineur	Professeur	Université Badji Mokhtar-Annaba

## **\* Remerciements \***

*Je remercie le bon **Dieu**, grand miséricordieux de m'avoir donné la patience, le courage et la volonté pour réaliser ce travail.*

*À l'issue de la rédaction de cette recherche, je suis convaincue que la thèse est loin d'être un travail solitaire, mais c'est le soutien et l'encouragement d'un grand nombre de personnes. Au terme de ce travail, je tiens à présenter mes vifs remerciements et exprimer ma gratitude à tous ceux qui ont participé de près ou de loin à sa réalisation.*

*Je tiens à exprimer mes gratitudes et vifs remerciements à mon encadreur Monsieur **GHORAB M.Fouzi**, Professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba pour m'avoir encadré pour sa disponibilité, sa rigueur, ses précieux conseils, son assistance, sa patience, je voudrais le remercier pour ses qualités humaines et la confiance qu'il m'a accordée pendant toute la réalisation de ma thèse*

*Je remercie vivement Monsieur **Rachid DILIMI**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir honorée en acceptant la présidence du jury.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements à Monsieur **Tahar SEHILI**, professeur à l'université Constantine-1-, pour l'acceptation d'être examinateur de cette thèse.*

*Je suis très reconnaissante à Monsieur **Sabir HAZOURLI**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba, de m'avoir fait l'honneur d'être examinateur de cette thèse.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Madame **Nabila KHELLAF**, professeur à l'université de Badji Mokhtar -Annaba d'avoir accepté l'examen de cette thèse.*

*Je remercie également tous les membres du laboratoire L.T.E.V.D.I. de s'être montrés très gentils et courtois à mon égard.*

*Mes remerciements spéciaux vont également à Samia, Hanane, Karima, Lamia, Rahma, Fatima, Amina.*

## Abstract

The objective of this study is the development and use of photocatalysts for solar applications, especially for the treatment of industrial effluents loaded with organic molecules. The first photocatalyst was prepared by doping TiO<sub>2</sub>-PC500 with the silver nanoparticles (Ag). The second was prepared by the immobilization of the TiO<sub>2</sub>-P25 particles on Montmorillonite/Ag / TiO<sub>2</sub> (Bi/Ag/TiO<sub>2</sub>). The photocatalysts were characterized by the techniques of XRD, SEM, IRTF, BET, and XRF. Three model molecules in this case Congo Red (CR), Crystal Violet (CV) and Rhodamine B (RhB) were used. The preliminary study of the adsorption of the molecules by the photocatalysts shows that for all the substrates the adsorbed quantities are strongly influenced by the pH and that a high temperature favors the adsorption. Pseudo-second order adsorption kinetics is better suited for RC and CV with TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag / TiO<sub>2</sub>-PC500. On the other hand the Langmuir model is better adapted for the RC while the Freundlich model is better adapted to the CV. In the case of Bi/Ag/TiO<sub>2</sub>-P25 and Bi /TiO<sub>2</sub>-P25 the adsorption kinetics follow a pseudo-second order in the case of RC and pseudo-first order for RhB. For both substrates the Freundlich model is the most favored. A comparative study of the performance of the photocatalysts elaborated was carried out under UV and solar radiations by varying some operating factors such as the mass of the photocatalyst, the concentration of the substrates, the pH middle, and the addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Although the specific surface area of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 is relatively small (84.87 m<sup>2</sup>/g), it has better performance at free pH under UV and solar irradiations for discoloration and degradation of CR and CV compared to TiO<sub>2</sub>-PC500 (287m<sup>2</sup>/g). The addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> considerably improves the degree of discoloration whatever the source of irradiation used. Similarly, Ag-Bi /TiO<sub>2</sub>-P25 give better performance under solar irradiation for the discolorization of CR and RhB. These results show the positive effect of adding Ag particles that better absorb radiation (UV and solar) and slow hole-electron recombination (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>).

**Keywords:** Advanced oxidation process; dye; Adsorption; photocatalysis; doping; TiO<sub>2</sub>-PC500; TiO<sub>2</sub>-P25; solar treatment.

## Résumé

L'objectif de cette étude est l'élaboration et utilisation de photocatalyseurs pour des applications solaires notamment pour le traitement des effluents industriels chargés de molécules organiques. Le premier photocatalyseur a été préparé par dopage du TiO<sub>2</sub>-PC500 avec les nanoparticules d'argent (Ag). Le second a été préparé par l'immobilisation des particules de TiO<sub>2</sub>-P25 sur Montmorillonite/Ag/TiO<sub>2</sub>(Bi/Ag/TiO<sub>2</sub>). Les photocatalyseurs ont été caractérisés par les techniques de DRX, MEB, IRTF, BET, FRX. Trois molécules modèles en l'occurrence le rouge Congo (RC), cristal violet (CV) et rhodamine B (RhB) ont été utilisées. L'étude préliminaire de l'adsorption des molécules par les photocatalyseurs montre que pour tous les substrats les quantités adsorbées sont fortement influencées par le pH et qu'une température élevée favorise l'adsorption. Une cinétique d'adsorption de pseudo-second ordre est mieux adaptée pour le RC et CV avec TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. D'autre part le modèle de Langmuir est mieux adapté pour le RC alors que le modèle Freundlich s'adapte mieux au CV. Dans le cas de Bi/Ag/TiO<sub>2</sub>-P25 et Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 la cinétique d'adsorption suit un pseudo-second ordre dans le cas du RC et pseudo-premier ordre pour la RhB. Pour les deux substrats le modèle de Freundlich est le plus favorisé. Une étude comparative de la performance des photocatalyseurs élaborés a été menée sous radiations UV et solaire en faisant varier quelques facteurs opératoires tels que la masse du photocatalyseur, la concentration des substrats, le pH du milieu, l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Bien que la surface spécifique de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 soit relativement petite (84,87 m<sup>2</sup>/g), celui-ci présente de meilleures performances à pH libre sous UV et irradiations solaires pour la décoloration et dégradation du RC et CV par rapport au TiO<sub>2</sub>-PC500 (287 m<sup>2</sup>/g). L'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> améliore considérablement le taux de décoloration quel que soit la source d'irradiation utilisée. De même, l'Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 donne des meilleures performances sous irradiations solaires pour la décoloration du RC et RhB. Ces résultats montrent l'effet positif de l'ajout des particules de Ag qui absorbent mieux les radiations (UV et solaires) et ralentissent la recombinaison trou-électron (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>).

**Les mots clés:** Les procédés d'oxydation avancée; colorant; Adsorption; photocatalyse; dopage; TiO<sub>2</sub>-PC500; TiO<sub>2</sub>-P25; traitement solaire.

## ملخص:

الهدف من هذه الدراسة هو تطوير و استخدام المحفزات الضوئية للتطبيقات الشمسية و خاصة لعلاج المخلفات الصناعية التي تحتوي على الجزيئات العضوية.

- تم تحضير أول محفز ضوئي عن طريق تنشيط  $TiO_2PC500$  بجزيئات الفضة النانوية (Ag) . و تم تحضير المحفز الثاني عن طريق تجميد جزيئات  $TiO_2-P25$  على  $Montmorillonite/Ag/TiO_2$  ( $Bi-Ag/TiO_2$ ).

-المحفزات الضوئية تميزت بالتقنيات  $DRX,MEB,TRTF,BET,FRX$ , تم استخدام ثلاثة جزيئات نموذجية ،أحمر الكونغو،الكريستال البنفسجي،و الرودامين ب. الدراسة الأولية لادمصاص الجزيئات بواسطة المحفزات الضوئية أظهرت أن الكميات المدمصة تتأثر بشدة حموضة الوسط، و أن درجة الحرارة المرتفعة تحفز الادمصاص.كما أن حركية الادمصاص من الدرجة الثانية هي الأنسب لكل من أحمر الكونغو و الكريستال البنفسجي مع  $TiO_2-PC500$  و  $Ag/TiO_2-PC500$  ومن جهة أخرى نموذج Langmuir هو الأفضل بالنسبة لأحمر الكونغو و نموذج Freundlich هو الأفضل لكريستال البنفسجي.

في حالة  $Ag-Bi/TiO_2-P25$  و  $Bi/TiO_2-P25$  حركية الادمصاص تتبع الدرجة الثانية في حالة أحمر الكونغو و الدرجة الأولى في حالة الرودامين ب.و النموذج Freundlich هو الأفضل في كلتا الحالتين .

-أجريت دراسة مقارنة لأداء المحفزات الضوئية الموضحة تحت الأشعة فوق بنفسجية و الأشعة الشمسية من خلال تغيير بعض عوامل التشغيل مثل كتلة المحفز الضوئي،تركيز الركائز و درجة حموضة الوسط ، إضافة ماء أكسوجيني.على الرغم من أن مساحة السطح  $Ag/TiO_2-PC500$  صغيرة ( $84.87 m^2/g$ ) إلا أنه يتمتع بأداء أفضل تحت الأشعة فوق البنفسجية و الشمسية من أجل إزالة اللون و تفكيك كل من أحمر الكونغو و الكريستال البنفسجي مقارنة ب ( $287.84m^2/g$ )  $TiO_2-PC500$ . إضافة ماء أكسوجيني يحسن من المردود مهما كان مصدر الأشعة المستعملة.

$Ag-Bi/TiO_2-P25$  يظهر أداء أفضل تحت الأشعة الشمسية لإزالة اللون لكل من الأحمر الكونغو و رودامين ب.

تظهر كل هاته النتائج التأثير الإيجابي عند إضافة جزيئه الفضة (Ag) التي تمتص الأشعة فوق بنفسجية و الشمسية و إعادة التركيب البطيء ( $e^-/h^+$ ).

## الكلمات المفتاحية :

طريقة الأكسدة المتقدمة ،الصبغ ، الادمصاص ، المحفز الضوئي، تنشيط ،  $TiO_2-P25$  ،  $TiO_2-PC500$  ، المعالجة الشمسية.

## *Table de matière*

### Liste des figures

### Liste des tableaux

### Liste des abréviations et symboles

### Introduction générale 1

### Partie Théorique

#### I. Synthèse bibliographique 4

I.1 Les procédés d'oxydation avancés 4

I.2 La photocatalyse 5

I.2.1. Le principe de la photocatalyse 5

I.2.2 Choix du semi-conducteur TiO<sub>2</sub> 7

I.2.3 Utilisation photocatalytique du TiO<sub>2</sub> dans le visible 7

I.2.4 Modifications de TiO<sub>2</sub> 9

I.2.4.1 TiO<sub>2</sub> dopé avec les métaux nobles 9

I.2.4.2 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métaux pauvres 10

I.2.4.3 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les non-métaux 10

I.2.4.4 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métalloïdes 10

I.2.4.5 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métaux des terres rares 10

I.2.5 Les mécanismes de la photocatalyse de dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> 11

I.3. Facteurs influençant la photocatalyse 12

I.3.1. Paramètres opératoires 12

I.3.1.1 Effet de la concentration initiale du polluant 12

I.3.1.2 Effet de la concentration en catalyseur 12

I.3.1.3 Effet du pH 13

I.3.1.4 Effet de température 13

I.3.1.5 Effet de Longueur d'onde 14

I.3.1.6 Effet du flux lumineux 14

I.3.1.7 Effet d'ions en solution 15

I.3.1.8 Accepteurs d'électrons 16

I.3.2 Paramètres structuraux du photocatalyseur 16

I.3.2.1 Variété allotropique du catalyseur du TiO<sub>2</sub> 16

I.3.2.2 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules 17

I.4 Phénomène d'adsorption 18

I.4.1 Introduction 18

I.4.2 Adsorption en milieu aqueux 18

I.4.2.1 Adsorption physique 18

I.4.2.2 Adsorption chimique 19

I.4.3 Isotherme d'adsorption 19

I.4.3.1 Classification des isothermes d'adsorption 19

I.4.3.2 Isotherme de Langmuir 20

I.4.3.3 Isotherme de Freundlich 21

I.5 Les argiles 22

I.5.1 Introduction sur les argiles 22

I.5.2 Origine de l'argile 23

I.5.3 Structure de minéraux argileux 23

I.5.4 Propriétés des argiles 24

I.5.5 Les argiles montmorillonitiques- Les Bentonites 25

I.5.5.1 Microstructure de la montmorillonite	25
I.5.5.2 Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite	27
I.5.5.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites	27
I.5.5.3.1 Processus général d'échange cationique de la montmorillonite	27
avec les différents électrophiles	
I.5.5.3.2 La surface spécifique	27
I.5.5.3.3 La densité de charge spécifique	28
I.6 Les colorants textiles	29
I.6.1 Généralités	29
I.6.2 Classification des colorants textiles	30
I.6.3 Les colorants utilisés	33
I.6.3.1 Rhodamine B	33
I.6.3.2 Cristal violet	33
I.6.3.3 Rouge Congo	34
I.6.4 Toxicité	34
I.6.5 Mécanismes de dégradation photocatalytique de colorants	34
I.6.5.1 Mécanisme de dégradation de colorants sous rayonnement UV	35
I.6.5.2 Mécanisme de dégradation de colorants sous rayonnement Visible	35
I.6.6 Minéralisation de composés organiques en solution aqueuse	36
I.6.6.1 Devenir du carbone	36
I.6.6.2 Devenir des hétéroatomes	37
I.6.6.2.1 Atomes d'halogènes (Cl, Br, F)	37
I.6.6.2.2 Devenir de l'azote, du soufre et du phosphate	37
I.7 Résultats des travaux sur l'utilisation du TiO <sub>2</sub> -PC500 pour la dégradation des différents polluants	39

## Partie Expérimentale

<b>II Matériel et méthodes</b>	<b>42</b>
II.1 produits et réactifs	42
II.1.1 Les colorants	42
II.1.2 Les produits chimiques utilisés	43
II.2 Les matériaux	43
II.2.1 Bentonite	43
II.2.2 Les photocatalyseurs utilisés	44
II.3 Dispositifs d'irradiation	44
II.3.1 Montage utilisé	44
II.4 Méthodes d'analyses	45
II.4.1 pH mètre	45
II.4.2 Spectrophotométrie UV-visible	45
II.5 Protocole de préparation des matériaux	47
II.5.1 Préparation de bentonite/Ag-TiO <sub>2</sub> -P25	47
II.5.2 Préparation d'Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	48
II.6 Demande chimique en oxygène (DCO)	48
II.7 Détermination du Point de charge nulle (PZC)	49
II.8 Caractérisation morphologique des catalyseurs solides	49
II.8.1 Diffraction des Rayons X	49

II.8.2 Microscopie électronique à balayage	50
II.8.3 Composition chimique FX	51
II. 8.4 Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	51
II.8.5 Mesure de surface spécifique (méthode BET)	51

## **Partie résultats et discussions**

### **III. Caractérisation des matériaux synthétisés**

III.1 Caractérisation des matériaux de TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	53
III.1.1 Analyse DRX	53
III.1.2 Analyse MEB	54
III.1.3 Analyse FRX	55
III.1.4 Surface spécifique (BET)	56
III.1.5 Spectroscopie Infrarouge IR	57
III.1.6 Détermination du point de charge zéro (PZC or pH <sub>PZC</sub> )	58
III.2 Caractérisation et utilisation d'Ag-montmorillonite/TiO <sub>2</sub>	59
III.2.1 Analyse DRX	59
III.2.2 Analyse MEB	59
III.2.3 Détermination du point de charge zéro (pH <sub>PZC</sub> )	60

### **IV. Adsorption du rouge Congo et du cristal violet par le TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et adsorption du rouge Congo et rhodamine B par Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 et études thermodynamiques**

IV.1 Adsorption du RC et CV par le TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 et étude thermodynamique	62
IV.1.1 Etude du temps de contact	62
IV.1.2 Influence des quelques paramètres d'adsorption	63
IV.1.2.1 Influence de la concentration initiale	63
IV.1.2.2 Etude de l'influence de la masse d'adsorbant	64
IV.1.2.3 Influence du pH	64
IV.1.2.4 Influence de la température et étude thermodynamique	66
IV.1.2.4.1 Influence de la température	66
IV.1.2.4.2 Etude thermodynamique	67
IV.1.3 Etude de la cinétique d'adsorption	69
IV.1.4 Isothermes d'adsorption	75
IV.1.4.1 Isotherme de Langmuir	75
IV.1.4.2 Isotherme de Freundlich	77
IV.2 Adsorption du RC et RhB par l'Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25, Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, Bi et TiO <sub>2</sub> -P25	78
IV.2.1 Effet du temps de contact	79
IV.2.2 Effet de la masse d'adsorbant	80
IV.2.3 Effet de la concentration	81
IV.2.4 Effet du pH	81
IV.2.5 Influence de la température et l'évaluation des fonctions	

thermodynamiques	82
IV.2.5.1 Influence de la température	82
IV.2.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques	85
IV.2.6 Cinétique d'adsorption	86
IV.2.6.1 Cinétique de pseudo premier ordre	87
IV.2.6.2 Cinétique de pseudo- second ordre	88
IV.2.7 Isothermes d'adsorption	90
IV.2.7.1 Isotherme de Langmuir	90
IV.2.7.2 Isotherme de Freundlich	92
IV.3 Conclusion	95
<b>V. Photodégradation et photodécoloration des colorants</b>	<b>97</b>
V.1 Photolyse direct du rouge Congo et cristal violet	97
V.2 Décoloration du rouge Congo et cristal violet avec TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/ TiO <sub>2</sub> -PC500 sous irradiations UV et solaire	97
V.3 Cinétique de photodécoloration du rouge Congo et cristal violet par TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 sous UV et solaire irradiations	99
V.3.1 Modélisation de la cinétique de photodécoloration des colorants (RC et CV)	99
V.3.2 Etude du modèle Langmuir-Hinshelwood	100
V.3.3 Détermination du taux de recouvrement $\theta$	102
V.4 Influence de quelques paramètres sur la photodécoloration des deux colorants par TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 sous irradiations UV et solaire	103
V.4.1 Influence de la masse des photocatalyseurs (Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 et TiO <sub>2</sub> -PC500)	103
V.4.2 Influence de la concentration du colorant	105
V.4.3 Influence du pH	107
V.4.4 Influence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	111
V.4.5 Mise en évidence du rôle des radicaux ·OH	113
V.4.6 Influence des sels	114
V.5 Mesure de la DCO	116
V.6 Cinétique de photodécoloration du rouge Congo et rhodamine B par TiO <sub>2</sub> -P25 et Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 sous irradiations UV et solaire	116
V.6.1 Modélisation de la cinétique de photodécoloration des colorants (RC et RhB)	116
V.6.2 Etude de modèle Langmuir-Hinshelwood	117
V.6.3 Détermination du taux de recouvrement $\theta$	119
V.7 Influence de quelques paramètres sur la photodécoloration des deux colorants par Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 sous irradiations UV et solaire	119
V.7.1 Influence de la masse du photocatalyseur Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25	119
V.7.2 Effet de la concentration	120
V.7.3 Effet du pH	122
V.7.4 Effet de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	124
V.8 Conclusion	126

**Conclusion générale**  
**Références**

128  
131

## **LISTE DES FIGURES**

<b>figure</b>	<b>Titre de figure</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur	<b>7</b>
<b>I.2</b>	Spectre de la lumière avec la zone d'action du TiO <sub>2</sub>	<b>8</b>
<b>I.3</b>	Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du TiO <sub>2</sub>	<b>8</b>
<b>I.4</b>	Représentation du mécanisme photocatalyse de dioxyde de titane TiO <sub>2</sub> dopé avec l'argent	<b>11</b>
<b>I.5</b>	Potentiel rédox standard du TiO <sub>2</sub>	<b>15</b>
<b>I.6</b>	Photoactivité et transfert d'électrons entre l'anatase et rutile	<b>17</b>
<b>I.7</b>	Dissociation de l'eau et état de surface du TiO <sub>2</sub> . (a) Surface déshydroxylée; (b) adsorption des molécules d'eau, (c) dissociation de l'eau	<b>18</b>
<b>I.8</b>	Les quatres types d'isothermes	<b>20</b>
<b>I.9</b>	Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1	<b>24</b>
<b>I.10</b>	Microstructure de la montmorillonite	<b>25</b>
<b>I.11</b>	Domaines d'absorption des quelques couleurs	<b>29</b>
<b>II.1</b>	Schémas des montages des testes photocatalytiques. (a): sous irradiation UV, (b): sous irradiation solaire.	<b>45</b>
<b>II.2</b>	Spectre d'émission de la lampe polychromatique TLD 15W	<b>45</b>
<b>II.3</b>	Courbe d'étalonnage et spectre d'absorption (à 25 ppm) du cristal violet	<b>46</b>
<b>II.4</b>	Courbe d'étalonnage et spectre d'absorption (à 50 ppm) du rouge Congo	<b>47</b>
<b>II.5</b>	Courbe d'étalonnage et spectre d'absorption (à 25 ppm) de la rhodamine B	<b>47</b>
<b>II.6</b>	Schéma pour la préparation de Composites Ag-bentonite/ TiO <sub>2</sub> P25	<b>48</b>
<b>II.7</b>	Courbe d'étalonnage obtenu par mesure de la DCO	<b>49</b>
<b>II.8</b>	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).	<b>50</b>
<b>III.1</b>	Spectres DRX du TiO <sub>2</sub> PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> PC500	<b>53</b>
<b>III.2</b>	Micrographies MEB du (a) TiO <sub>2</sub> -PC500 (b) Ag/TiO <sub>2</sub> .PC500	<b>54</b>
<b>III.3</b>	Spectres FRX du (a) TiO <sub>2</sub> -PC500 (b) Ag/TiO <sub>2</sub> .PC500	<b>55</b>
<b>III.4</b>	Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	<b>57</b>
<b>III.5</b>	Distribution des pores selon la méthode BJH de TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	<b>57</b>
<b>III.6</b>	Spectres IRTF du TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	<b>58</b>
<b>III.7</b>	Détermination du pzc du TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	<b>59</b>
<b>III.8</b>	Spectre DRX de Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25, TiO <sub>2</sub> -P25, Bi/TiO <sub>2</sub> -P25, bentonite	<b>60</b>
<b>III.9</b>	Micrographies MEB de Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25, TiO <sub>2</sub> -P25, Bi/TiO <sub>2</sub> -P25, bentonite à échelle 5 µm	<b>60</b>
<b>III.10</b>	Détermination du pzc de l'Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25	<b>61</b>
<b>IV.1</b>	Influence du temps du contact sur l'adsorption du RC et CV:	<b>63</b>

	concentrations du colorant [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, dose d'adsorbant 1g, pH naturel	
<b>IV.2</b>	Influence de la concentration initiale sur l'adsorption du RC, CV : dose d'adsorbant 1g, pH naturel	<b>63</b>
<b>IV.3</b>	Influence de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du RC et CV : [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm pH naturel	<b>64</b>
<b>IV.4</b>	Influence du pH sur l'adsorption du RC et CV : [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, dose d'adsorbant 1g	<b>65</b>
<b>IV.5</b>	Influence de la température sur l'adsorption du rouge Congo sur TiO <sub>2</sub> -PC500, Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 : [RC] = 50 ppm ; [CV] = 25 ppm; m <sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 1 g/L ; pH naturel.	<b>66</b>
<b>IV.6</b>	Présentation de la régression linéaire à différentes températures pour l'adsorption du rouge Congo sur TiO <sub>2</sub> -PC500 ; Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 : (a)TiO <sub>2</sub> -PC500 ; (b) Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 et cristal violet sur (c)TiO <sub>2</sub> -PC500 ; (d) Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500.	<b>68</b>
<b>IV.7</b>	Cinétique d'adsorption du rouge Congo et de cristal violet sur TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 : [RC] = 50 ppm; [CV] = 25 ppm; m <sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 1 g/L; pH libre.	<b>69</b>
<b>IV.8</b>	Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre pour le RC et CV	<b>70</b>
<b>IV.9</b>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le RC et CV	<b>71</b>
<b>IV.10</b>	Représentation graphique de l'équation de diffusion du rouge Congo et cristal violet dans les pores des grains de TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500.	<b>73</b>
<b>IV.11</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (a) RC/TiO <sub>2</sub> -PC500, (b) RC/Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 et (c) CV/TiO <sub>2</sub> -PC500, (d) CV/Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500, pH naturel, m <sub>adsorbant</sub> = 1g	<b>76</b>
<b>IV.12</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich (a) RC/TiO <sub>2</sub> -PC500, (b) RC/Ag / TiO <sub>2</sub> -PC500 et (c) CV/TiO <sub>2</sub> -PC500, (d) CV/ Ag / TiO <sub>2</sub> -PC500. pH naturel, m <sub>adsorbant</sub> = 1g	<b>78</b>
<b>IV.13</b>	Effet de temps du contact sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, m = 1g, pH naturel.	<b>79</b>
<b>IV.14</b>	Effet de la dose d'adsorbants sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, pH naturel.	<b>80</b>
<b>IV.15</b>	Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B: m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH naturel	<b>81</b>
<b>IV.16</b>	Effet de pH sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, m <sub>adsorbant</sub> = 1g,	<b>82</b>
<b>IV.17</b>	Influence de la température sur l'adsorption de la rhodamine B, (a) Ag/Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, (b) Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, (c) Bi: [RhB] = 25 ppm, m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>83</b>

<b>IV.17 (suite)</b>	Influence de la température sur l'adsorption de la rhodamine B, (d) TiO <sub>2</sub> -P25: [RhB] = 25 ppm, m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>84</b>
<b>IV.18</b>	Influence de la température sur l'adsorption rouge Congo, (a) Ag/Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, (b) Bi-TiO <sub>2</sub> -P25: [RC] = 50 ppm, m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>84</b>
<b>IV.18 (suite)</b>	Influence de la température sur l'adsorption rouge Congo, (c) Bi et (d) TiO <sub>2</sub> -P25: [RC] = 50 ppm, [m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>85</b>
<b>IV.19</b>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le RC et RhB.	<b>87</b>
<b>IV.20</b>	Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le (a) RC et (b) RhB	<b>88</b>
<b>IV.21</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (a) rouge Congo, (b) rhodamine B/ Ag/Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, (c) rouge Congo, (d) rhodamine B/ Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, (e) rouge Congo, (f) rhodamine B/ Bi et (g) rouge Congo, (h) rhodamine B/ TiO <sub>2</sub> -P25.: m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>92</b>
<b>IV.22</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B/ Ag/Bi-TiO <sub>2</sub> -P25, (c) rouge Congo, (d) rhodamine B/ Bi-TiO <sub>2</sub> -P25. Conditions expérimentales: TiO <sub>2</sub> -P25. m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>93</b>
<b>IV.22 (suite)</b>	Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich (e) rouge Congo, (f) rhodamine B/ Bi et (g) rouge Congo (h) rhodamine B/TiO <sub>2</sub> -P25: TiO <sub>2</sub> -P25. m <sub>adsorbant</sub> = 1g, pH <sub>naturel</sub>	<b>94</b>
<b>V.1</b>	Photolyse directe du rouge Congo et cristal violet: [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, pH naturel	<b>97</b>
<b>V.2</b>	Evolution spectrale; processus de photodécoloration du (a),(b) Rouge Congo (TiO <sub>2</sub> -PC500, Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500)/UV et (c), (d) cristal violet (TiO <sub>2</sub> -PC500, Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500)/UV, (e),(f) Rouge Congo (TiO <sub>2</sub> -PC500, Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500)/solaire et (g), (h) cristal violet (TiO <sub>2</sub> -PC500, Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500)/solaire: [RC] <sub>0</sub> = 50 ppm, [CV] <sub>0</sub> = 25 ppm m = 1g/L ; pH naturel	<b>98</b>
<b>V.3</b>	Cinétique de photodécoloration du rouge Congo et cristal violet en présence du TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 sous irradiation solaire et UV: m = 1g, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, pH naturel	<b>99</b>
<b>V.3 (suite)</b>	Cinétique de photodécoloration du rouge Congo et cristal violet en présence du TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 sous irradiation solaire et UV: m = 1g, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, pH naturel	<b>100</b>
<b>V.4</b>	Présentation graphique des variations de 1/k <sub>app</sub> en fonction de la concentration initiale des colorants en présence de TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 : [RC], [CV] = 25-100 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>101</b>
<b>V.5</b>	Influence de la concentration du TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 sur la photodécoloration du RC et CV: [RC] = 50 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>104</b>
<b>V.5</b>	Influence de la concentration du TiO <sub>2</sub> -PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -	<b>105</b>

<b>(suite)</b>	PC500 sur la photodécoloration du RC et CV : ([RC] = 50 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min).	
<b>V.6</b>	Influence de la concentration initiale du RC et CV sur la photodécoloration : [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.	<b>106</b>
<b>V.6 (suite)</b>	Influence de la concentration initiale du RC et CV sur la photodécoloration : [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.	<b>107</b>
<b>V.7</b>	Influence du pH sur la photodécoloration des colorants: dose des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, temps d'irradiation 240 min.	<b>110</b>
<b>V.7 (suite)</b>	Influence du pH sur la photodécoloration des colorants:dose des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, temps d'irradiation 240 min.	<b>111</b>
<b>V.8</b>	Inhibition de l'action des radicaux hydroxyle par le tertio butanol dans le système (a) TiO <sub>2</sub> -PC500/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV et (b) Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV : [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm; TiO <sub>2</sub> = 1g, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 0.01mole/L, [tertio] = 0,5%, λ <sub>irr</sub> = 365 nm	<b>114</b>
<b>V.9</b>	Influence de la présence des sels sur le taux de décoloration des colorants : (a) RC (TiO <sub>2</sub> -PC500/UV irradiation), (b) RC (Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/UV irradiation); (c) CV(TiO <sub>2</sub> -PC500, UV irradiation); (d) CV(Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/UV irradiation : dose des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, pH libre, temps d'irradiation 240min.	<b>115</b>
<b>V.10</b>	DCO pour RC et CV avec Ag / TiO <sub>2</sub> -PC500, TiO <sub>2</sub> -PC500 sous UV (a) et rayonnement solaire (b): [CR] = 50 ppm; [CV] = 25 ppm, pH libre; dose des photocatalyseurs 1 g/L, temps d'irradiation = 240 min.	<b>116</b>
<b>V.11</b>	Cinétique de la photodécoloration du rouge Congo et rhodamine B en présence du TiO <sub>2</sub> -P25et Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 sous irradiation UV et solaire : dosage des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, pH naturel.	<b>117</b>
<b>V.12</b>	Représentation graphique des variations de 1/k <sub>app</sub> en fonction de la concentration initiale des colorants en présence de TiO <sub>2</sub> -P25 et Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 : [RC], [RhB] = 25-100 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g /L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire= 240 min	<b>118</b>
<b>V.13</b>	Influence de la concentration du Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 sur la photodécoloration du RC et RhB : [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/ L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>120</b>
<b>V.14</b>	Influence de la concentration initiales des colorants sur la photodécoloration du RC et RhB : [Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>121</b>
<b>V.14 (suite)</b>	Influence de la concentration initiales des colorants sur la photodécoloration du RC et RhB : [Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25] = 1g/L; pH	<b>122</b>

	naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	
<b>V.15</b>	Influence du pH sur la photodécoloration des colorants: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, [Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25] = 1g/L; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>123</b>
<b>V.16</b>	Influence de concentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la photodécoloration de RC et RhB (a), (b) RC et RhB/UV irradiation; (c), (d) RC et RhB /solaire irradiation : [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L, pH naturel, temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>125</b>

## **LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableau</b>	<b>Titre de tableau</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Signification du facteur de séparation $R_L$ .	<b>21</b>
<b>I.2</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	<b>30</b>
<b>I.3</b>	Classification chimique des colorants.	<b>31</b>
<b>I.4</b>	Classification tinctorial des colorants.	<b>32</b>
<b>II.1</b>	Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés	<b>42</b>
<b>II.2</b>	Les différents réactifs employés au cours de cette étude.	<b>43</b>
<b>II.3</b>	Caractéristiques physiques du $TiO_2$ - P 25 et $TiO_2$ -PC500	<b>44</b>
<b>III.1</b>	Position des pics décalés dans $TiO_2$ -PC500 et $Ag/TiO_2$ -PC500	<b>54</b>
<b>III.2</b>	L'air de surface et la taille cristallite du $TiO_2$ -PC500 et $Ag/TiO_2$ -PC500	<b>54</b>
<b>III.3</b>	Composition chimique du $TiO_2$ -PC500	<b>56</b>
<b>III.4</b>	Composition chimique du $Ag//TiO_2$ -PC500	<b>56</b>
<b>IV.1</b>	Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de rouge Congo à [50ppm] et cristal violet à [25ppm] sur $TiO_2$ -PC500 et $Ag/TiO_2$ -PC500 (1g) à différentes températures	<b>68</b>
<b>IV.2</b>	Paramètres des modèles cinétiques du premier et second ordre et quantités d'adsorption maximales de RC et CV sur $TiO_2$ -PC500 et $Ag/TiO_2$ -PC500. à [RC]=50ppm, [CV]=25ppm, 1g d'adsorbant et pH naturel.	<b>71</b>
<b>IV.3</b>	Constante de diffusion intraparticulaire ( $K_{id}$ ) et valeur limite de la couche de diffusion ( $C_{lim}$ ) de RC et CV dans les pores de $TiO_2$ -PC500 et $Ag/TiO_2$ -PC500. à, 1g d'adsorbant et pH naturel.	<b>74</b>
<b>IV.4</b>	Les Paramètres d'isothermes de Langmuir pour l'adsorption du rouge Congo et du violet cristal sur $TiO_2$ -PC500 et $Ag-TiO_2$ -PC500.	<b>76</b>
<b>IV.5</b>	Les Paramètres d'isothermes de Freundlich pour l'adsorption du rouge Congo et du violet cristal sur $TiO_2$ -PC500 et $Ag-TiO_2$ -PC500	<b>77</b>
<b>IV.6</b>	Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de rouge Congo et rhodamine B : Rouge Congo [50 ppm] et rhodamine B [25 ppm] sur $Ag/Bi-TiO_2$ -P25, $Bi-TiO_2$ -P25, Bi et $TiO_2$ -P25 (1g) à différentes températures	<b>86</b>
<b>IV.7</b>	Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre et quantités d'adsorption maximales de RC et RhB sur $Ag/Bi-TiO_2$ - P25, $Bi-TiO_2$ -P25, Bi et $TiO_2$ -P25: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, 1g d'adsorbant et pH naturel.	<b>89</b>
<b>IV.8</b>	Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption sur $Ag/Bi-TiO_2$ -P25, $Bi-TiO_2$ -P25, Bi et $TiO_2$ -P25.	<b>91</b>
<b>V.1</b>	Constante du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la photodécoloration de RC et CV en présence de $TiO_2$ -PC500 et $Ag/TiO_2$ -PC500 sous irradiations UV et solaire : [RC], [CV]= 25-100ppm, [ $TiO_2$ ]= 1g/L ; pH naturel; et temps d'irradiation	<b>102</b>

	UV/solaire= 240 min.	
<b>V.2</b>	Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de TiO <sub>2</sub> PC500 et Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500 en fonction de la concentration initiale du RC et CV PC500 sous irradiations UV et solaire: [RC], [CV]= 25-100ppm, [TiO <sub>2</sub> ]= 1g/L; pH naturel; et temps d'irradiation UV/solaire= 240 min.	<b>103</b>
<b>V.3</b>	Influence de concentration H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la photodécoloration de RC et CV en présence du Ag/TiO <sub>2</sub> - PC500 et TiO <sub>2</sub> -PC500: Dose des photocatalyseurs 1g/L, pH libre, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm; temps d'irradiation: 240 min.	<b>113</b>
<b>V.4</b>	Constante du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la photodécoloration de RC et RhB en présence de TiO <sub>2</sub> -P25 et Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 sous irradiations UV et solaire: [RC], [RhB] = 25-100 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.	<b>118</b>
<b>V.5</b>	Taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de TiO <sub>2</sub> P25 et Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25 en fonction de la concentration initiale du RC et RhB sous irradiations UV et solaire: [RC], [RhB] = 25-100 ppm, [TiO <sub>2</sub> ] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min	<b>119</b>

## *Listes d'abréviations*

$\lambda$	Longueur d'onde (Å et nm)
$\theta$	Taux de recouvrement (%)
<b>BET</b>	Méthode de Brunnauer, Emmett et Teller pour mesurer de la surface spécifique
<b>BC</b>	Bande de conduction
<b>BV</b>	Bande de valence
$C_0$	Concentration initiale du colorant (ppm)
$C_e$	Concentration à l'équilibre (ppm)
$C_t$	Concentration du colorant à l'instant t (ppm)
<b>CV</b>	Cristal violet
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène (ppm)
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>FRX</b>	Fluorescence du rayon X
$\Delta G$	Energie libre molaire de réaction (J/mol)
$\Delta H$	Variation de l'enthalpie du système (J/mol)
$2h^+$	Trou positif
<b>IFTR</b>	Infrarouge à Transformée de Fourier
<b>K</b>	Constante d'adsorption (L /mg)
$K_{app}$	Constante apparente de la réaction ( $min^{-1}$ )
$K_1$	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-premier ordre ( $min^{-1}$ )
$K_2$	Constante cinétique d'adsorption du pseudo-second ordre (g/ mg. min)
$K_f$	Constante de Freundlich (L/kg)
$K_{id}$	Constante de vitesse de diffusion intra-particule (mg/g min)
$K_L$	Constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg)

<b>K<sub>LH</sub></b>	Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (L/ mg)
<b>K<sub>r</sub></b>	Constante apparente de vitesse (mg/L min)
<b>M</b>	Masse de l'adsorbant (g)
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>POAs</b>	Procédés d'oxydation avancée
<b>PZC</b>	Point de charge nulle
<b>Q<sub>e</sub></b>	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
<b>Q<sub>m</sub></b>	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits (8,31 J/molK)
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de détermination
<b>RhB</b>	Rhodamine B
<b>RC</b>	Rouge Congo
<b>ΔS</b>	Variation de l'entropique du système (J/mol K)
<b>T</b>	Température (K)
<b>t<sup>1/2</sup></b>	Temps de demi-vie (min <sup>1/2</sup> )
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>V<sub>0</sub></b>	Vitesse de la réaction de dégradation de substrat (mg/L min)
<b>V</b>	Volume de la solution (L)

# **Introduction générale**

### Introduction générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que de nombreux secteurs industriels tels que les textiles, peintures et vernis, encres, plastiques, les pâtes et papiers et produits cosmétiques utilisent différents types de colorants organiques et produit intermédiaire. Environ 15 % des teintures produites dans le monde sont perdus au cours de la synthèse (**Ben Mansour H et al, 2011**). Ces effluents de colorants constituent une grave menace pour l'écosystème. Cette pollution a considérablement retenu l'attention des spécialistes de l'environnement au cours des dernières décennies. Les effluents des colorants peuvent être traités par des méthodes biologiques, floculation, l'osmose inverse, l'adsorption, l'oxydation chimique et procédés d'oxydation avancée (POA).

Les POA ont été utilisés pour traiter les divers polluants organiques au cours des dernières décennies. Parmi ces processus d'oxydation avancée on a la photocatalyse hétérogènes (**Chergui – Bouafia S et al, 2007**). Le procédé d'oxydation photocatalytique est basé sur la formation d'entités radicalaires très réactives et non sélectives tels que les radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), qui possèdent un pouvoir oxydant très élevé  $E_0 = 2,8 \text{ V}$ . Ces entités radicalaires peuvent être générées en milieu aqueux soit par des couplages d'oxydants avec la lumière ultraviolette ( $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ) soit par photocatalyse ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ).

La photocatalyse est une technologie de suppression complète ou en décomposition de nombreux polluants organiques toxiques. Parmi les photocatalyseurs,  $\text{TiO}_2$  apparaît comme une substance efficace avec des prix relativement bas, stable et non toxique (**Sahoo A et al, 2005 ; Convertino A et al, 2008 ; Chen L et al, 2009**). Cependant, le photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  génère l'électron et le trou de la paire ( $e^-/h^+$ ) par irradiation sous lumière UV ( $\lambda < 388 \text{ nm}$ ) en raison de sa large bande interdite de  $3.2 \text{ eV}$  (**Fujishima A et al, 2008; Sung-Suh HM et al, 2008; Braconnier B et al, 2009; Hou XG et al, 2009**). En général, la lumière UV de faible intensité par rapport à d'autres spectres de la lumière solaire, est un inconvénient de l'utilisation de  $\text{TiO}_2$  pour le traitement de l'air intérieur qui est le plus souvent appliqué sous la lumière visible. Ainsi, il existe de nombreuses études portant sur l'activité du  $\text{TiO}_2$  avec la lumière visible. Certaines études ont indiqué que l'interaction de  $\text{TiO}_2$  avec les nanoparticules d'argent (Ag) peut améliorer l'activité

photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  considérablement en raison de l'augmentation de la durée de vie des  $e^-/h$  paires et la réduction de l'écart de l'énergie de l'UV à la lumière visible (**Sajid I et al, 2014; Sayah I, 2014**).

En outre, d'autres stratégies appliquées pour améliorer l'efficacité de la photocatalyse est 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 (**Djennas-Chaker H, 2015**).

Le but de ce travail consiste en l'élaboration de deux photocatalyseurs actifs sous irradiation solaire en vue d'éliminer des polluants organiques. Les photocatalyseurs élaborés dans ce travail sont: Le  $\text{TiO}_2$ -PC500 dopé avec l'Ag. En effet, parmi les photocatalyseurs commerciaux utilisés dans le dopage, le  $\text{TiO}_2$ -PC500 a attiré peu d'attention malgré sa grande aire de surface et sa phase exclusive d'anatase.

Le second photocatalyseur élaboré consiste en la dispersion du  $\text{TiO}_2$ -P25 sur l'Ag-bentonite. Les molécules organiques modèles dans ce travail sont: Le rouge Congo (colorant anionique), le cristal violet (colorant cationique), la rhodamine B (colorant cationique).

Ce travail est réparti sur cinq chapitres :

- Dans le premier chapitre, on présente une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur les procédés d'oxydation avancée dont la photocatalyse, le choix du photocatalyseur et sa modification par le dopage, et les facteurs influençant la réaction photocatalytique. Ce premier chapitre traite aussi le phénomène d'adsorption et les deux modèles cinétique Langmuir et Freundlich ensuite la structure et les propriétés des argiles. A la fin on termine par la classification des colorants, leurs toxicités et mécanismes ainsi que leur dégradation photocatalytique.
- Le deuxième chapitre sera réservé aux détails de l'ensemble des méthodes expérimentales et du matériel utilisé dans ce travail.

- Le troisième chapitre de cette thèse sera consacré à la caractérisation et l'utilisation de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ ,  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{Bi-TiO}_2$ ,  $\text{Ag-Bi}$  et  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Dans cette partie, on présente l'ensemble des résultats de caractérisation obtenus tels que la spectroscopie infrarouge IR, l'analyse MEB, l'analyse XRF, l'analyse DRX et le BET ainsi que la discussion des résultats issus des différentes études réalisées :
- Le quatrième chapitre présentera les résultats de l'adsorption du rouge Congo et cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B sur  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{Bi-TiO}_2$ ,  $\text{Ag-Bi}$  et  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ .
- Le cinquième chapitre sera consacré à la discussion des résultats de la photodégradation et l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la dégradation du rouge Congo et cristal violet par le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  d'une part et d'autre part à la discussion des résultats de la photodécoloration du rouge Congo et rhodamine B par le  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$  sous irradiations UV et solaire
- Enfin, on terminera le manuscrit par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette thèse.

# **Partie théorique**

### I. Synthèse bibliographique

#### I.1 Les procédés d'oxydation avancés

Un grand nombre des procédés physiques, chimiques, photochimiques et électrochimiques ont été utilisés pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques réfractaires, toxiques et non biodégradables, issus des activités industrielles qui génèrent selon le ou les types de fabrication des rejets polluants continus ou discontinus d'une extrême diversité.

La finalité du traitement de ces effluents la protection du milieu naturel, c'est –à- dire l'obtention d'une eau épurée qui satisfait aux normes de rejet édictées par la législation, afin que la bonne gestion de l'eau dans le milieu industriel. C'est dans ce contexte que des techniques de traitement rapides moins onéreuses et plus adaptées à ce type de pollution que les procédés d'oxydation avancées ont vu le jour (**Zawlotz Kiguivarch E, 2004**). Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont basés sur l'utilisation des radicaux hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), comme oxydant primaire pour la dégradation de polluants organiques. Le radical hydroxyle est l'oxydant le plus puissant après le fluor, c'est un élément non sélectif et très réactif. De nombreuses technologies permettant la génération des radicaux  $\cdot\text{OH}$  ont été proposées (**Trabelsi H, 2014**). Les POAs telles que les systèmes UV – peroxydes (**Bonnefont-Rousselot D, 2015**), ozone (**Muller TS et al 1998; Guillard C, 2000**) et les processus photo fenton (**Arslan L et al, 2000**) ont largement démontré leur efficacité dans la dégradation des composés organiques. Ces dernières années, la sonolyse et la radiolyse gamma ont émergé. La sonolyse est une technique nouvelle qui utilise les ultrasons pour dégrader des polluants en milieux aqueux. La propagation d'ultrasons dans l'eau conduit à la formation de microbulles de cavitation. A l'intérieur de ces microbulles règnent des conditions extrêmes de température et de pressions qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production de radicaux  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{HOO}\cdot$ . Elle a été l'objet d'études par (**Ragaini et al, 2001**) ainsi que par (**Harada et al, 2001**). Les fréquences d'utilisation varient de 20 Hz à 400 Hz. Quant à la radiolyse, elle concerne l'ensemble des transformations chimiques provoquées par l'interaction de rayonnements ionisants avec le milieu liquide traversé. Ces rayonnements peuvent être de nature variable (électron, photon, neutron, particules chargées lourdes...). Cependant le plus couramment utilisé est le rayonnement gamma émis soit par le cobalt ( $^{60}\text{Co}$ ) avec des photons de 1,17 et 1,33 MeV ; soit par le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) avec des photons d'environ 660 keV (**Bonnefont-Rousselot D, 1999**). Ces photons ionisent le solvant en produisant en quelques nanosecondes des espèces radicalaires. Le polluant dissous dans le solvant ainsi irradié ne subit pas directement l'effet des rayonnements ionisants car sa

concentration est trop faible (en général inférieur à  $10^{-3}$  mol/L). En revanche, le polluant dissous subit l'action des radicaux libres produits par la radiolyse du solvant. La radiolyse gamma est surtout utilisée pour l'étude d'oxydation d'intérêt biologique (**Spinks J, 1990**). Elle a été étudiée dans l'oxydation des glucides (**Fitchett M et al, 1988**), des protéines (**Stadtman E, 1993**), des acides nucléiques (**O'Neill Pet al, 1993 ; Wallace S, 1998**) et des lipides (**Bockelmann D, 1996**). Cette approche permet de connaître les sites d'attaque de ces composés par les radicaux produits par radiolyse et de comprendre les mécanismes réactionnels qui en résultent. Le coût élevé de la sonolyse, ainsi que l'effet radioactif du ( $^{60}\text{Co}$ ) et la rareté du césium ont amené les chercheurs à explorer de nouvelles approches. La nécessité de développer un nouveau procédé permettant de transformer les polluants organiques de l'eau en produits moins toxiques ou bien les dégrader totalement en  $\text{CO}_2$  et en  $\text{H}_2\text{O}$  particulièrement. Ce procédé devrait se distinguer par sa simplicité, sa non sélectivité et par un coût modéré. La dégradation photocatalytique (**Moser J-E, 2001; Matthews R, 1993; Ohtani B, 1994; Matatov-Meytal Y et al, 1998**) semble remplir toutes ces conditions.

## I.2 La photocatalyse

### I.2.1 Le principe de la photocatalyse

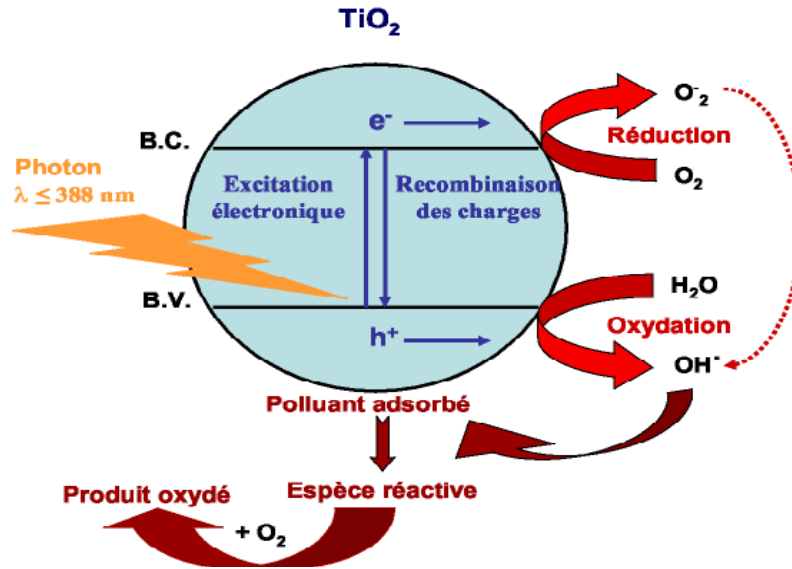
Au cours des dernières années, les procédés photocatalytiques ont offert une grande diversité des applications dans différents domaines. L'utilisation de semi-conducteurs à large gap (3,02 eV rutile; 3,2 eV anatase  $\text{TiO}_2$ ) en photocatalyse est devenue une technologie de plus en plus attractive pour le traitement de polluants nocifs, essentiellement en raison de leurs capacités à dégrader les divers produits inorganiques et organiques en phase liquide et gazeuse. Différents oxydes ont été utilisés ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , ...). Jusqu'à présent, la meilleure performance a été obtenue avec le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  de structure anatase de faible taille des particules (**Khataee AR et al, 2010**).

Le grand intérêt de la photocatalyse sur  $\text{TiO}_2$  est que cette technique est générique, et qui dépend ni de la structure, ni des propriétés physico-chimiques des produits à dégrader. Depuis, de nombreux efforts ont été effectués pour comprendre le processus et augmenter l'efficacité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$ , mais également pour mettre au point des photocatalyseurs activables par la lumière visible. Ce point fait partie d'un des défis de la photocatalyse dans les années à venir, consistant à utiliser la lumière solaire.

La photocatalyse permet de réaliser des réactions chimiques en présence de lumière. Ces réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type «N» absorbe des

photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite (**Herrman JM et al, 1993**). Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électron ( $e^-$ ) / trou ( $h^+$ ) ou lacune électronique (**Hofstadler K et al, 1994**). La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des  $e^-$  de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (Figure. I.1). De la structure électronique du matériau et de ses propriétés physiques va dépendre la capacité d'un matériau à catalyser les réactions voulues. Les paires électron-trou peuvent bien entendu se recombiner ou bien diffuser vers la surface du catalyseur où elles pourront réagir (**Herrmann JM et al, 1999**). La photocatalyse met en jeu une catalyse hétérogène, c'est à dire que les réactions avec les produits à oxyder ou réduire ont lieu en surface. La connaissance des propriétés de surface des matériaux sera donc essentielle, en particulier celles d'adsorption et désorption. (**Herrmann JM et al, 1999**) ont résumé le processus de photocatalyse hétérogène en cinq étapes principales:

- Le transfert par diffusion des polluants de la phase fluide vers la surface du semi-conducteur.
- L'adsorption d'au moins un des polluants.
- Réaction de la phase adsorbée.
- Désorption des produits de la réaction.
- Elimination de ces produits de l'interface solide / fluide vers la phase fluide



**Figure I.1** Représentation de la création des porteurs excités dans une particule de semi-conducteur (d'après (Xingwang Z et al, 2005 ; Chao MT et al, 2011))

### I.2.2 Choix du semi-conducteur $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le semi-conducteur le plus étudié dans les applications en photocatalyse. Il présente une grande activité photocatalytique, une stabilité thermodynamique dans les conditions expérimentales. Le dioxyde de titane existe naturellement sous plusieurs formes cristallines. Les plus connues sont le rutile, l'anatase et la brookite. Ces deux dernières sont des phases métastables conduisant lors d'un traitement thermique à des températures supérieures à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  (valeur seuil variable selon la taille des particules) au rutile (Rao KV et al, 2003; Awazu K et al, 2008), phase thermodynamiquement stable. Toutefois, il a été observé que la phase ayant la plus forte activité photocatalytique est la phase anatase (Rengifo-Herrera JA, 2009). Celui-ci a une bande interdite de l'ordre de  $3,2 \text{ eV}$  et absorbe à la longueur d'onde maximale de  $384 \text{ nm}$ , ce qui favorise la réduction du dioxygène et par conséquent la diminution des recombinaisons ( $e^-/h^+$ ).

### I.2.3 Utilisation photocatalytique du $\text{TiO}_2$ dans le visible

La lumière utilisable pour les réactions photocatalytiques avec  $\text{TiO}_2$ , est limitée à des longueurs d'ondes inférieures à  $400 \text{ nm}$ , c'est-à-dire dans l'ultraviolet (UV) (Figure I.2).

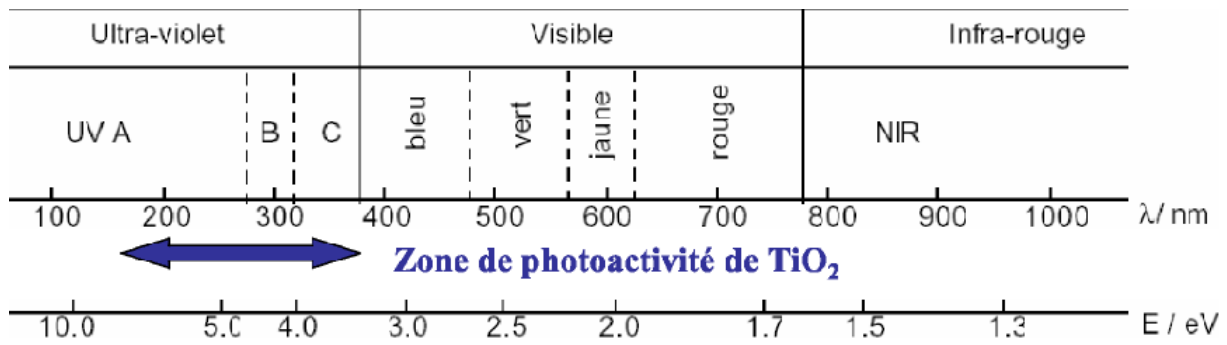


Figure I.2 Spectre de la lumière avec la zone d'action du  $\text{TiO}_2$

Des matériaux pouvant travailler dans le visible sont plus souhaitables en termes d'utilisation de la lumière naturelle (Figure I.3). En effet, seulement 5% de la lumière solaire est utilisée dans le cas de l'anatase. Pour cette raison, le dopage de  $\text{TiO}_2$  anatase a été étudié pour déplacer son gap dans le visible.

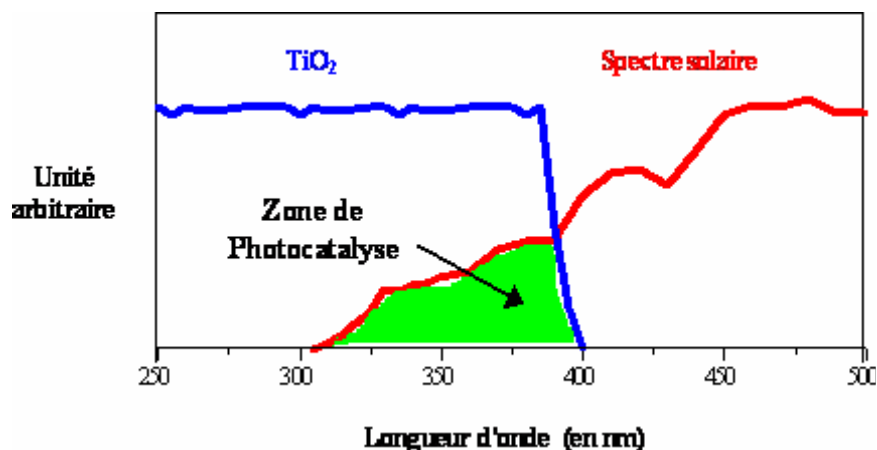


Figure I. 3 Comparaison du spectre solaire et du spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$ .

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dans l'eau (Gole JM et al, 2003). Il a été montré que le dopage par différents métaux de transition comme V, Cr, Mn, Fe et Ni, permet un décalage vers le visible de la bande d'absorption du  $\text{TiO}_2$ . Ce décalage dépend de la quantité de dopant introduite. L'efficacité dans le décalage est la suivante:  $V > Cr > Mn > Fe > Ni$  (Sen S et al, 2005). Ceci permet d'utiliser la lumière solaire plus efficacement et ce jusqu'à 20% à 30 % de mieux ((Sclafani A et al, 1996; Zhu KR et al, 2005). Les résultats d'une étude récente (Sayah I, 2017), montrant l'augmentation de l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  dopé par des ions de métaux de transitions.

### 1.2.4. Modifications de TiO<sub>2</sub>

#### 1.2.4.1 TiO<sub>2</sub> dopé avec des métaux nobles

Les modifications de surface avec les métaux nobles et certains métaux de transition permettent une bonne séparation entre les deux charges et donc une augmentation de l'activité de TiO<sub>2</sub> (Mills A et al, 1997). Ibadon AO et al, 2008 reportèrent que les modifications de surfaces de semi-conducteurs photocatalytiques sont bénéfiques car elles limitent le phénomène de recombinaison et en conséquence augmentent les réactions photocatalytiques soit l'activité du photocatalyseur (Anpo M, 2000). Les métaux affectent l'état surfacique des semi-conducteurs en se constituant comme une barrière qui joue le rôle de piège d'électrons photogénérés libérant ainsi les trous pour les processus de photooxydation. La modification de surface avec l'argent est intéressante pour ces raisons particulières:

- L'énergie de la bande interdite d'argent étant plus petite que celle du TiO<sub>2</sub>, les électrons sont facilement transférés du TiO<sub>2</sub> vers l'argent car il en résulte des sous bandes de plus faible niveau d'énergie entre les particules d'argent entourant celles de TiO<sub>2</sub>. Les électrons sont séparés des trous photogénérés par un champ électrique laissant donc les trous libres pour réagir avec les espèces comme OH<sup>-</sup> et H<sub>2</sub>O donnant lieu à des radicaux <sup>•</sup>OH qui oxydent les substances organiques.
- Les nanoparticules de Ag sont susceptibles par une résonance plasmique d'induire une augmentation locale de champ électrique qui permettrait la production de paires électron-trou (Zang L et al, 2000).
- Les particules d'argent peuvent augmenter le rendement quantique en transférant de façon plus efficace les électrons aux molécules d'oxygène. Les molécules d'oxygène vont être ainsi transformées en radicaux superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. Ces radicaux vont subir des réactions pour donner des radicaux hydroxyle via la formation de peroxyde d'hydrogène.
- Le dopage avec l'Ag favorise également la transformation de phase de l'anatase en rutile, ce qui contribue également à l'augmentation de la surface spécifique (Chittaranjan S et al, 2015). En effet Liu I et al, 2009 montrèrent que les particules d'argent déposées à la surface du dioxyde de titane constituaient des sites où les électrons s'accumulent. La modification avec de l'argent peut se faire par des méthodes de précipitation, d'imprégnation de la couche du photocatalyseur dans une suspension colloïdale d'Ag ou par la méthode de photoréduction sous irradiation ultraviolette.

### 1.2.4.2 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métaux pauvres

Les éléments métalliques dans le bloc p du tableau périodique sont parfois connus sous le nom de mauvais métaux, situé entre les métalloïdes et les métaux de transition. En général, ces métaux ont moins des points de fusion et d'ébullition de métaux de transition, et leur électronégativité est plus élevée. Ce groupe inclut généralement l'aluminium (Al), le gallium (Ga), l'indium (In), l'étain (Sn), le thallium (Tl), le plomb (Pb), et le bismuth (Bi). Selon des recherches menées au cours des dernières années, le couplage de TiO<sub>2</sub> avec de l'oxyde d'étain (SnO<sub>2</sub>) pourrait être un moyen efficace d'accroître l'activité photocatalytique (**Chittaranjan S et al, 2015**).

### 1.2.4.3 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les non-métaux

Au cours des dernières années, il a été démontré par de nombreux chercheurs que TiO<sub>2</sub> dopé avec des éléments non métalliques comme le carbone (C), de l'azote (N), le fluor (F), ou le soufre (S) présente une réaction positive dans la région de lumière visible et plus d'activité photocatalytique (**Chittaranjan S et al, 2015**).

### 1.2.4.4 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métalloïdes

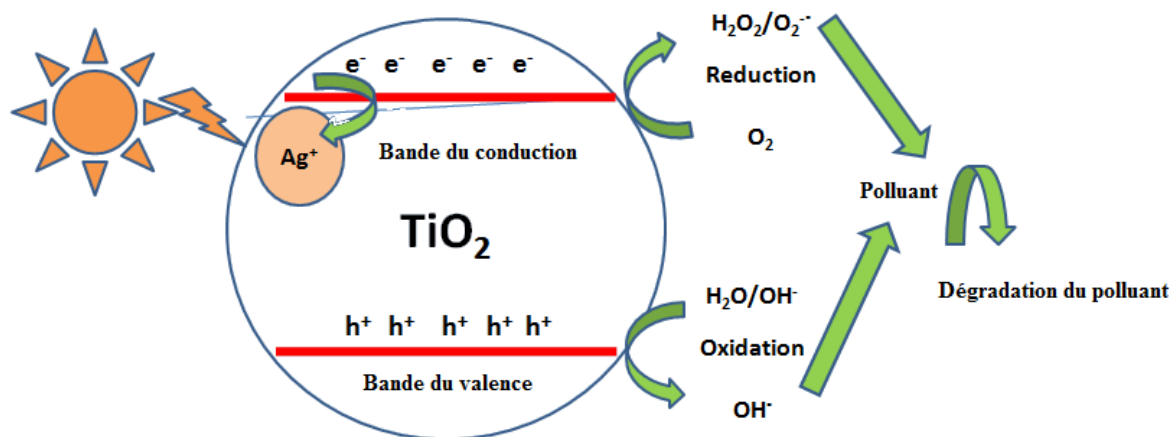
Les métalloïdes sont les éléments du tableau périodique avec des propriétés intermédiaires entre le métal et non-métal. Généralement, les métalloïdes forment souvent un amphotère oxydes et se comportent fréquemment que les semi-conducteurs (B, Si, Ge). Le Bore, par exemple, a également été utilisé comme dopant en TiO<sub>2</sub> et a été trouvé qu'il a des effets positifs sur la réactivité photocatalytique des catalyseurs (**Chia-Hsin L et al, 2007; Ibhaddon AO et al, 2008**).

### 1.2.4.5 Dopage de TiO<sub>2</sub> avec les métaux des terres rares

L'incorporation de métaux des terres rares dans des ions métalliques du TiO<sub>2</sub> pourrait fournir un moyen d'augmenter la concentration des polluants organiques à la surface des semi-conducteur, d'où l'amélioration de photoactivité de TiO<sub>2</sub>. Il a été déduit que l'augmentation de l'activité photocatalytique était due à la transition des électrons 4f dans les ions de terres rares, qui ont conduit à l'application de l'adsorption et appuyé la séparation de paires électron-trou photogénéré (**Umebayashi T et al, 2003 ; Chittaranjan S et al, 2015**).

### I.2.5 Les mécanismes de la photocatalyse de dioxyde de titane $\text{TiO}_2$ dopé avec l'argent

Pendant ces dernières années, la photocatalyse hétérogène est passée des réactions douces en milieux gaz et liquide, à une oxydation totale et à une dégradation de divers composés organiques et polluants dans l'eau ou dans l'air humide. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du photocatalyseur par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à son gap. En prenant comme exemple le  $\text{TiO}_2$ , le processus est présenté sur la figure I.4.



**Figure I.4** Représentation du mécanisme photocatalyse de dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  dopé avec l'argent

Il est reconnu que le rayon de  $\text{Ag}^+$  et l'atome  $\text{Ag}$  est beaucoup plus grand que celui du  $\text{Ti}^{4+}$ , il est donc très peu probable que les atomes  $\text{Ag}^+$  et  $\text{Ag}$  entrent dans le réseau de  $\text{TiO}_2$  (Tian H et al, 2009). En fait, les atomes d' $\text{Ag}$  peuvent être en contact direct avec les nanoparticules de  $\text{TiO}_2$ . Du fait que le travail du métal  $\text{Ag}$  est supérieur à celui du  $\text{TiO}_2$ , les électrons sont éliminés des particules de  $\text{TiO}_2$  au voisinage des particules d' $\text{Ag}$ . Il en résulte la formation de barrières Schottky au niveau de la région de contact  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  et la séparation des charges (Stengl Vet al, 2011). Par conséquent, l'interaction électronique qui se produit au niveau de la région de contact entre les dépôts métalliques et la surface du semi-conducteur (Malati MA, 1995). Les dépôts d' $\text{Ag}$  agissent comme des pièges à électrons immobilisant les électrons photogénérés dans les pièges et les transférant rapidement en oxygène pour former des espèces hautement oxydantes telles que l' $\text{O}_2^{\cdot-}$ . On rapporte que ce type de piégeage d'électrons par le métal  $\text{Ag}$  est un processus plus rapide que le transfert d'électrons vers l'oxygène ou la recombinaison avec des trous (Fujishima A et al, 2001) car le piégeage d'électron par le métal  $\text{Ag}$  à partir de  $\text{TiO}_2$  se produit à une vitesse plus rapide lorsque compare au transfert d'électrons de  $\text{TiO}_2$  à  $\text{O}_2$  (Yamazaki S et al, 2001 ; Tanaka K et al,

1991). Plus précisément, les barrières de Schottky facilitent le transfert d'électrons des nanoparticules de  $\text{TiO}_2$  (à niveau de Fermi élevé) à l'Ag (à niveau de Fermi faible), ce qui entraîne une efficacité de transfert d'électrons plus élevée (**Piscopo A, 2002**).

### I.3 Facteurs influençant la photocatalyse

#### I.3.1 Paramètres opératoires

##### I.3.1.1 Effet de la concentration initiale du polluant

La vitesse de dégradation augmente avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur (**Inel Yet al, 1996**). La vitesse de dégradation est liée directement à la probabilité de formation des radicaux hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. Normalement, quand les concentrations initiales en polluants augmentent à la surface du photocatalyseur, la probabilité de réaction entre les molécules des polluants et les espèces oxydantes augmentent également, ce qui conduit à une amélioration de la vitesse de dégradation.

Pour les colorants, l'efficacité de la dégradation diminue quand les concentrations augmentent (contrairement aux solutions incolores). La raison présumée est que pour les fortes concentrations en colorant, la génération de radicaux hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  à la surface du photocatalyseur est réduite puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de colorant. Une autre cause possible est l'effet d'écran UV du colorant lui-même. À une forte concentration en colorant, une quantité importante d'UV peut être absorbée par les molécules de colorant plutôt que par les particules de  $\text{TiO}_2$  ce qui réduit l'efficacité de la réaction catalytique car les concentrations des espèces  $\cdot\text{OH}$  et  $\text{O}_2\cdot^-$  diminuent (**Rothenberg G et al, 1985; Saquib M et al, 2003**).

##### I.3.1.2 Effet de la concentration en catalyseur

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 (**Daneshvar N et al, 2003**).

### I.3.1.3 Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photocatalytique. Il affecte à la fois la charge de surface des particules du photocatalyseur, la taille de ses agrégats, l'énergie des bandes de conduction et de valence, les équilibres des réactions radicalaires et éventuellement la nature des espèces à dégrader. Un photocatalyseur est caractérisé par son point isoélectrique, le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  (ou  $\text{pH}_{\text{ZPC}}$ ), pour lequel on a :

- une charge de surface globalement positive si  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$  ;
- une charge globalement négative si  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$  ;
- une charge globalement neutre si  $\text{pH} = \text{pH}_{\text{pzc}}$  ( $4,5 < \text{pH} < 7$ ).

La surface du  $\text{TiO}_2$  aura ainsi une affinité pour les espèces chargées qui dépendront du pH de la solution, celles chargées positivement s'adsorbant préférentiellement à  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{ZPC}}$  et celles chargées négativement à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{ZPC}}$ . En revanche, la dégradation des espèces neutres qui n'ont pas d'interaction électrostatique avec le photocatalyseur est peu sensible aux variations de pH (**Daneshvar N et al, 2003**). De plus, en affectant la charge de surface des particules, le pH joue également sur la taille des agrégats du photocatalyseur: **Malato S et al, 2009** soulignent que le diamètre peut alors varier de 0,3 à 4  $\mu\text{m}$  en fonction de la distance au point isoélectrique. Plus on se rapproche du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , plus on diminue les phénomènes de répulsions électrostatiques entre les particules, et plus elles s'agrègent, favorisant alors leur sédimentation. Cette propriété peut par ailleurs être utilisée pour la récupération du photocatalyseur après traitement.

### I.3.1.4 Effet de la 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°C, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée. La température optimale pour l'activité photocatalytique est généralement comprise entre 20 et 80°C, ce qui justifie le fait d'équipement des installations solaires fonctionnant avec des concentrateurs de systèmes de refroidissement **(Piscopo A et al, 2001)**. 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 **(Piscopo A et al, 2001)**. 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) en comparaison avec celle des réactions thermiques ordinaires **(Malato S et al, 2009)**.

### I.3.1.5 Effet de 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/rutile 70/30 ou 80/20, des photons d'une longueur à  $\lambda < 380$  nm sont suffisants pour l'activer **(Ollis DF et al, 1993)**. 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 **(Chen D et al, 1999)**. 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) **(Herrmann JM et al, 1999)**. Dans la plupart des études la lumière UV-A fournit des photons d'énergie suffisante pour l'activation maximale des photocatalyseurs **(Rincon AG et al, 2005; Gaya UI et al, 2008)**.

### I.3.1.6 Effet du flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au-dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité du flux sur la vitesse de réaction diminue l'ordre de réaction de 1 vers l'ordre 0,5 **(Bhatkhade DS et al, 2004; Chin SS et al, 2006)**. Cette diminution peut être associée à la formation d'un excès d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $\cdot OH$ ) **(Ochuma IJ et al, 2007)**. D'autre part, pour des flux lumineux trop importants, on obtient même des vitesses d'ordre 0, indiquant que la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente,

mais essentiellement du transfert de masse (Ollis DF et al, 1991; Hermann JM, 1995). Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans des travaux effectués sur des photocatalyseurs supportés, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système (Modestov AD et al, 1998).

### I.3.1.7 Effet d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Ag}^+$ . Modestov AD et al, 1998 ont montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré. La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation électron/trou étant réduite, ce qui augmente la quantité de radicaux hydroxyle à la surface du  $\text{TiO}_2$ . Un des paramètres les plus importants qui affecte l'efficacité du processus photochimique est le potentiel rédox standard du couple  $\text{TiO}_2/\text{M}^n$  car peu d'espèces avec un potentiel réducteur sont plus positives que la bande de conduction et peuvent être photoréduites (Figure I.5) (Piscopo A, 2002).

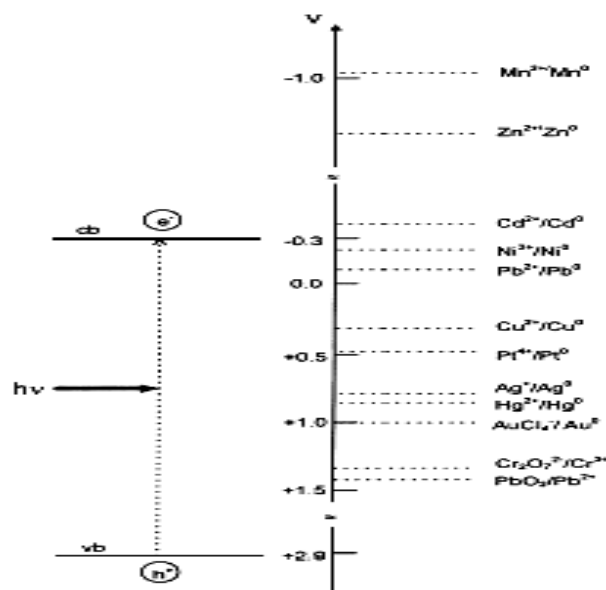


Figure I.5 Potentiel rédox standard du  $\text{TiO}_2$ .

### I.3.1.8 Accepteurs d'électrons

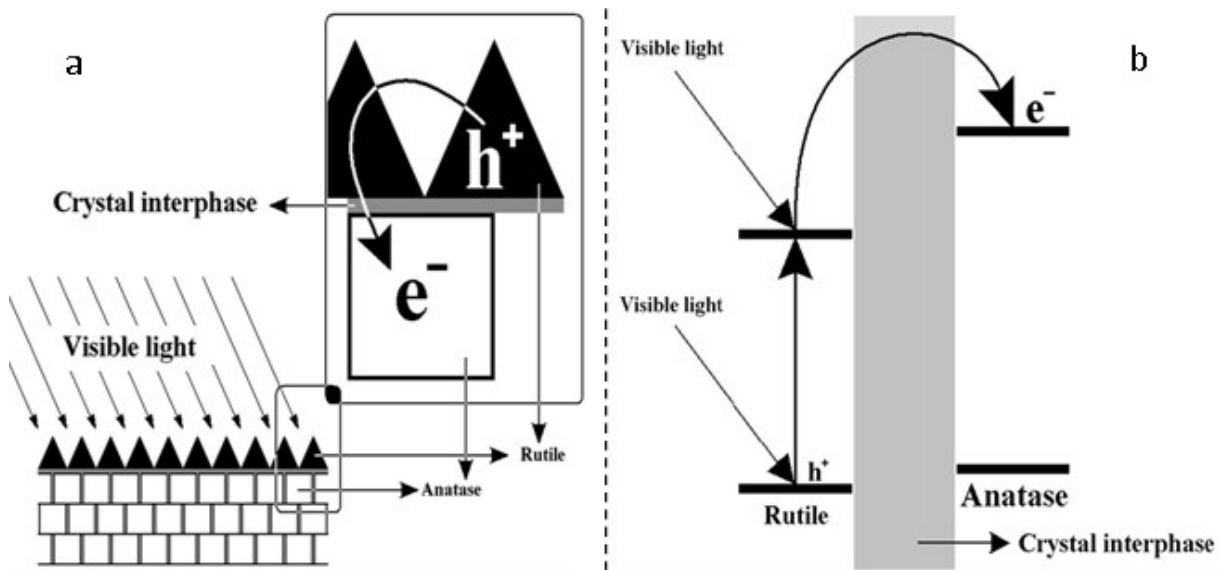
La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces  $O_2^{\cdot}$  très réactives. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation (**Litter MI, 1999**). 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 (**Litter MI, 1999**). L'énergie minimale requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyle 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 hydroxyle  $\cdot OH$  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 (**Litter MI, 1999**).

### I.3.2 Paramètres structuraux du photocatalyseur

#### I.3.2.1 Variété allotropique du catalyseur du $TiO_2$

Des travaux portant sur la comparaison de photoconductivité entre l'anatase ( $E_g = 3,2$  eV) et le rutile ( $E_g = 3,02$  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 (**Sykora J, 1997 ; Chenthamarakshan C et al, 2000**). De ce fait, la vitesse de recombinaison électron/trou est significativement plus grande pour le rutile (**Baudin I et al, 2000**), ce qui limite la formation des radicaux hydroxyle, 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) (**Schindler KM et al, 1990 ; Ku Yet al, 1996**). Cependant, les poudres de  $TiO_2$  constituées de mélange d'anatase et de rutile peuvent posséder une meilleure photoactivité que l'anatase pure (**Bickley RI et al, 1991 ; Diebold U, 2003**). Un exemple bien connu est le matériau  $TiO_2$  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

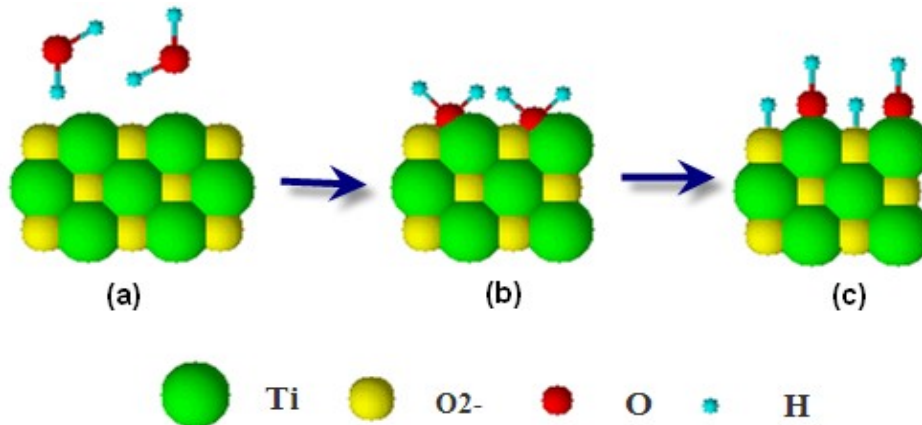
d'hétérojonctions entre les deux types de particules semi-conducteurs anatase et rutile. Ce couplage intime entre les deux formes des particules permet également d'expliquer dans certains cas, l'activité de poudre  $\text{TiO}_2$ -P25 sous illumination visible. En effet, dans ce cas le rutile, du fait 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 (Bacsá RR et al, 1998). 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.6.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 (Muggli DS et al, 2001; Rincón AG et al, 2003). (Wang Jun et al, 2007) ont proposé un schéma (Figure I.6) qui reflète les interactions entre les deux phases sous lumière visible.



. **Figure I.6** Photoactivité et transfert d'électrons entre l'anatase et rutile (Wang Jun et al, 2007).

### I.3.2.2 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La surface joue un rôle important sur l'activité photocatalytique de semi-conducteur. De nombreuses publications rendent compte de l'importance de l'hydroxylation de la surface des oxydes en particulier le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  (Zhang H et al, 2000) lorsqu'ils sont exposés à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire, sur la surface du semi-conducteur (Figure I-7).



**Figure I.7** Dissociation de l'eau et état de surface du  $\text{TiO}_2$ . (a) Surface déshydroxylée; (b) adsorption des molécules d'eau, (c) dissociation de l'eau.

## I.4 Phénomène d'adsorption

### I.4.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant par une modification de concentration à l'interface entre un fluide et un solide. L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène de concentration des molécules d'une phase gazeuse ou liquide sur une surface solide (surface externe + surface interne des pores). Le solide est appelé adsorbant et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

Dans le but de mieux aborder l'adsorption des colorants sur le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) présents en solution aqueuse, nous rappellerons les caractéristiques essentielles de l'adsorption à l'interface liquide-solide.

### I.4.2 Adsorption en milieu aqueux

L'adsorption à l'interface solution-solide est un phénomène d'accumulation du solute à la surface du solide (Yin H et al, 2002). Les forces responsables de ce phénomène, agissant entre l'adsorbant et l'adsorbat, peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption : l'adsorption physique ou "physisorption" et l'adsorption chimique ou "chimisorption".

#### I.4.2.1 Adsorption physique

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de

Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique (**Montgomery JM, 1985**).

### **I.4.2 Adsorption chimique**

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible (**Noll KE et al, 1992**).

### **I.4.3 Isotherme d'adsorption**

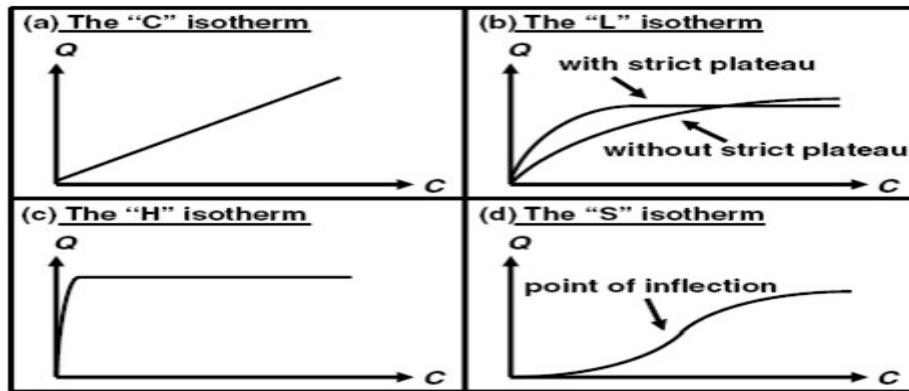
#### **I.4.3.1 Classification des isothermes d'adsorption**

**Gilles et al, 1974** ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérées comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées (**Limousin et al., 2007**). Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes (**Naib, 2006**) :

- la forme de l'isotherme ;
- l'existence de paliers sur les isothermes ;
- le type d'adsorption (mono ou polymoléculaire) ;
- l'orientation des molécules adsorbées.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L**

(Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.8 présente cette classification.



**Figure I.8** Les quatre types d'isothermes (Gilles et al, 1974).

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes.

- Type S1 et S2: Indiquent une adsorption « verticale » de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- Type L : Indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles.
- Type H: Ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité, signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- Type C: la première partie (ligne droite croissante) signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage. Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

#### **I.4.3.2 Isotherme de Langmuir**

L'équation de Langmuir est valable pour une adsorption en monocouche sur une surface avec un nombre fini de site identique. Elle s'exprime par :

$$q_e = q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L C_e) \quad \text{I-1}$$

Ou sous sa forme linéaire :

$$1/q_e = 1/q_{\max} + (1/q_{\max} \cdot K_L) \cdot 1/C_e \quad \text{I-2}$$

Avec

$-q_{\max}$  (mg/g) : le taux maximum d'adsorbant par unité de masse de l'adsorbant en vue de former une monocouche complète sur la surface,

-  $K_L$  (L/mg) : la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir liée à l'affinité des sites de surface pour l'adsorbat et à l'énergie d'adsorption et est égale au rapport des constantes de vitesses d'adsorption et de désorption. Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle appelée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , défini par (Weber et al ,1963) et repris par (Ozcan et al, 2006)

$$R_L = 1 / (1 + K_L \cdot C_0) \quad \text{I-3}$$

**Tableau I.1:** Signification du facteur de séparation  $R_L$ .

Valeur de $R_L$	Type de l'isotherme
$R_L > 1$	Défavorable
$R_L = 1$	Linéaire
$0 < R_L < 1$	Favorable
$R_L = 0$	Irréversible

### I.4.3.3 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est un modèle empirique basé sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes. Elle est utilisée dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. L'isotherme est exprimée par l'équation :

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad \text{I-4}$$

L'équation peut être linéarisée comme suit :

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \cdot \ln C_e \quad \text{I-5}$$

$K_F$  (mg/g (mg/L)<sup>-1/n</sup>) et  $n$  sont respectivement la constante d'adsorption de Freundlich et  $n$  une constante dépendant de la nature de l'adsorbat et de la température dont la valeur est encadrée selon  $0,3 < n$

### I.5 Les Argiles

#### I.5.1 Introduction sur les argiles

Les argiles sont des minéraux naturels utilisés par l'homme depuis des millénaires du fait de leur abondance et de leurs propriétés remarquables qui les destinent à de multiples applications : matériaux de construction, céramiques, moules pour la métallurgie, extraction pétrolière, fabrication des ciments, agriculture, alimentation animale et humaine, santé, cosmétique, papeterie, textile, matière plastique... L'utilisation des argiles, et des matériaux à base d'argiles, s'est développée dans de nombreux secteurs d'activités. L'apparition, au XXème siècle, de nouveaux outils d'observation (rayons X et microscopie électronique à balayage en particulier) a permis le développement de travaux méthodiques de caractérisation, de classification et de compréhension des propriétés de ces minéraux de très petite taille. Ainsi, de nos jours, la définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates. Ce qui signifie que leurs cristaux sont constitués par des empilements de feuillets, composés majoritairement de silicium, d'aluminium et d'oxygène auxquels s'ajoutent parfois des métaux (fer, magnésium) et des alcalins ou alcalino-terreux (sodium, calcium, potassium).

Ce n'est qu'à partir de la deuxième moitié du XXème siècle que la connaissance des propriétés des argiles a permis le développement de nouvelles applications ou l'optimisation de celles déjà existantes. Ainsi, l'argile a fait son entrée dans le domaine de la protection de l'environnement (barrières argileuses dans les centres d'enfouissement de déchets ménagers, industriels ou radioactifs) et tout récemment dans celui des "nanotechnologies". Il est possible de trouver maintenant des argiles, naturelles ou synthétiques, pontées ou greffées, transformées artificiellement en matériaux composites à l'échelle microscopique, adaptées très précisément à leur emploi (adsorbant, catalyseurs, photocatalyseurs, additifs de formulation...) (**Cadena FJ, 1989; Smith J et al, 1994**). Ces trente dernières années, un très grand nombre de travaux de recherche a été publié sur les méthodes de modification des argiles par l'échange des cations interfoliaires par des molécules organiques, des métaux (**Figueras FJ et al, 1994; Bhattacharyya KG et al, 2008**) ou l'intercalation entre les feuillets argileux de gros polycations métalliques dans le but d'obtenir des matériaux microporeux à structures rigides avec un grand espacement interfoliaire (**Boudali LK et al, 1994 ; Storaro L et al, 1998 ; Yilmaz N et al, 2004**). Ces argiles échangées ou pontées, utilisées comme matériaux adsorbants, ont montré une très grande efficacité à éliminer des substances

organiques ou inorganiques polluantes présentes dans les eaux usées (Weber WJ et al, 1991; Boudali LK et al, 1994; Kavitha D et al, 2007). Les argiles pontées ont été utilisées comme catalyseur dans un grand nombre de réactions chimiques tel que l'alkylation, hydrogénation, crackage,... (Yilmaz N et al, 2004; Binitha NN et al, 2006; Yan LG et al, 2007).

En photocatalyse, en présence de rayonnements UV, de nouveaux matériaux composites préparés à base de bentonite et des oxydes de métaux ont été utilisés dans la dégradation photoacatalytique de plusieurs molécules organique : colorants (Albertazzi S et al, 2005; Stefanis AD et al, 2006), phtalates d'ester (di-n-butyl phtalate, diméthyl phtalate) (Liu S et al, 2006), hexachlorocyclohexane (Sun S et al, 2006), benzène, cyclohexane (Hsing J et al, 2018), réduction du NO par NH<sub>3</sub> (Murayama H et al, 2002), Polypropylène (Shimizu K et al, 2002) et dégradation de bactérie (Endospores) (Long RQ et al, 2000).

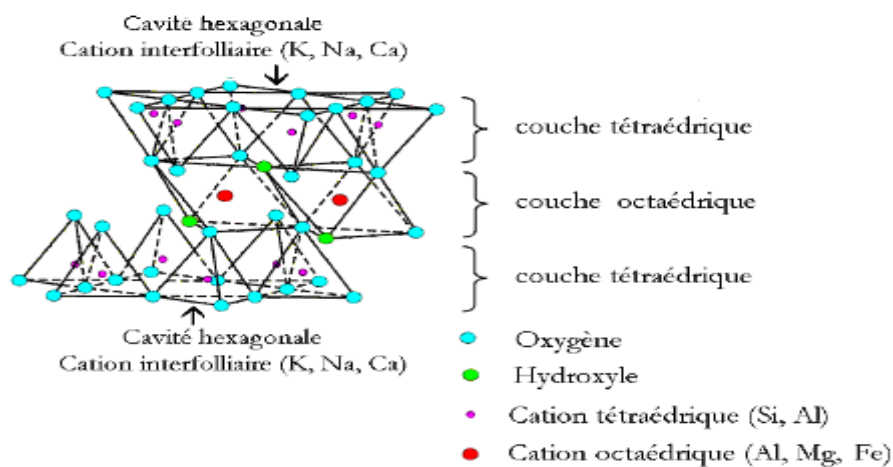
### I.5.2 Origine de l'argile

Les argiles sont des produits de la décomposition de roches alumineuses (alumine Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), principalement le feldspath. Elles contiennent souvent de la silice SiO<sub>2</sub> sous forme hydratée (hydrosilicates d'alumine cristallisés), du fer sous forme d'oxydes, ainsi que du calcaire. Dans le milieu naturel, il existe différents types de roches argileuses, classées suivant leur teneur en argile (Kaolinite, illite, halloysite, montmorillonite..), ou autres minéraux (quartz, carbonates, feldspaths, oxydes, sulfures, sodium, potassium, ...) et suivant leur texture. L'argile dans le sens minéralogique du terme, est la fraction d'un sol dont les particules ont des dimensions inférieures à 2 µm.

### I.5.3 Structure de minéraux argileux

Les argiles sont des phyllosilicates dans lesquels les tétraèdres de SiO<sub>4</sub> forment des feuillets infinis bidimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. Les phyllosilicates sont également appelés plus simplement silicates lamellaires (Qin H et al, 2005). Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de leurs couches tétraédriques et octaédriques représentés sur la figure I.9. L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup> (Lee SH et al, 2005). Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (O<sup>2-</sup> et OH<sup>-</sup>) et tétraédriques O<sup>2-</sup>. Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables (Si<sup>4+</sup>, Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent suivant un plan

pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire. Lorsque deux cavités sur trois de la couche octaédrique sont occupées par  $\text{Al}^{3+}$  (ou un autre ion métallique trivalent), la structure est dénommée dioctaédrique. Quand la totalité des cavités octaédriques est occupée par des ions métalliques bivalents, la structure s'appelle trioctaédrique. Par ailleurs, il peut exister des substitutions isomorphiques dans les couches tétraédriques ( $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) et /ou octaédrique ( $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , ou  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$ ). Ces substitutions entraînent un déficit de charge qui est compensé, à l'extérieur du feuillet, par des cations compensateurs.



**Figure I.9** Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1

### I.5.4 Propriétés des argiles

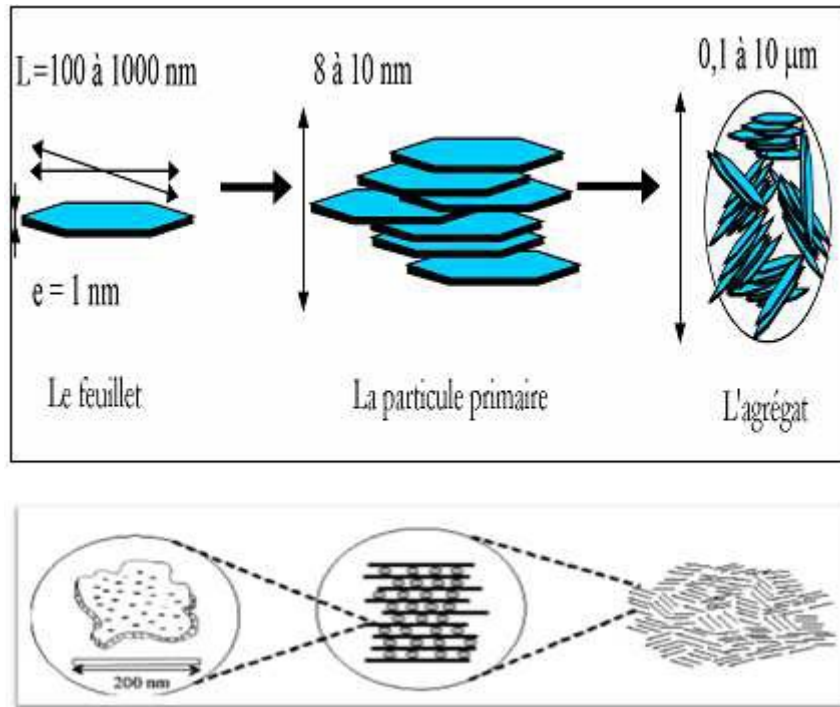
Les argiles possèdent des propriétés particulières dont l'adsorption de l'eau et le gonflement. Ce processus réversible sur lequel repose aussi la plasticité des argiles est possible grâce à la structure en couche des minéraux argileux et à la présence des cations qui équilibrent les charges. Les caractéristiques structurales sont responsables du potentiel d'adsorption élevé et de la capacité d'échange ionique importante de nombreux minéraux argileux. La capacité de l'argile à lier des cations de manière interchangeable est un effet de l'adsorption pour équilibrer le déficit de charge négatif dû à la substitution d'un cation du réseau par un cation de valence moindre (**Lepluard L, 2002**). La capacité d'échange est élevée puisque les charges sont réparties aussi bien sur les faces externes que sur les faces internes des feuillets.

De plus, les fines granulométries minérales génèrent des surfaces spécifiques potentielles totales élevées allant jusqu'à  $800 \text{ m}^2/\text{g}$ .

### I.5.5 Les argiles montmorillonitiques-Les Bentonites

### I.5.5.1 Microstructure de la montmorillonite

Les montmorillonites ont différentes représentations structurales par rapport à la méthode de mesure de leur échelle (**Guivarch EZ, 2004**). Nous présentons dans cette partie différents caractères spécifiques structurales multi-échelle (1 nm le feuillet, 8-10 nm la particule primaire et 0,1-10  $\mu\text{m}$  l'agrégat). Celles-ci sont présentées par le schéma suivant (Figure I.10)



**Figure I.10** Microstructure de la montmorillonite, selon (**Lepluard L, 2002**).

#### a) Le feuillet

Le feuillet est l'empilement horizontalement successif dans les directions X et Y pour la demi-maille. Il a la forme d'un disque ou d'une plaquette avec des dimensions d'environ cent et mille nanomètres de longueur et de dix Angström d'épaisseur. Ces plaquettes sont très souples surtout en présence de l'eau, donc elles sont déformables. L'anisotropie des feuillets est très importante: elle prouve l'existence de plusieurs familles de smectites. Dans la famille de ces dernières, la charge d'un feuillet varie de 0,2 à 0,6 électrons par maille, selon le taux d'occupation des couches octaédriques, et à partir de la localisation des substitutions.

Les cations qui compensent la montmorillonite sont en général des cations de calcium ou bien de sodium; les montmorillonites compensées par des cations de calcium sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations de sodium, elles sont appelées des montmorillonites sodiques.

### b) La particule primaire

Elle se compose au maximum de dix feuillets empilés grâce à des forces électrostatiques attractives entre les ions compensateurs et les feuillets, l'épaisseur est d'environ de 8 à 10 nanomètres pour la taille de particule primaire qui est restée à peu près constante. Donc on peut constater que lorsque la montmorillonite est gonflée, l'espace interfoliaire est augmenté, à ce moment il y a moins de feuillets dans une particule.

La montmorillonite présente des substitutions isomorphes de type dioctaédrique. L'arrangement global des feuillets d'une particule primaire de montmorillonite est turbostratique (**Hendricks SB, 1942**). Ils se présentent irrégulièrement sur le plan (X; Y) mais sont tous perpendiculaires à la direction Z comme l'indiquait le schéma précédant (Figure I.10).

### c) L'agrégat

Sa taille est environ de 0,1 à 10  $\mu$ ; comme le présente le schéma de la figure I.10, l'agrégat est un groupement des particules primaires orientées dans toutes les directions.

Grâce à l'agrégat, on peut voir différents niveaux de porosité à partir de formation ou d'empilement structurale multi-échelle de la montmorillonite ce qui explique leur aptitude au gonflement.

Donc l'adsorption d'eau se fait à plusieurs niveaux, qui sont les suivants (**Guivarch EZ, 2004**) :

- ✓ hydratation des cations compensateurs.
- ✓ par capillarité au sein des galeries.
- ✓ porosités interparticulaires.
- ✓ porosités interagrégats.

### I.5.5.2 Propriétés et caractéristiques de la montmorillonite

Les substitutions dans les feuillets, qu'elles se situent au niveau de la couche tétraédrique, octaédrique, ou qu'elles proviennent des deux types de couches, entraînent une charge globale négative (**Cséri T et al, 1995**). Celle-ci est compensée par la présence à la surface des feuilles de cations alcalins ou alcalino-terreux. Une des méthodes de détermination de la capacité d'échange cationique (**Qin H et al, 2005; Lee SH et al, 2005**) est celle basée sur l'électrode spécifique à l'ammoniac. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante:

$$C.E.C = C.V / W.F \text{ (meq/100g).}$$

- C: concentration en  $\text{NH}_3$  (mol/l), V: volume d'eau (ml), W: masse de l'échantillon (mg), F: facteur de conversion, C.E.C: capacité d'échange cationique. L'ordre de grandeur des capacités d'échange cationique de certains minéraux argileux s'établit selon (**Abelouahab Cet al, 1987**):

- Montmorillonite de 60 à 160 meq /100g.
- Illite de 20 à 40 meq /100g.
- Kaolinite de 3 à 15 meq /100g
- Attapulgite de 25 à 30 meq /100g

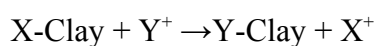
### **I.5.5.3 Caractéristiques physiques des montmorillonites :**

Pour définir une smectite de façon très précise, il faut passer par plusieurs points ou bien définir leurs propriétés comme: la capacité d'échange cationique, la surface spécifique, la densité de charge spécifique, le gonflement et le rôle du cation compensateur.

#### **I.5.5.3.1 Processus général d'échange cationique de la montmorillonite avec les différents électrophiles**

La montmorillonite et sa capacité d'adsorber certains cations et de les maintenir dans un état d'échange, cela signifie que ces cations intercalés peuvent être échangés par le traitement d'autres cations dans une solution aqueuse. Les cations échangeables les plus communs sont  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{NH}_4^+$

. En effet, si l'argile est placée dans une solution d'un électrolyte donné, un échange se produit entre les ions de l'argile ( $\text{X}^+$ ) et ceux de l'électrolyte ( $\text{Y}^+$ ).



#### **I.5.5.3.2 La surface spécifique**

La surface spécifique est égale au rapport des volumes sur la surface des phyllosilicates. Pour cette raison les méthodes les plus utilisées qui déterminent la surface spécifique des phyllosilicates sont basées sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à sa saturation. Pareillement, on mesure le volume qui est additionné jusqu'à la saturation du phyllosilicate. Le réactif sélectif est nécessaire, il peut se développer depuis l'interaction spécifique avec le phyllosilicate étudié jusqu'à couvrir toute sa surface. L'éthylène glycol est utilisé dans ce cas; des liaisons hydrogènes sont développées entre le réactif et les atomes d'oxygène de surface (**Needles HL, 1986**).

### **I.5.5.3.3 La densité de charge spécifique**

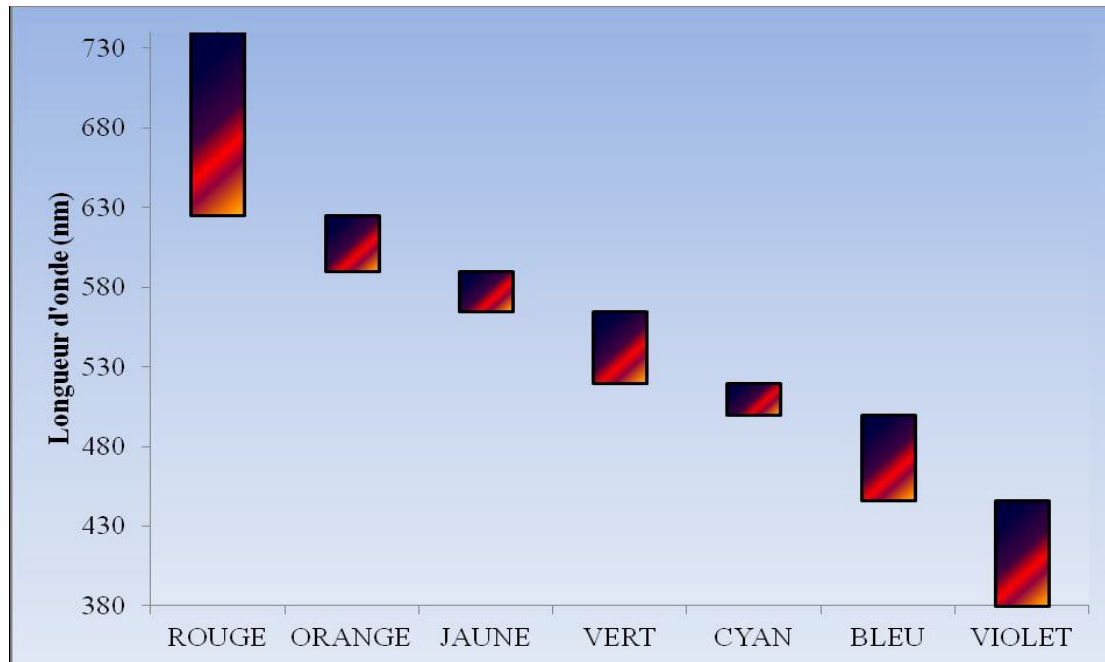
Parmi les caractéristiques les plus intéressantes, la densité de charge spécifique qui est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique (CEC) et la surface spécifique de la particule argileuse. L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui provoque une condensation de la double couche, donc une diminution de son épaisseur.

Enfin les montmorillonites ont des surfaces spécifiques très importantes couplées à une grande anisotropie. Ce sont ces deux principales propriétés qui rendent leur utilisation dans la réalisation de nanocomposites très importante. Pour réaliser des nanocomposites performants, il est nécessaire de disperser la charge uniformément jusqu'à l'échelle du feuillet pour profiter de l'effet du facteur de forme. Ceci implique la modification chimique de la montmorillonite afin de changer son caractère hydrophile en caractère organophile. Cette modification est facilitée par l'attitude au gonflement des montmorillonites. C'est pour cette raison qu'on travaille souvent sur ces matériaux.

### I.6 Les colorants textiles

#### I.6.1 Généralités

Un colorant est une substance ayant la propriété d'absorber une partie des rayonnements lumineux dans le spectre visible (entre 380 et 750 nm). La couleur est donnée par la fraction de lumière non absorbée par le colorant (Figure I.11).



**Figure I.11** Domaines d'absorption des quelques couleurs

Cette transformation de la couleur blanche en lumière colorée, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncée (**Richardson SD et al, 2004**).

**Tableau I.2** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante (Rochat J et al, 1978)

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

### I.6.2 Classification des colorants textiles

Les principaux modes de classification des colorants reposent soit sur leur constitution chimique (classification chimique), soit sur leurs méthodes d'application aux différents substrats (classification tinctoriale) (Jain R et al, 2007). Le classement d'après la structure chimique (Tableau I.3) s'appuie principalement sur la nature du chromophore, qui constitue le squelette nécessaire à la coloration de la molécule (Jain R et al, 2007). Cependant, les auxochromes définissent la classe tinctoriale (Tableau I.4) (Richardson SD et al, 2004). Ces deux modes de classification sont loin d'être identiques; la preuve en est le cas des colorants réactifs, qui se distinguent par la possibilité d'établir une véritable liaison covalente avec le substrat, mais dont le chromophore peut être issu de plusieurs catégories chimiques de colorants, en particulier les familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines (Richardson SD et al, 2004).

**Tableau I.3** Classification chimique des colorants (Richardson SD et al, 2004 ; Adak A et al, 2005).

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
Azoïques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence du groupe fonctionnel AZO (<math>-N=N-</math>) qui peut être répété plusieurs fois dans la molécule pour former les diazoïques, trisazoïques, ...etc;</li><li>- Toxiques, cancérigènes et récalcitrants aux traitements biologiques;</li><li>- Constituent 50% de la production mondiale des colorants;</li><li>- Se répartissent en colorants acides, basiques, directs et réactifs solubles dans l'eau, dispersés, ...etc.</li></ul>
Anthraquinoniques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Les plus importants après les colorants azoïques;</li><li>- Forme générale dérivée de l'anthracène;</li><li>- Leur chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher de groupes hydroxyles ou amino;</li><li>- Couvrent toute la gamme de nuances jaune-orange-rouge;</li><li>- Solidité à la lumière et vivacité des coloris surtout dans le bleu et le turquoise.</li></ul>
Indigoïdes	<ul style="list-style-type: none"><li>- Forme générale dérivée de l'indigo;</li><li>- Résistance remarquable aux traitements de lavage;</li><li>- Faible solidité à la lumière.</li></ul>
Polyméthiniques	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence de groupements hétérocycliques donneurs et accepteurs d'électrons aux extrémités d'une chaîne polyméthiniques;</li><li>- Faible résistance à la lumière et bons sensibilisateurs photographiques (particulièrement les cyanines).</li></ul>
Nitrés et nitrosés	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence d'un groupe nitro (<math>-NO_2</math>) en position ortho par rapport à un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés);</li><li>- Structure simple, très limité en nombre et relativement pas cher.</li></ul>
Xanthènes	<ul style="list-style-type: none"><li>- Intense fluorescence;</li><li>- Marqueurs lors d'accident maritime ou traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines.</li></ul>
Thiazines	<ul style="list-style-type: none"><li>- Présence d'un anneau de quatre carbones un azote et un atome de soufre.</li></ul>
Phtalocyanines	<ul style="list-style-type: none"><li>- Structure complexe basée sur l'atome central de cuivre;</li><li>- Employés dans l'industrie de pigments pour peinture et dans la teinture des fibres textiles.</li></ul>

**Tableau I.4** Classification tinctoriale des colorants (**Richardson SD et al, 2004 ; Jain R et al, 2007**)

<b>Colorants</b>	<b>Caractéristiques et propriétés générales</b>
Directs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres</li> <li>- Affinité élevée pour les fibres cellulosiques sans application de mordant (teindre directement le coton)</li> <li>- Prix modéré, facilité d'application et faible solidité aux traitements de lavage.</li> </ul>
Colorants de cuve	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Insolubles dans l'eau;</li> <li>- Utilisés pour l'application de l'indigo qui nécessite la préparation d'une cuve de bonne résistance aux agents de dégradation</li> </ul>
Réactifs	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Présence de groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinoniques et phtalocyanines;</li> <li>- Présence d'une fonction chimique réactive de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres;</li> <li>- Solubles dans l'eau.</li> </ul>
Colorants à mordant	-Présence d'un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
Basiques ou cationiques	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Solubles dans l'eau (car ils sont des sels d'amines organiques);</li> <li>-Forment des liaisons entre leurs sites cationiques et les sites anioniques des fibres;</li> <li>- Faible résistance à la lumière.</li> </ul>
Acides ou anioniques	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates;</li> <li>- Affinité élevée aux fibres textiles;</li> <li>-Permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide).</li> </ul>
Dispersés	<ul style="list-style-type: none"> <li>-Très peu solubles dans l'eau</li> <li>-Application sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture.</li> </ul>

### **I.6.3 Les colorants utilisés**

### I.6.3.1 Rhodamine B

La Rhodamine B (RhB), est un colorant basique de la classe des xanthènes. Elle se présente sous forme de cristaux d'un vert sombre. Elle est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines (**Ayed L et al, 2009**). La Rhodamine B est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène (**Rochat J et al, 1978**) Les effets mutagènes de la Rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis (**Rochat J et al, 1978**). Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la Rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux (**Jain R et al, 2007**).

### I.6.3.2 Cristal violet

Le colorant cristal violet (CV) est un colorant synthétique cationique et transmet la couleur violette en solution aqueuse. Il est également connu sous le nom de Basic Violet 3, gentiane violet et méthyl violet 10B, appartenant au groupe de triarylméthane (**Senthilkumaar S et al, 2006**). Ce colorant est largement utilisé dans les industries textiles pour la teinture du coton, de la laine, de la soie, nylon, dans la fabrication d'encre d'imprimerie ainsi que tache biologique, agent dermatologique en médecine vétérinaire (**Mittal A et al, 2010**). Le CV est toxique et peut être absorbé à travers la peau provoquant une irritation et est nocif par inhalation et ingestion. Dans des cas extrêmes, peut conduire à insuffisance rénale, irritation grave des yeux conduisant à cécité permanente et cancer (**Adak A et al, 2005**). Donc, l'élimination de ce colorant de l'eau et des eaux usées est de grande importance.

### I.6.3.3 Rouge Congo

Le rouge Congo (RC) est un pigment organique synthétique qui peut être trouvé dans les eaux usées en raison de son utilisation excessive dans la production mondiale de matière colorante ainsi que de sa grande solubilité dans l'eau environ 1g/30 mL (**Pathania D et al, 2016**). Le rouge Congo est un colorant direct diazoïque et provoque une réaction allergique. C'est un récalcitrant et métabolisé en benzidine, qui est un cancérigène pour l'homme. Le

rouge Congo caractérisé par la stabilité physico-chimique et optique grâce à leur structure aromatique.

### **I.6.4 Toxicité**

La toxicité des différents types de colorants (mortalité, effet mutagénique et cancérigène) a été étudiée par plusieurs travaux de recherche aussi bien sur des organismes aquatiques (poisson, algue, bactéries, etc.) que sur les mammifères. En outre, des recherches ont été effectuées pour étudier l'effet des colorants sur l'activité des bactéries aérobies et anaérobies dans des systèmes de traitement des eaux résiduaires.

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal (**Zhenwang L et al, 2000**). La plupart des colorants azoïques ne sont pas initialement toxiques, excepté ceux à groupement amine libre (**Capon M et al, 1999**). Cependant, la réduction de ces colorants (rupture de la liaison azoïque) génère la formation des amines aromatiques qui sont connues mutagènes et cancérigènes. A titre d'exemple, on peut citer : 1,4-phenylenediamine, 1-amino 2-naphtol et benzidine (**Brown MA et al, 1993**).

### **I.6.5 Mécanismes de dégradation photocatalytique de colorants**

La réaction provoquant la dégradation de colorants en utilisant le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) comme catalyseur et des rayonnements UV ou Visible a été discutée en détail dans plusieurs travaux de recherche (**Capon M et al, 1999**). Ces études révèlent, que la première étape du mécanisme de dégradation est différente lorsque les rayonnements utilisés sont des UV ou Visible

#### **I.6.5.1 Mécanisme de dégradation de colorants sous rayonnement UV**

Sous l'action d'une radiation UV, le dioxyde de titane est excité, générant des radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}$  et  $\bullet\text{OH}$ , espèces responsables de la photodécomposition des colorants. Selon, Konstantinou et Albanis (**Brown MA et al, 1993**), le mécanisme de dégradation de colorants en présence de UV/  $\text{TiO}_2$  peut être exprimé comme suit (équation : I-6 à I-13):

$\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow \text{TiO}_2(e^-_{\text{BC}}) + \text{TiO}_2(h^+_{\text{BV}})$	<b>I-6</b>
$\text{TiO}_2(h^+_{\text{BV}}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{H}^+ + \cdot\text{OH}$	<b>I-7</b>
$\text{TiO}_2(h^+_{\text{BV}}) + \text{OH}^- \rightarrow \text{TiO}_2 + \cdot\text{OH}$	<b>I-8</b>
$\text{TiO}_2(e^-_{\text{BC}}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{TiO}_2 + \text{O}_2^{\bullet-}$	<b>I-9</b>
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$	<b>I-10</b>
Colorant + $\cdot\text{OH} \rightarrow$ produits de dégradation	<b>I-11</b>
Colorant + $h^+_{\text{BV}} \rightarrow$ produits d'oxydation	<b>I-12</b>
Colorant + $e^-_{\text{BC}} \rightarrow$ produits de réduction	<b>I-13</b>

Le radical  $\cdot\text{OH}$  étant un oxydant très fort peut oxyder la plupart des colorants azoïques en produits finals minéraux (équation : I-14 à I-15).

$\text{OH} + \text{colorant} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{intermédiaire du colorant}$	<b>I-14</b>
$\text{OH} + \text{intermédiaire du colorant} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{produits minéralisés}$	<b>I-15</b>
(Ions inorganiques)	

### **I.6.5.2 Mécanisme de dégradation de colorants sous rayonnement visible**

Le mécanisme de la photodégradation des colorants en présence de  $\text{TiO}_2$  et sous l'action d'une radiation dans le visible ( $\lambda > 420 \text{ nm}$ ), est différent de celui obtenu lors de la dégradation sous rayonnement UV. Lorsque la solution est irradiée avec un rayonnement visible c'est le colorant qui est excité en premier et non pas le dioxyde de titane (**Tsuda S et al, 2000**).

$\text{Colorant} + h\nu (\text{VIS}) \rightarrow \text{Colorant}^*$	<b>I-16</b>
$\text{Colorant}^* + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Colorant}^{\bullet+} + \text{TiO}_2(e^-_{\text{BC}})$	<b>I-17</b>
$\text{TiO}_2(e^-_{\text{BC}}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^{\bullet-} + \text{TiO}_2$	<b>I-18</b>
$\text{Colorant}^{\bullet+} \rightarrow$ produits de dégradation	<b>I-19</b>

Les radicaux cationiques de colorant obtenus réagissent avec les ions hydroxyles donnant lieu à des réactions d'oxydation (I-20 à I-21) ou réagissent avec les espèces  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{HO}_2^{\bullet}$ ,  $\cdot\text{OH}$  générant des intermédiaires qui seront transformé à la fin en  $\text{CO}_2$  (équations I-22 à I-26)

$\text{Colorant}^{\bullet+} + \text{OH}^- \rightarrow \text{colorant} + \text{HO}^{\bullet}$	<b>I-20</b>
$\text{Colorant} + 2\text{HO}^{\bullet} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{produits d'oxydation}$	<b>I-21</b>
$\text{O}_2^{\bullet-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HO}_2^{\bullet}$	<b>I-22</b>



### I.6.6 Minéralisation de composés organiques en solution aqueuse

La minéralisation complète des substances organiques est l'ultime étape recherchée dans les procédés de traitement des eaux. Comme il a été précisé précédemment, la non sélectivité des radicaux hydroxyle générés lors de l'irradiation d'un semi conducteur permet de détruire une très large gamme de composés organiques. De nombreuses études ont ainsi décrit la dégradation et la minéralisation de composés : aliphatiques, aromatiques, hétérocycliques, halogénés... (Chung KT et al, 1981).

#### I.6.6.1 Devenir du carbone

La minéralisation d'un composé conduit à la conversion de tout le carbone des chaînes aliphatiques, et des cycles aromatiques en  $\text{CO}_2$ , résultat obtenu après une série de transformation que subit la substance organique lors de son traitement par le système UV/ $\text{TiO}_2$ . Les composés aromatiques sont facilement oxydables par les radicaux hydroxyle. L'activité photocatalytique est dépendante de la nature et de la position des substituants sur le cycle (Rosenkranz HS et al, 1990). En général, la dégradation photocatalytique est plus rapide pour les composés comportant des substituants électro-donneurs, en accord avec le caractère électrophile de l'attaque des radicaux  $\cdot\text{OH}$  (Bizani E et al, 2006). Mais la déaromatisation est possible et rapide même avec des substituants désactivants sur le cycle aromatique (Malato S, 2009). Après la formation de dérivés phénoliques et quinoniques, l'ouverture du cycle aromatique a lieu et conduit à la formation de composés aliphatiques tels que les acides formique, acétique, ou encore oxalique comme l'ont montré les études de (Guillard C et al, 2000) sur l'acide butanoïque (Chem F et al, 2009) et de (Malato S et al, 2003) sur le diuron. L'attaque d'une chaîne alkyle aboutit à la formation d'aldéhydes et d'acides, suivi d'une décarboxylation (équation I-27). Ces réactions sont connues sous le nom de photo-Kolbe (Karkmaz M et al, 2004).



#### I.6.6.2 Devenir des hétéroatomes

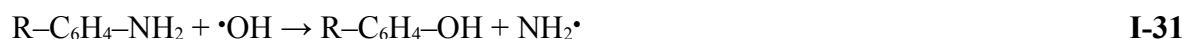
##### I.6.6.2.1 Atomes d'halogènes (Cl, Br, F)

Les atomes d'halogène contenus dans les molécules sont libérés sous forme d'anions halogène (chlorure, bromure, fluorure). Cette déhalogénéation est intéressante d'un point de vue toxicologique, notamment la déchloration. L'introduction du chlore dans les composés organiques est très souvent source d'une augmentation du potentiel toxique du composé. De plus, de nombreux composés chlorés sont persistants et peuvent s'accumuler dans l'environnement (**Hoffmann MR et al, 1995**). Cette libération pourrait donc être synonyme d'une diminution de la toxicité de la solution (réaction (I-29, I-30)) (**Amalric L et al, 1996**).



### I.6.6.2 Devenir de l'azote, du soufre et du phosphate

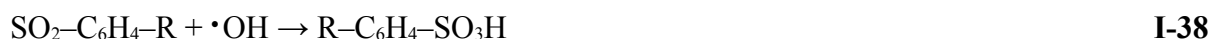
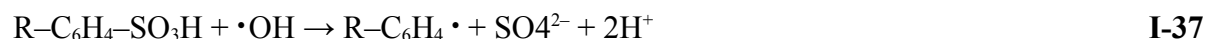
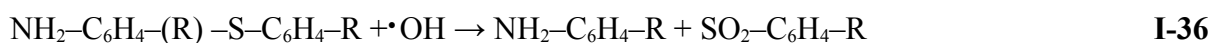
L'azote inclus dans des substrats organiques est transformé essentiellement en ions nitrate et ammonium. L'état d'oxydation final de l'azote dépend de plusieurs facteurs. En plus des conditions expérimentales (pH, concentration en oxygène dissous, temps d'irradiation), le paramètre important est la nature du composé organique initial, et plus particulièrement le degré d'oxydation de l'azote contenu dans ce substrat (**Horikoshi S et al, 2001 ; Carp O al, 2004**). Ainsi la formation des ions  $\text{NH}_4^+$  sera favorisée pour des composés ayant des atomes d'azote à un degré d'oxydation faible (groupements amine par exemple) (réactions: I-31 à I-33) (**Malato S et al, 2003**) et inversement, la quantité d'ions  $\text{NO}_3^-$  sera plus importante pour des substrats ayant un degré d'oxydation élevés (groupement nitro-). Cependant, quelle que soit la nature du composé initial, la formation de ces espèces inorganiques n'est pas exclusive, un mélange  $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$  est généralement observé (**Guillard C et al, 2002**). Ceci est révélateur de l'existence de voies de transformations oxydatives et réductrices pour l'azote. Le degré d'oxydation des carbones voisins de l'azote dans la molécule, peut également influencer le rapport  $\text{NH}_4^+ / \text{NO}_3^-$ . La dégradation photocatalytique de l'urée et de formamide (**Smith AG et al, 2002**), a montré que malgré la structure similaire de ces deux composés, les vitesses de formation de  $\text{NH}_4^+$  et de  $\text{NO}_3^-$  ainsi que le rapport des concentrations diffèrent.



Pour les composés organiques contenant des groupements diazo ( $\text{N}=\text{N}$ ), l'azote se transforme en azote moléculaire  $\text{N}_2$ . Pour les composés contenant des groupes  $\text{N-N}$ , une fraction de l'azote se transforme en  $\text{N}_2$  (réaction (I-34, I-35)) (**Serpone N et al, 2010**).



La transformation photocatalytique des espèces contenant de l'azote indique une possible oxydation des ions nitrites et ammonium en nitrate, mais tandis que la première réaction ( $\text{NO}_2^- \rightarrow \text{O}_3^-$ ) est rapide, la seconde est lente et dépend fortement du pH (défavorisé à pH acide) (**Carp O et al, 2004**). Les atomes de soufre et de phosphore sont respectivement transformés en ions sulfates et phosphates. Il a été montré la formation de  $\text{R-S=O}$  puis  $\text{R-SO}_2$  préalablement à la formation de  $\text{SO}_4^{2-}$  (réactions I-36-38) (**Low GK et al, 1991**). Les sulfates comme les phosphates sont susceptibles de rester adsorbés à la surface du catalyseur, pouvant conduire à une inhibition partielle de la réaction (**Bizani E et al, 2006; Serpone N et al, 2010**).



### I.7 Résultats des travaux sur l'utilisation du $\text{TiO}_2$ -PC500 pour la dégradation des différents polluants

Polluant	Résultats et points marquants	Référence
Acide orange7	Tester l'efficacité du photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ -PC500, $\text{TiO}_2$ -P25) immobilisés sur des fibres organiques, de la pierre ponce ou un film polymère, il a été observé que l'efficacité était réduite d'environ quatre, cinq et 10 fois avec un film de polymère contenant $\text{TiO}_2$ , $\text{TiO}_2$ sur des	(Venkata Subba Rao K et al, 2004)

## Etude Bibliographique

	fibres organiques et TiO <sub>2</sub> sur pierre ponce, respectivement, après 4 semaines.	
L'acide phénoxyacétique et l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique	Examiné l'efficacité photonique de quatre catalyseurs pour la dégradation et la minéralisation de l'acide phénoxyacétique et de l'acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique sous lumière UV. Il a été démontré que l'efficacité des photocatalyseurs suit l'ordre suivant: P25> UV100> PC500> TTP. Dans les conditions étudiées, l'influence de paramètres tels que: La concentration initiale du substrat, le pH du dosage du catalyseur et la présence d'accepteurs d'électrons ont rapporté être significatif. Examine	<b>(Singh HK et al, 2004; Singh HK et al, 2007)</b>
l'acéphate	Dans les conditions expérimentales, l'auteur a été signalé que la dégradation de l'acéphate était dans l'ordre P-25> UV100> PC500 et la dégradation la plus élevée s'est avérée pH 3	<b>(Atiqur Rahman M et al, 2006)</b>
l'acide gallique	Il a testé l'adsorption et dégradation photocatalytique de l'acide gallique avec différents catalyseurs en suspension (PC100, PC500, AMT 600, AMT 100, P-25) sous irradiation solaire (1000W / m <sup>2</sup> ). L'adsorption de l'acide gallique serait fortement liée à la surface spécifique du catalyseur. TiO <sub>2</sub> avec une plus grande surface montré à avoir une capacité d'adsorption plus élevée.	<b>(Gumy D et al, 2006)</b>
Les phenols et les poly nitrophénols (4-NP, 2,4-DNP, 2,4,6-TNP)	Il a rapporté que, par rapport au PC 500, le P-25 était plus efficace pour la dégradation des phenols et les poly nitrophénols (4-NP, 2,4-DNP, 2,4,6-TNP) en présence de lumière artificielle ou solaire. La dégradation photocatalytique des composés testés a été présentée dans l'ordre suivant: 2,4,6-TNP>	<b>(Lachheb H et al, 2008)</b>

## Etude Bibliographique

	2,4-DNP> 4-NP> Phénol. Pour le PC 500 pris en charge sur le papier Ahstrom 1048, la commande est différente: - phénol <4-NP <2, 4-D, N, P <2, 4, 6-TNP. La différence était liée à la variation de l'adsorption comportement	
Noir5	La dégradation du colorant a été étudiée avec le TiO <sub>2</sub> –PC500 immobilisé sur des fibres non tissées dans diverses conditions telles que le débit volumétrique, le pH initial, la réutilisation de photocatalyseurs et en présence d'un récepteur d'électrons tel que le persulfate de sodium ((Na) 2S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> ). Les taux de dégradation se sont avérés fortement influencés par tous les paramètres ci-dessus	<b>(TKodom T et al, 2013)</b>
Vert de bromocrésol	cette étude vise à étudier la décoloration de la photocatalyse du BCG par TiO <sub>2</sub> (PC 500) en solution aqueuse. Ils ont déterminé que les conditions de fonctionnement optimales telles que l'addition de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , l'effet de la concentration du catalyseur, le type de TiO <sub>2</sub> et la concentration initiale du polluant sont efficaces sur le taux de photodégradation.	<b>(Fassi S et al, 2014)</b>
Méthyl orange	La dégradation photocatalytique de Methyl orange a été étudiée sur une installation pilote solaire dynamique utilisant des fibres non tissées revêtues de TiO <sub>2</sub> –PC500 comme photocatalyseur. Les paramètres opérationnels, tels que la concentration initiale de colorant et le pH	<b>(Trabelsi H et al, 2016)</b>



# **Matériels et méthodes d'analyse**

## II. Matériel et méthodes

### II.1 produits et réactifs

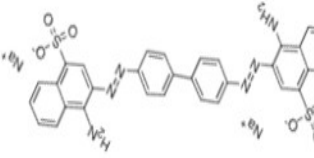
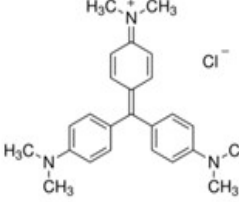
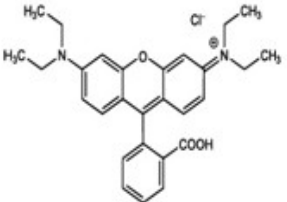
#### II.1.1 Les colorants

Le choix des trois colorants est basé sur les caractéristiques suivantes:

- Solubilité élevée dans l'eau.
- Analyse simple par spectrométrie UV/visible.
- Faible volatilité (ou nulle)
- Choix des modèles de structure différente : cationique pour le cristal violet et rhodamine B et anionique pour le rouge Congo.

Le tableau II-1 résume les principales caractéristiques physico-chimiques les différents colorants utilisés au cours de cette étude.

**Tableau II-1** Propriétés physico-chimiques des colorants étudiés.

Nom	Rouge Congo	Cristal violet	RhodamineB
<b>Famille</b>	acide benzidinediazo-bis-1-naphtylamine-4-sulfonique	chlorure de 4-[4,4'-bis(diméthylamino)benzhydrylidène]cyclohexa-2,5-dien-1-ylidène]diméthylammonium	Chlorure de [9-(2-carboxyphényl)-6-diéthylamino-3-xanthénylidène]-diéthylammonium
<b>Color index</b>	Poudre rouge foncé	Poudre vert	Poudre rouge à violet
<b>Formule brute</b>	C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> N <sub>6</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>6</sub> S <sub>2</sub> (isomères)	C <sub>25</sub> H <sub>30</sub> ClN <sub>3</sub> (isomères)	C <sub>28</sub> H <sub>31</sub> ClN <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (isomères)
<b>Masse molaire(g/mol)</b>	696,663 ± 0,04 g/mol	407,99 g/mol	479,01 ± 0,028 g/mol
<b>Solubilité dans l'eau(g/L)</b>	25 g/L (eau, 20 °C)	4 g/L (eau, 20 °C)	50 g/L (eau, 20 °C)
<b>pKa</b>	Environ 4	9,4	3,7
<b>Structure</b>	 Rouge Congo ( 696,663 g/mol )	 Cristal violet (407,979g/mol)	 Rhodamine B (479,01 g/mol)

#### II.1.2 Les Produits chimiques utilisés

**Tableau II-2** les différents réactifs utilisés au cours de cette étude.

Produit	Formule brute	Marque	Pureté (%)
Bichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Acros	99,5%
Sulfate de mercure	$HgSO_4$	Biochem- Chemopharma	99%
Sulfate d'argent	$Ag_2SO_4$	Sigma- aldrich	
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Merck,	97%
Nitrate d'argent	$AgNO_3$	Fluka	98%
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Sigma-aldrich	97%
Acide nitrique	$HNO_3$	Sigma- aldrich	69%
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$	Prolabo	30%
carbonate du sodium	$Na_2CO_3$	Fluka	99%
Bromure du potassium	$KBr$	Reachem	99,9%
Nitrate du sodium	$NaNO_3$	Fluka	59%
Chlorure du sodium	$NaCl$	Cheminova	99,5%
Tertiobutanole	$C_4H_{10}O$	Merck	98%

## II.2 Les matériaux

### II.2.1 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.

### II.2.2 Les photocatalyseurs utilisés

Deux types de photocatalyseurs commerciaux ont été utilisés. le TiO<sub>2</sub> Degussa P25 et TiO<sub>2</sub> PC-500 Millenium. Le premier est connu comme le photocatalyseur le plus utilisé dans le traitement photocatalytique grâce à sa photo-efficacité (**Bamba D et al, 2018**). Il possède une surface spécifique d'environ de 50 m<sup>2</sup>/g et une mixture de deux phases cristallines (80% anatase /20% rutile). La taille moyenne de ces particules est estimée à environ 32 nm. Le deuxième photocatalyseur TiO<sub>2</sub>-PC500 il possède une structure anatase: > 99%, une surface spécifique de 287 m<sup>2</sup>/g et une Taille des particules de 5-10 nm)

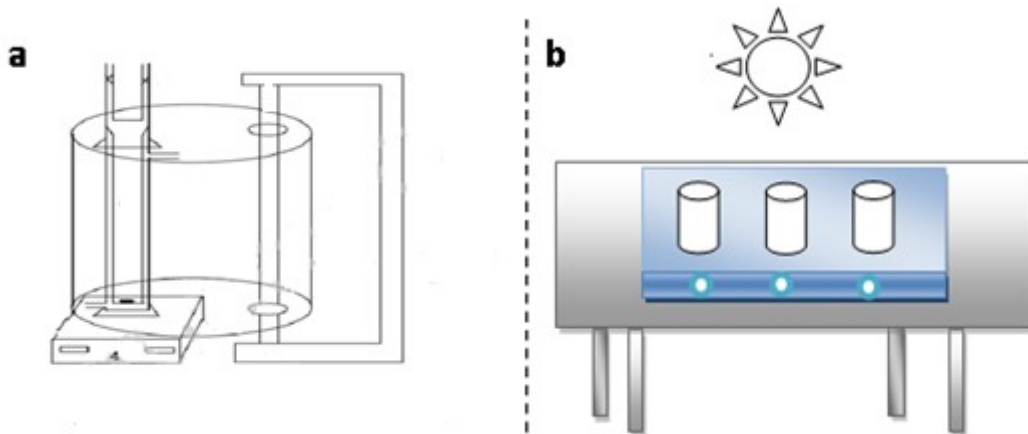
**Tableau II-3** Caractéristiques physiques du TiO<sub>2</sub>-P25 et TiO<sub>2</sub>-PC500

Photocatalyseur	TiO <sub>2</sub> -P 25	TiO <sub>2</sub> -PC500
Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	50	≥ 250
Taille moyenne des particules (nm)	32	5-10
Structure cristalline	80% anatase, 20% rutile	Anatase 99%
PZC	6 – 6,5	≈ 6,2

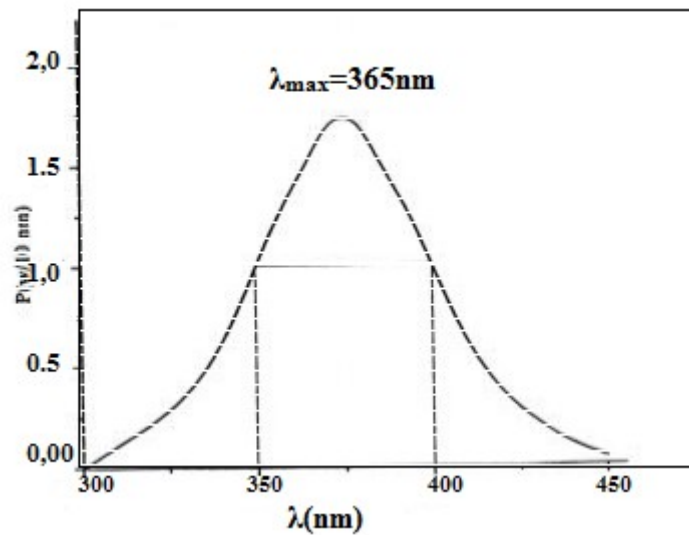
### II.3 Dispositifs d'irradiation

#### II.3.1 Montage utilisé

Les expériences photocatalytiques ont été réalisées en utilisant deux types d'irradiations (UV artificiel et lumière solaire naturelle). Les essais d'adsorption et de photocatalyse sous irradiation UV ont été réalisés à l'aide d'un réacteur double enveloppe Pyrex sous une enveloppe métallique de forme cylindrique (35 cm de diamètre et 50 cm de hauteur) (Figure II.1), présentant deux ouvertures pour introduire la lampe UV (Phillips TLD15W) à  $\lambda_{\max}$  à 365 nm (Figure II.2). La deuxième ouverture permet l'introduction du réacteur (150 ml) et l'échantillonnage. Les expériences sous irradiation solaire ont été réalisées à l'aide de béchers Pyrex de 250 ml ouverts dans l'atmosphère. L'intensité des rayonnements solaires à 365 nm a été mesurée avec un radiomètre VLX-3W (VilberLoumart, France) équipé d'une cellule de 1 cm de diamètre. L'intensité de la lumière solaire au cours de la période d'expérimentation est généralement comprise entre 1,5 et 1,8 mW / cm<sup>2</sup> (**Djellabi R, 2014**).



**Figure II.1** Schémas des montages des tests photocatalytiques. (a): sous irradiation UV, (b): sous irradiation solaire.



**Figure II.2** Spectre d'émission de la lampe polychromatique TLD 15W

## II.4 Méthodes d'analyses

### II.4.1 pH mètre

Les mesures de pH (plus précisément les ajustements) ont été effectuées à l'aide d'un pH mètre de type HANNA. L'étalonnage de l'appareil a été réalisé avec des solutions commerciales à pH 4 ; 7 et 10.

### II.4.2 Spectrophotometrie UV-visible

La méthode principale d'analyse utilisée dans ce projet est la relation de Beer-Lambert qui stipule qu'à une longueur d'onde  $\lambda$  donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à

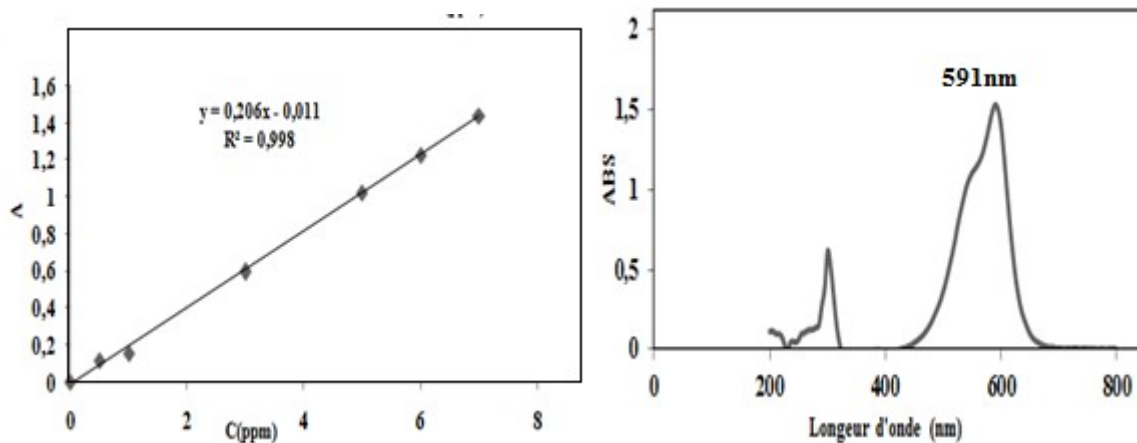
la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Ainsi, pour une solution limpide contenant une espèce absorbante:  $A_\lambda = \epsilon_\lambda l \cdot c$

-  $A_\lambda$  est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde  $\lambda$ ,  $C$  (en mol/L.) est la concentration de l'espèce absorbante,  $l$  (en cm) est la longueur du trajet optique,  $\epsilon_\lambda$  (en 1/mol.cm) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde  $\lambda$ .

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV/Visible de type JENWAY 7315. Les longueurs 557, 591 et 499 nm respectivement pour la rhodamine B (RhB), le cristal violet (CV) et rouge Congo (RC).

Les solutions de travail pour les trois colorants ont été préparé par dilution pour obtenir les concentrations suivantes:  $[RC] = 50$  ppm,  $[CV] = 25$  ppm,  $[RhB] = 20$  ppm (Figure II.3)



**Figure II.3** Courbe d'étalonnage et spectre d'absorption (à 25 ppm) du cristal violet

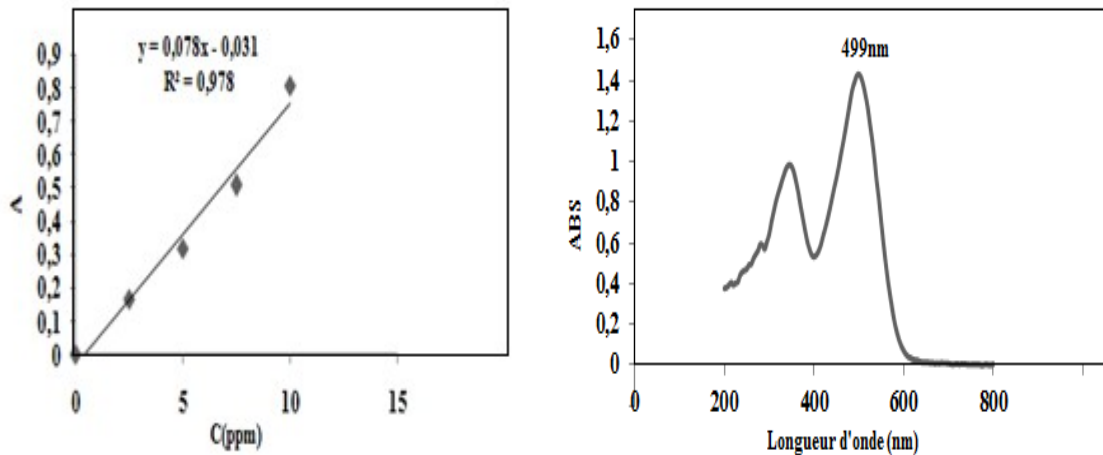


Figure II.4 Courbe d'étalonnage et spectre d'absorption (à 50 ppm) du rouge Congo

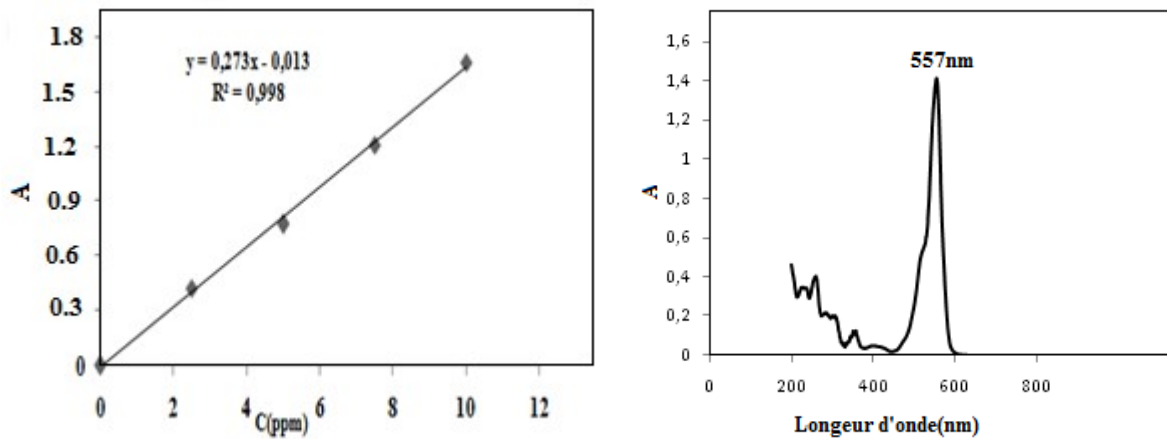
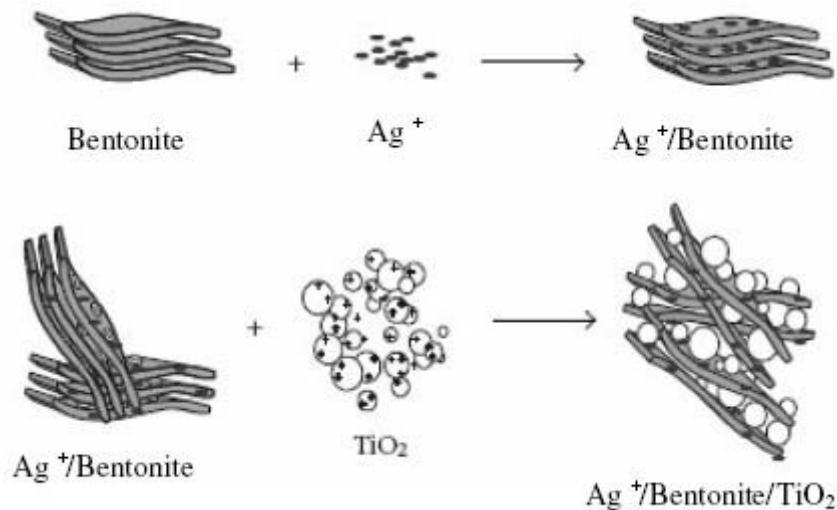


Figure II.5 Courbe d'étalonnage et spectre d'absorption (à 25 ppm) de la rhodamine B

## II.5 Protocole de préparation des matériaux

### II.5.1 Préparation bentonite-Ag/TiO<sub>2</sub>-P25

Un gramme de Na-montmorillonite a été laissé gonfler dans 100 ml d'eau distillée pendant 1 jour. Le lendemain, 1 mmol de nitrate d'Ag a été ajouté à la montmorillonite gonflée dans l'eau distillée, le volume du milieu a été porté à 500 mL par l'addition d'eau distillée, et la suspension a été laissée au repos dans un thermostat à air chaud à 35 °C pendant 2 jours. Le précipité obtenu a ensuite été lavé 3 fois dans de l'eau distillée, centrifugé et séché à 65 °C. Le composite a été préparé par broyage, pendant 30 minutes dans un mortier, un mélange de poudres constitué de 20% de métal de transition-montmorillonite 80% de P25 TiO<sub>2</sub> (Figure II.6) (Menesi J et al, 2008).



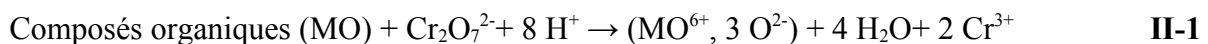
**Figure II.6** Schéma pour la préparation de Composites bentonite/Ag-TiO<sub>2</sub>-P25

### II.5.2 Préparation Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

La méthode de préparation de Ag/TiO<sub>2</sub> était similaire à celle rapportée dans la littérature (Sökmen M et al, 2008). La méthode adoptée ici correspond à une charge de 1% moles selon plusieurs études, donne les meilleures performances photocatalytiques. D'abord, 5 g de poudre de TiO<sub>2</sub>-PC500 ont été placés dans 4,6 mL d'une solution 0,1 M d'AgNO<sub>3</sub> et 5 mL d'une solution à 1% de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. La suspension a été chauffée à 400 °C pendant 6 heures (Behnajad MA et al, 2008 ; Seery MK et al, 1999).

### II.6 Demande chimique en oxygène (DCO) (Afnor, 1999)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables dissoutes. Ces dernières sont oxydées par un excès de bichromate de potassium, en milieu acide et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (catalyseur d'oxydation) et de sulfate de mercure (agent complexant les chlorures). on peut décrire la réaction d'oxydation comme suit (Equation II-1) :



Les tubes fermés hermétiquement sont ensuite mis dans un bain sec (réacteur DCO –HANNA modèle C 9800) à 150 °C pendant 2 heures. La mesure de la DCO est effectuée par un spectrophotomètre à une longueur d'onde égale à 440 nm.

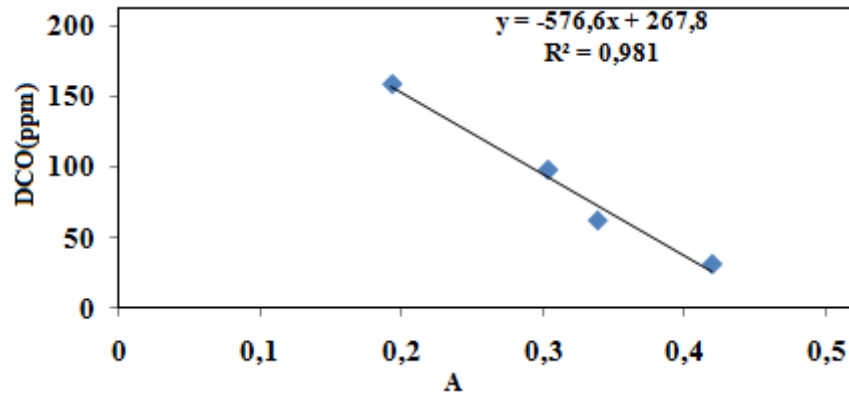


Figure II.7 Courbe d'étalonnage obtenu par mesure de la DCO

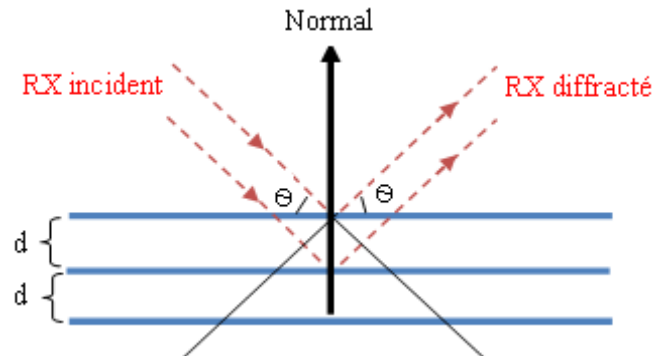
### II.7 Détermination du Point de charge nulle (PZC)

Le point de charge zéro (pzc) a été déterminé pour les trois photocatalyseurs à l'aide de la méthode l'addition de sel (Cardenas-Peña AM et al, 2012) où 0,200 g du photocatalyseur a été ajouté à 40,0 ml de  $\text{NaNO}_3$  à 0,1 mol/L dans dix béchers de 50 mL. Le pH a été ajusté à l'aide d'un pH-mètre à 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 et 10 ( $\pm 0,1$  unités de pH) avec 0,1 mol/L de  $\text{HNO}_3$  et 0,1 mol/L de  $\text{NaOH}$  selon les besoins dans chaque bécher. C'étaient agité pendant 24 h dans un agitateur rotatif pour atteindre l'équilibre. Après cette période, le pH résultant a été mesuré et le pH initial ( $\text{pH}_0$ ) par rapport à la différence entre les valeurs de pH initiale et finale ( $\Delta\text{pH}$ ) a été tracé. Le pzc a été pris comme le point où  $\Delta\text{pH} = 0$ .

### II.8 Caractérisation morphologique des catalyseurs solides

#### II.8.1 Diffraction des Rayons X

La diffraction des rayons X (XRD, abréviation de l'anglais « X-ray diffraction ») est une puissante technique sans effets destructeurs destinée à caractériser les matériaux cristallins. Elle donne des informations sur les structures, les phases, les orientations privilégiées du cristal (texture) et d'autres paramètres structurels comme la taille moyenne du grain, la cristallinité, la tension et les défauts des cristaux. Les pics de diffraction des rayons X sont produits par interférence constructive d'un faisceau monochromatique de rayons X diffusé à des angles spécifiques de chaque jeu de plans réticulaires compris dans un échantillon. Les intensités des pics sont déterminées par la distribution des atomes à l'intérieur du réseau. Par conséquent, le schéma de diffraction des rayons X est l'empreinte digitale du dispositif atomique périodique dans un matériau donné (Figure II.8).



**Figure II.8** Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).

Un diffractomètre à rayons X D8 Advance A 25 BRUKER avec un rayonnement Cu Ka ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) fonctionnant à 40 kV et 25 mA. A été utilisé les réflexions (101) de l'anatase et l'équation de Scherrer (II-2) (Khan M et al, 2013) ont été utilisées pour l'estimation de la taille moyenne des cristallites. Les analyses ont été effectuées dans les intervalles de 50 à 80° (20).

$$D = \frac{k\lambda}{B \cos\theta}$$

II-2

Avec :

B: largeur de la raie à mi- hauteur exprimée en radians,  $\lambda$ : longueur d'onde de l'anticathode

( $\text{\AA}$ ), k : constante (0,94), D: taille des cristallites ( $\text{\AA}$ ).

### II.8.2 Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage (MEB ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy) utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon.

L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la typographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

La préparation des échantillons est contraignante. Ils doivent être déshydratés puis subir un traitement pour devenir conducteur (fixation des tissus, nettoyage). L'échantillon est ensuite placé sur le porte-objet. Dans ce travail des images au microscope électronique à balayage

(MEB) ont été prises avec un Jeol JSM 6360LV dont la résolution maximale est de 50 nm et la tension maximale de 30 kV.

### II.8.3 Composition chimique FX

La spectrométrie à fluorescence X est une méthode d'analyse qui nous permet de quantifier les éléments chimiques présents dans la matière analysée. Cependant, elle ne peut pas mesurer les éléments légers, ceux de faible numéro atomique comme l'hydrogène (H) et le lithium (Li) pour ce qui est des éléments chimiques comme le béryllium (Be), le bore (B), le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O) et le fluor (F), la mesure est délicate. Cette technique demande une préparation particulière de l'échantillon, en 3 façons. Un spectromètre a été utilisé Fluorescence X, XEPOS / XEP01, Spectro Co., Allemagne.

### II.8.4 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  $\text{cm}^{-1}$  qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. D'intérêt plus particulier est à la région du moyen infrarouge (MIR) qui correspond à l'intervalle de nombres d'onde [4000 – 400  $\text{cm}^{-1}$ ]. 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. Les spectres IR ont été réalisés à l'aide d'un appareillage de type Shimadzu Company, Japan.

### II.8.5 Mesure de surface spécifique (méthode BET)

La surface spécifique d'une poudre est estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET). La surface spécifique représente la surface totale par unité

de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules. Les mesures BET de TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 ont été réalisées à l'aide d'un appareillage de type Quantachrome Instruments ©1994-2010 v11.0. Leurs surfaces spécifiques ont été évaluées à partir des isothermes d'adsorption - désorption de N<sub>2</sub>.

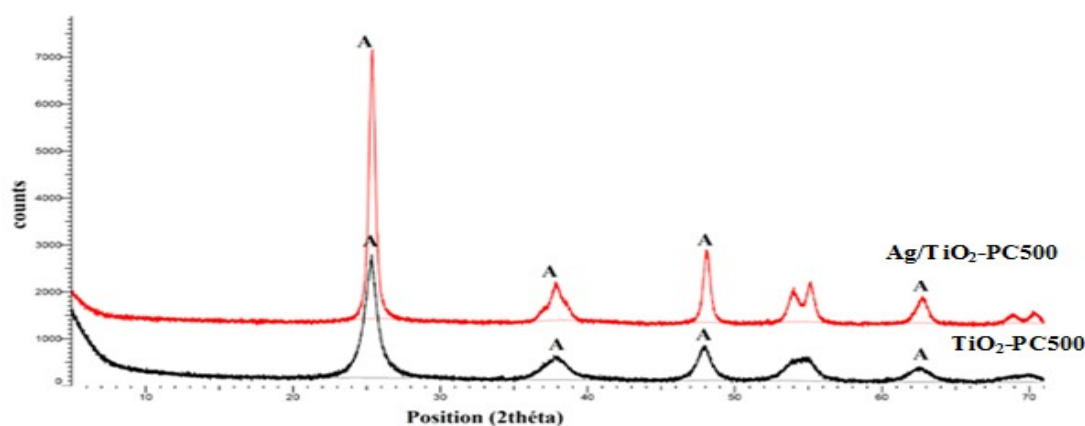
# **RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### III. Caractérisation des matériaux synthétisés

#### III.1 Caractérisation et utilisation de TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

##### III.1.1 Analyse DRX

La figure III.1 représente la superposition des diffractogrammes des échantillons TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. Les pics pertinents de la phase anatase de TiO<sub>2</sub> sont à 2θ égal à 25° (101), 37° (110), 48° (200), 54° (211) et 62° (204) (Mogal SI et al, 2014). La phase rutile n'a pas été observée dans tous les échantillons. L'absence des pics caractéristiques correspondant à Ag peut être dû à la faible proportion de métal déposé et à sa dispersion plus homogène sur la surface du TiO<sub>2</sub>-PC500 (Chen Q et al, 2011; Girginov P et al, 2012; Nainani R et al, 2012). Bien que la présence d'Ag ne semble pas altérer la structure cristalline de TiO<sub>2</sub> les pics DRX de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 présente un petit décalage par rapport au TiO<sub>2</sub>-PC500 non traité. Ceci est illustré par le décalage du pic (101) de 2θ = 25,297° dans le cas de TiO<sub>2</sub>-PC500 à 2θ = 25,363° pour Ag / TiO<sub>2</sub>-PC500 (Tableau III.1). Ce décalage décrit l'expansion du réseau par le dopage d'Ag (Khan M et al, 2015). La taille de cristallites des deux photocatalyseurs sont rapportées dans le Tableau (III.2). On peut constater une augmentation dans la taille moyenne du TiO<sub>2</sub>-PC500 de 5,94 nm à 18,85 nm pour Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (Tableau III.2). L'augmentation de la taille des particules peut s'expliquer par le fait que le rayon d'Ag (1,44 Å) est supérieur à celui de Ti<sup>4+</sup> (0,60 Å) (Sarteeep Z et al, 2016).



A= anatase

Figure III.1 Spectres DRX du TiO<sub>2</sub> PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub> PC500

**Tableau III.1** Position des pics décalés dans TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

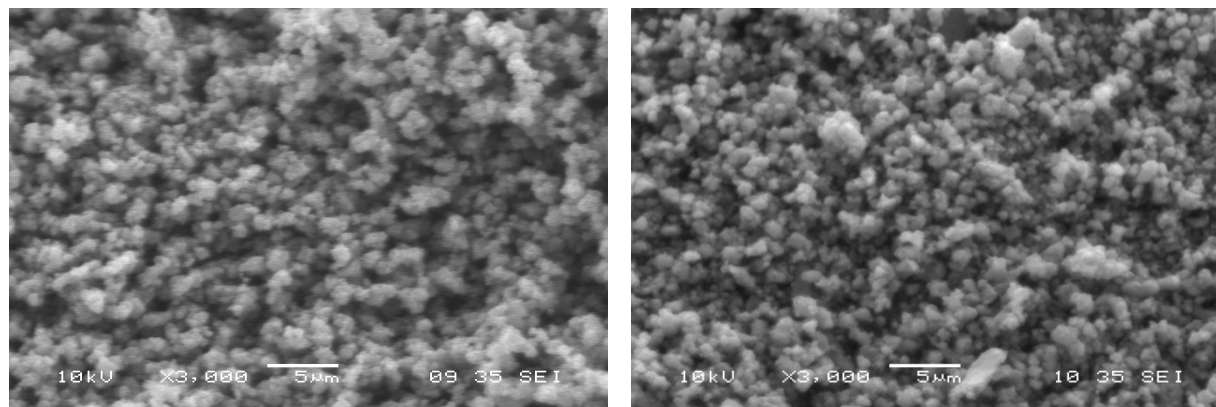
	Pos. [°2θ]	FWHM [°2θ]	Int. Breadth [°2θ]	Obs. B [°2θ]	Struct. B [°2θ]	Rel. Int. [%]	d-spacing [Å]
TiO <sub>2</sub> -PC500	25,297	0,96	1,60	1,60	1,52	100	3,51
Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	25,363	0,40	0,70	0,70	0,64	100	3,50

**Tableau III.2** Aire de surface et la taille cristallite du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

Photocatalyseurs	Chargement métallique (%massique)Ag	Aire de surface (m <sup>2</sup> /g)	Tailles cristallites (nm)
TiO <sub>2</sub> -PC500	0	287,09	5,94
Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	0,762	84,87	18,85

### III.1.2 Analyse MEB

Les micrographies MEB prises à un grossissement de 3000 fois sont indiquées sur la figure III.2 (2a et 2b). Une comparaison des micrographies montre que la forme sphérique des particules est conservée avec la présence de particules relativement agglomérats plus importants sur Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 par rapport au TiO<sub>2</sub>-PC500. Ceci est confirmé par l'augmentation de la taille des particules comme indiqué dans l'analyse DRX.



(a)

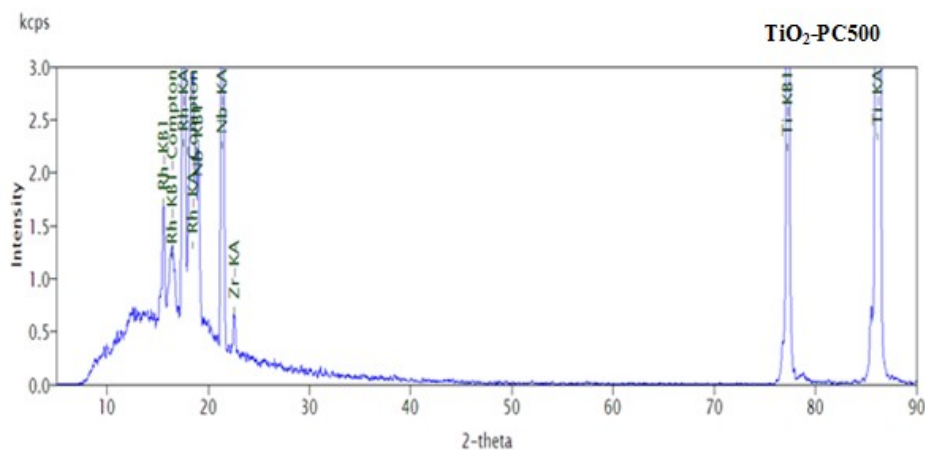
(b)

**Figure III.2** Micrographies MEB du (a) TiO<sub>2</sub>-PC500 (b) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

### III.1.3 Analyse FRX

Les compositions élémentaires de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  ont été déterminées par FRX. Les résultats des analyses FRX de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  sont reportés dans la figure III.3 et dans les tableaux III.2 ; III.3. Les résultats de l'analyse chimique  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  montrent la présence d'Ag dans le photocatalyseur synthétisé à 0,762%.

a



b

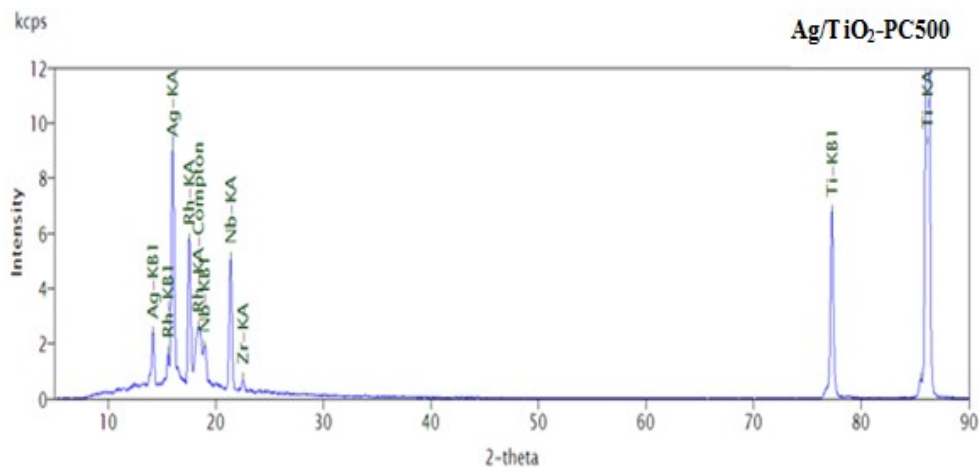


Figure III.3 Spectres FRX du (a)  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (b)  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$

**Tableau III.3** Composition chimique du TiO<sub>2</sub>-PC500

TiO <sub>2</sub> -PC500			
Element	Resultat(%massique)	Oxyde	Resultat(%massique)
Si	0,416	SiO <sub>2</sub>	0,89
P	0,0501	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,1147
S	0,172	SO <sub>3</sub>	0,429
Ca	0,037	CaO	0,0518
Ti	58,9	TiO <sub>2</sub>	98,1794
Zr	0,0137	ZrO <sub>2</sub>	0,0186
Nb	0,221	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,3164

**Tableau III.4** Composition chimique de l'Ag//TiO<sub>2</sub>-PC500

Ag//TiO <sub>2</sub> -PC500			
Element	Resultat(%massique)	Oxyde	Resultat(%massique)
Si	0,377	SiO <sub>2</sub>	0,8063
P	0,0576	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,132
S	0,173	SO <sub>3</sub>	0,4314
Ca	0,0343	CaO	0,048
Ti	58,4	TiO <sub>2</sub>	97,4782
Zr	0,0138	ZrO <sub>2</sub>	0,0187
Nb	0,186	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,2668
Ag	0,762	Ag <sub>2</sub> O	0,8185

### III.1.4 Surface spécifique (BET)

Les résultats de la surface spécifique du TiO<sub>2</sub>-PC500 et de l'Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sont présentés dans le Tableau III.2 avec leurs tailles de cristallites. La surface spécifique de TiO<sub>2</sub>-PC500 s'établit à 287,09 m<sup>2</sup>/g, en bon accord avec celui spécifié par (Liu I et al, 2009). Cependant, la surface spécifique de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 a diminué à 84,87m<sup>2</sup>/g. Cette diminution significative peut être expliquée par l'agrégation des nanoparticules comme observé dans des images MEB. Cette tendance se retrouve fréquemment lors du dopage au TiO<sub>2</sub> avec métaux tels que rapportés par (Thu TNT et al, 2016) pour le TiO<sub>2</sub> dopé avec Cu. La figure III.4 présente les isothermes d'adsorption-désorption de TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. D'après cette figure, les isothermes enregistrées ont des allures générales quasiment similaires pour les deux échantillons. Toutefois, la distribution de la taille moyenne des pores, déterminée par la méthode de BJH (Figure III.5), est autour le volume total des pores a évidemment diminué de 0,3607 cc/g à 0,3054 cc/g après le dopage correspond à une grande diminution de la surface spécifique déterminée à l'aide de l'équation de BET de 287 à 84,87 m<sup>2</sup>/g.

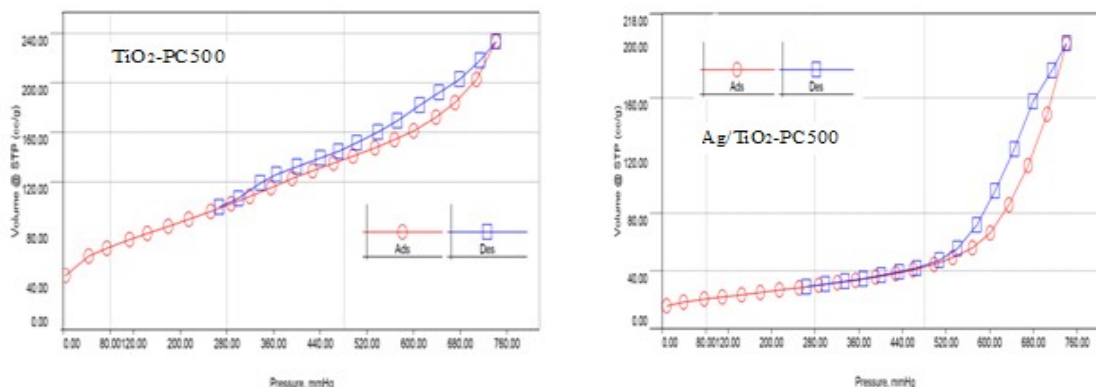


Figure III.4 Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$

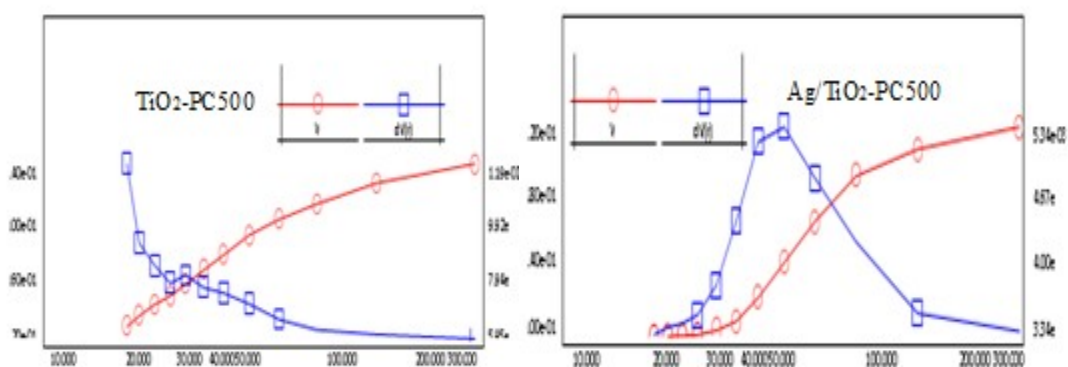
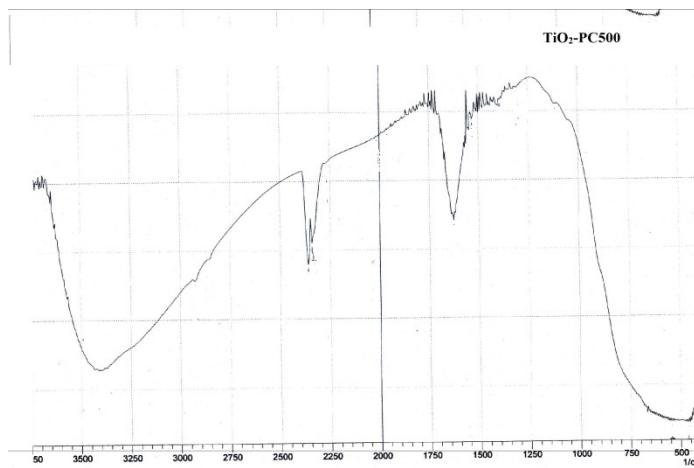


Figure III.5 Distribution des pores selon la méthode BJH de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$

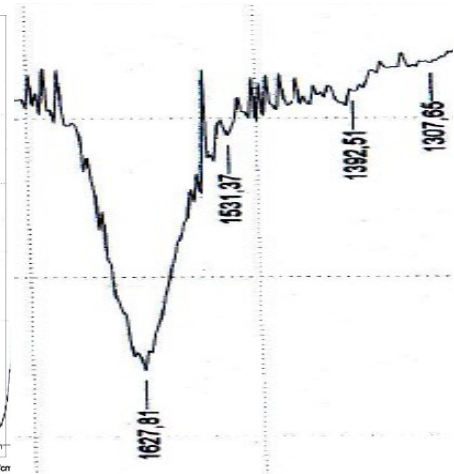
### III.1.5 Spectroscopie Infrarouge IR

La figure III.6 montre les régions pertinentes pour cette étude des spectres FT-IR de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  (a) et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  (b). La bande à  $1627\text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de flexion OH du produit chimisorbé et / ou molécules d'eau physisorbées à la surface des catalyseurs. D'un intérêt particulier pour la présente étude est la nouvelle bande à  $\sim 1385\text{ cm}^{-1}$  qui est tentativement attribuée à l'interaction entre Ag et  $\text{TiO}_2$  particules (**Garcia-Serrano J et al, 2009**). De plus, il existe des bandes à environ  $3430$ ,  $3390$  et  $3380\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.6) qui sont affectées à la vibration d'étirement Ti-OH (**Wang Y et al, 2009**) et à une bande forte comprise entre  $750$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  (Figure III.6) affecté à la vibration d'étirement de la liaison Ti-O-Ti (**Arbuj SS et al, 2010**).

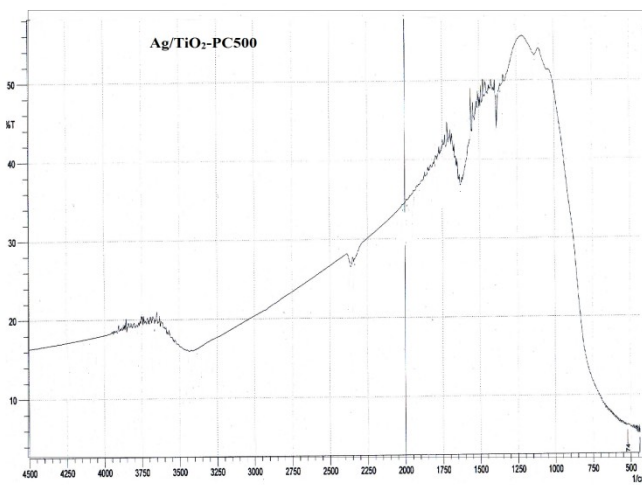
(a) TiO<sub>2</sub>-PC500



(b) TiO<sub>2</sub>-PC500



(c) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500



(c) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

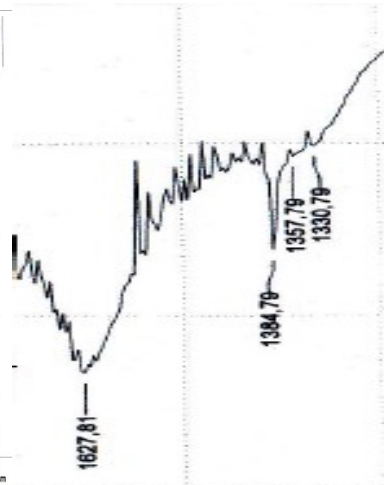


Figure III.6 Spectres IRTF du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

### III.1.6 Détermination du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)

Il est connu que les valeurs de PZC sont très sensibles aux conditions expérimentales (masse de l'échantillon, force ionique, température, etc.) (Bertus LM et al, 2011). Dans nos conditions expérimentales, la valeur de pzc pour TiO<sub>2</sub>-PC500 s'est avérée être égal à 6,2 (Figure III.7). Ceci est en bon accord avec celui rapporté par (Aguedach et al et al, 2008). La valeur PZC de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 s'est avérée égale à 7,5 (Figure III.7), indiquant un degré d'hydratation plus élevé (Bertus LM et al, 2011).

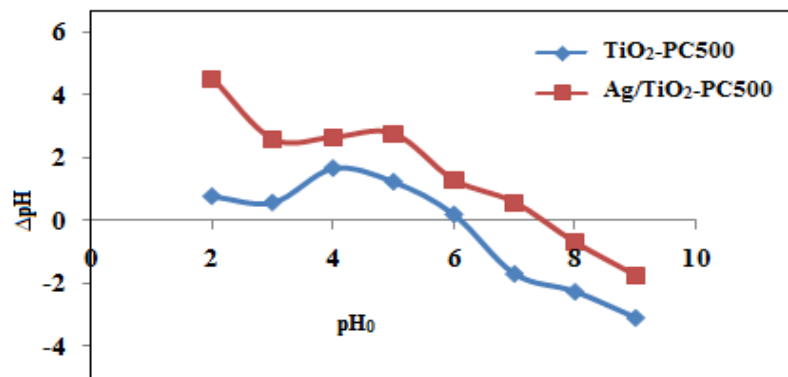


Figure III.7 Détermination du pzc du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

## III.2 Caractérisation et utilisation d'Ag-montmorillonite/TiO<sub>2</sub>

### III.2.1 Analyse DRX

Les profils de diffraction des rayons X (DRX) sur poudre du photocatalyseur préparé ont été obtenus en utilisant un diffractomètre à rayons X D8 Advance A 25 BRUKER avec un rayonnement de Cu K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060\text{\AA}$ ) fonctionnant à 40 kV et 25 mA. Les analyses ont été effectuées à des positions comprise entre 5 et 80 ( $2\theta$ ). Les résultats montrent qu'aucun changement de phase a été observé et même sur l'Ag-bentonite modifiée le photocatalyseur TiO<sub>2</sub> (Figure III.8). Le spectre DRX de Ag-bentonite/TiO<sub>2</sub>-P25 n'a montré aucune différences par rapport à celui du TiO<sub>2</sub> P-25, quoique l'intensité du pic du plan de base est moins intense que celle observée pour le TiO<sub>2</sub> P-25.

### III.2.2 Analyse MEB

Les images obtenues au microscope électronique à balayage (Figure III.9) prises à une magnification de 3000 ne montrent aucun changement notable entre la structure régulière de bentonite et la bentonite/TiO<sub>2</sub>-P25. Ceci indique une bonne dispersion des particules du TiO<sub>2</sub>-P25 sur la surface de la bentonite. Cependant dans le cas du Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 la structure irrégulière lors de l'ajout du TiO<sub>2</sub>-P25 au Ag-Bi.

### III.2.3 Détermination du point de charge zéro (pH<sub>PZC</sub>)

La valeur pzc de Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 s'est avérée égale à 7,2 (Figure III.10) a été déterminée par la même méthode précédemment décrite (section II.7) (Aguedach et al, 2008).

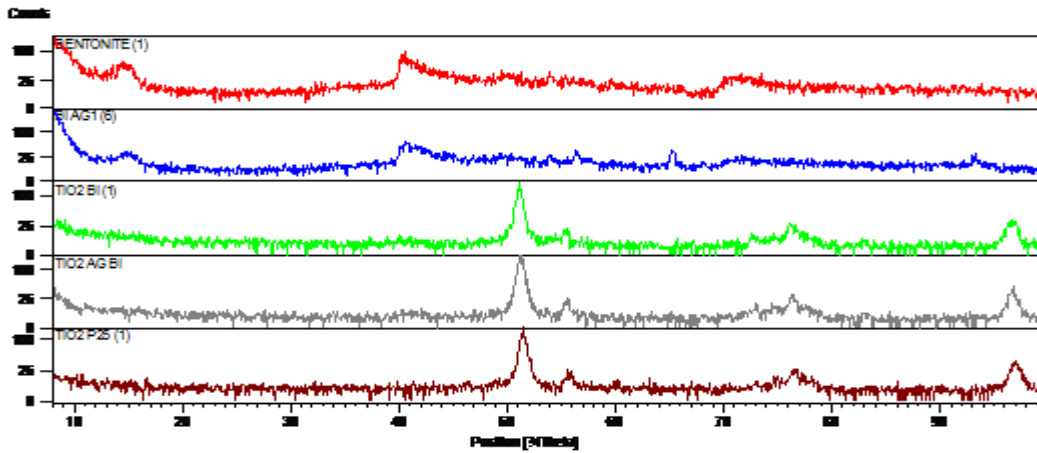


Figure III.8 Spectre DRX de Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Ag-Bi, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, bentonite

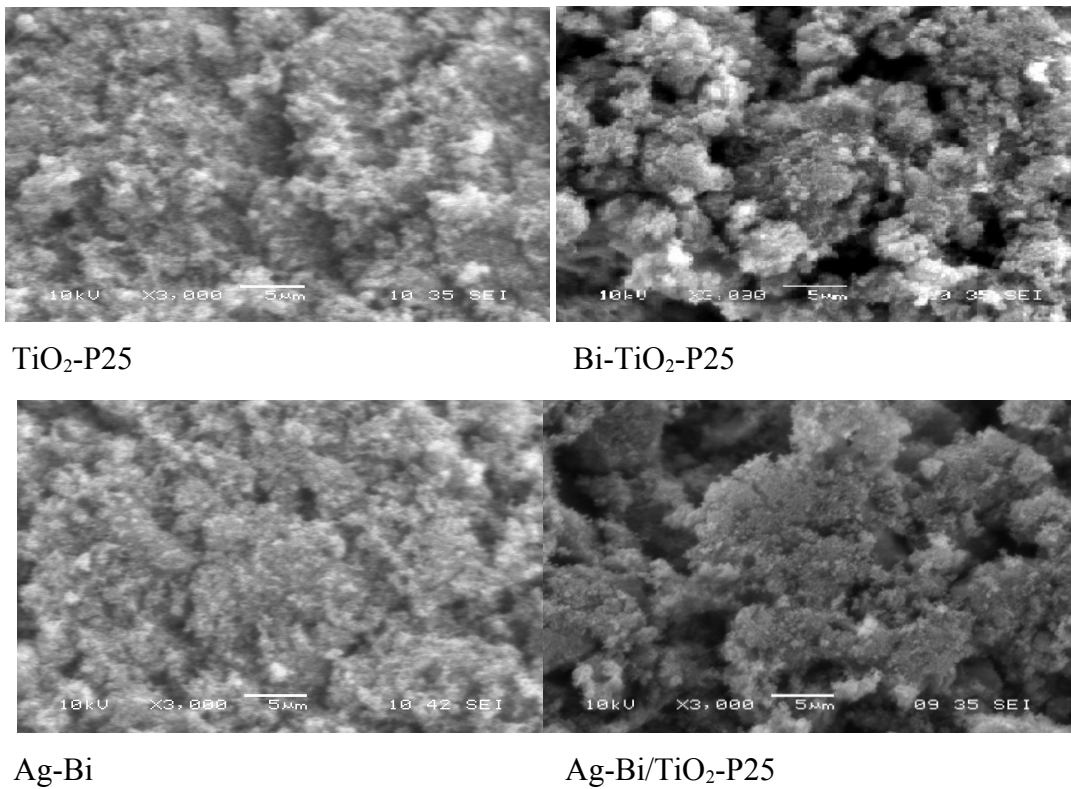


Figure III.9 Micrographies MEB de Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, bentonite, à échelle 5 μm

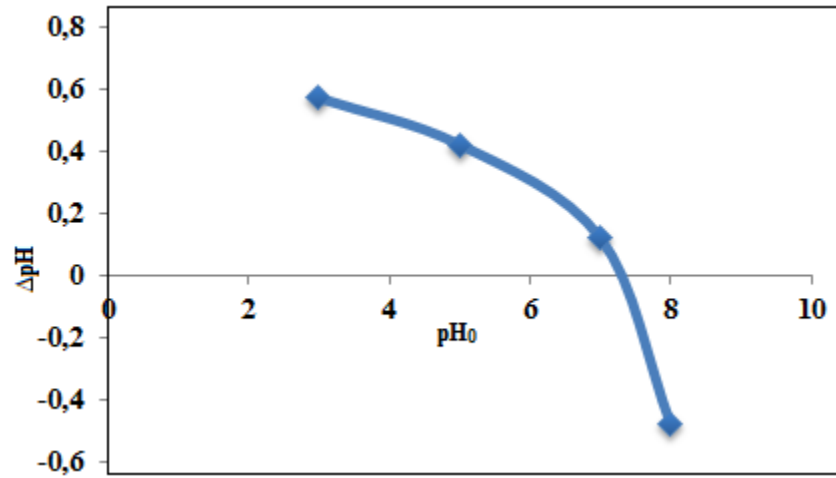


Figure III.10 Détermination du pzc de l'Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25

### **IV. Adsorption du rouge Congo et du cristal violet par le TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et adsorption du rouge Congo et rhodamine B par Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 et études thermodynamiques**

Dans cette partie, on présente les résultats relatifs à l'adsorption du rouge Congo et cristal violet sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 ainsi que l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25.

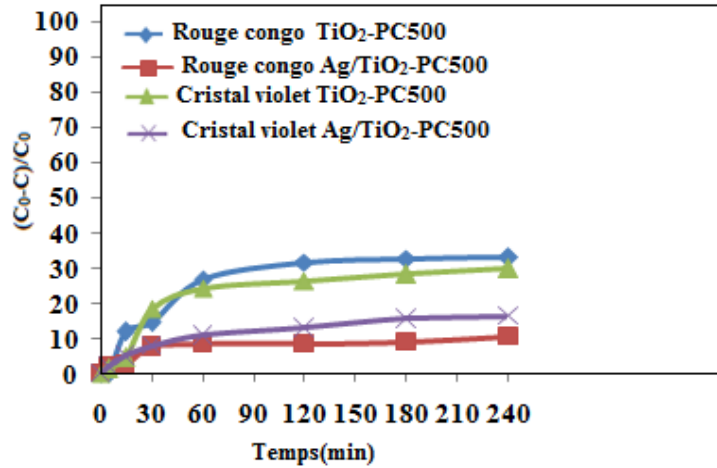
Pour ce faire, on déterminera successivement:

- 1- Le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre ou de saturation.
- 3- L'influence de paramètres tels que, la concentration initiale de chaque substrat, le pH et la température. Ceci permettra de bien situer l'efficacité de l'adsorption par rapport à ces paramètres.
- 4- La cinétique d'adsorption qui permettra de déterminer d'une part, l'ordre de la cinétique de rétention du rouge Congo et du cristal violet en présence du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et l'ordre de la cinétique de rétention du rouge Congo et rhodamine B en présence du Ag-Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 et les constantes apparentes de vitesse d'adsorption.
- 5- Les isothermes d'adsorption qui jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption. Ainsi dans notre étude, nous testerons deux modèles : modèles de Langmuir et de Freundlich.

#### **IV.1 Adsorption du rouge Congo et du cristal violet par le TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500**

##### **IV.1.1 Etude du temps de contact**

La procédure expérimentale suivie est simple et consiste à mettre en contact, séparément, 50 ppm de rouge Congo et 25 ppm de cristal violet avec 0,1g/100ml du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. L'analyse par spectrophotométrie UV/Visible, permettra de déterminer les concentrations résiduelles de chaque substrat lors des prélèvements effectués à différents temps. D'après la figure IV.1 le taux de fixation augmente avec l'augmentation du temps de contact et reste constant à un temps d'équilibre au bout du 30 min. Ceci indique que l'équilibre adsorption /désorption a été atteint au bout de 30 minutes.

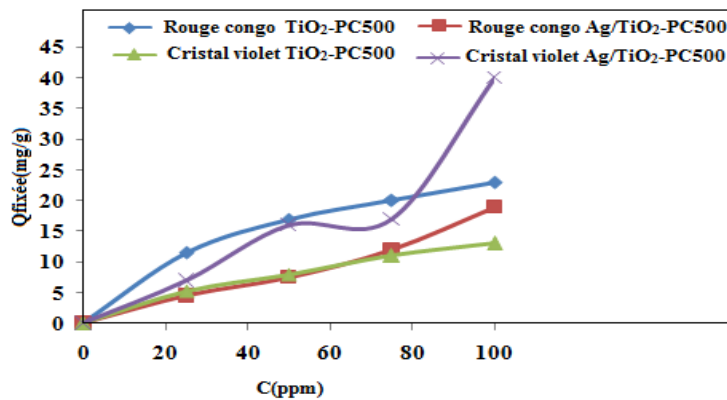


**Figure IV.1.** Influence du temps du contact sur l’adsorption du RC et CV.  
 Conditions expérimentales: [concentrations du colorant [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, dose d’adsorbant 1g, pH naturel]

#### IV.1.2 Influence de quelques paramètres sur l'adsorption

##### IV.1.2.1 Influence de la concentration initiale du RC et CV

D'après les résultats reportés dans la figure IV.2 on remarque que l'augmentation de la concentration initiale de chaque substrat, entraîne une augmentation de la quantité adsorbée pour les deux colorants. Dans ce cas, ces résultats indiquent clairement que si la concentration du rouge Congo et de cristal violet dans la solution est élevée, il y aura plus de molécules qui vont diffuser vers la surface des sites des particules du support, entraînant par conséquent une augmentation importante de la rétention.



**Figure IV.2** Influence de la concentration initiale sur l’adsorption du RC, CV.

Conditions expérimentales: [dose d’adsorbant 1g, pH naturel]

#### IV.1.2.2 Etude de l'influence de la masse d'adsorbant

Sur la figure IV.3, on représente la variation des quantités adsorbées des deux colorants en faisant varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant les concentrations des colorants constante en solution ( $[RC] = 50$  ppm,  $[CV] = 25$  ppm). Les résultats obtenus montrent que l'accroissement de la masse de l'adsorbant dans le milieu réactionnel, influe inversement sur la capacité de rétention et par conséquent sur la quantité adsorbée de chaque colorant. Autrement dit, une diminution de la masse du support entraîne une amélioration sensible du rendement de fixation que ce soit pour le  $TiO_2$ -PC500 et  $Ag/TiO_2$ -PC500. Cette variation est attribuée à une augmentation de la surface libre des grains de notre adsorbant pour les faibles rapports. En effet, si la masse du solide dans la solution est de plus en plus importante, le nombre des sites d'adsorption le sera aussi. Par conséquent, la probabilité de rencontre "molécule-site" s'accroît également. Ce qui aboutira donc à une meilleure rétention (Mounir LN et al, 2015).

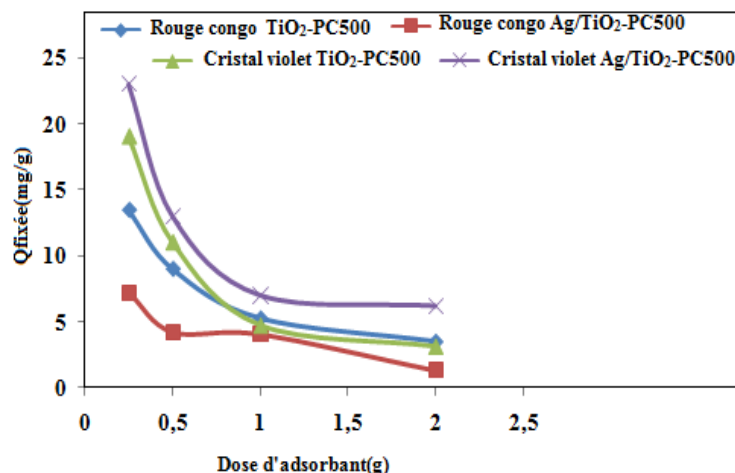


Figure IV.3 Influence de la dose d'adsorbant sur l'adsorption du RC et CV. Conditions expérimentales:  $[RC] = 50$  ppm,  $[CV] = 25$  ppm pH naturel]

#### IV.1.2.3 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. Dans notre travail, on a étudié l'efficacité d'adsorption des deux colorants (RC et CV) en variant le pH de 2 à 11 à l'aide d'une solution d'acide nitrique  $HNO_3$  (0,1N) ou de la soude  $NaOH$  (0,1N) selon le pH voulu. Sous ces conditions de pH, une concentration initiale des colorants ( $[RC] = 50$  ppm,  $[CV] = 25$  ppm) avec une masse de 1g de

l'adsorbant (TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500) a été agitée dans 100 ml de la solution colorée. Les résultats obtenus lors de ces essais, sont présentés sur la figure IV.4. Les résultats obtenus montrent que pour le rouge Congo la quantité adsorbée est maximale à un pH = 4,5 et déminuée avec l'augmentation du pH. Ceci peut être expliqué par l'état de la surface du TiO<sub>2</sub>-PC 500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et par l'état de la molécule organique laquelle est ionisable à ce pH (Barka N et al, 2010). Il est bien connu que pour des valeurs de pH plus élevées que celle du point de charge zéro (pzc), par exemple à pH = 6,25 (TiO<sub>2</sub>-PC500) et pH = 7,5 (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500), la surface devient chargée négativement pour le TiO<sub>2</sub> (Barka N et al, 2010). Toutefois, pour des valeurs de pH plus élevés, le rouge Congo avec deux groupes sulfoniques, s'ionise plus facilement et par conséquent devient un anion soluble. Dans ces conditions, celui-ci se trouve éloigné de la surface négative du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, entraînant ainsi une diminution de sa capacité de rétention. Dans le cas du cristal violet qui a une structure cationique, les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation du pH et à une valeur maximale à pH = 11 ceci expliqué par le point de charge nulle (PZC) du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. A un pH inférieur au PZC la charge de la surface du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 est positive, donc les molécules du CV, qui est un colorant cationique, seront repoussées dont la conséquence sera une faible adsorption. Par contre aux valeurs de pH supérieures à celle du PZC, la surface du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 est négative et son interaction avec les molécules du CV est forte et l'adsorption à la surface de TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 serait importante.

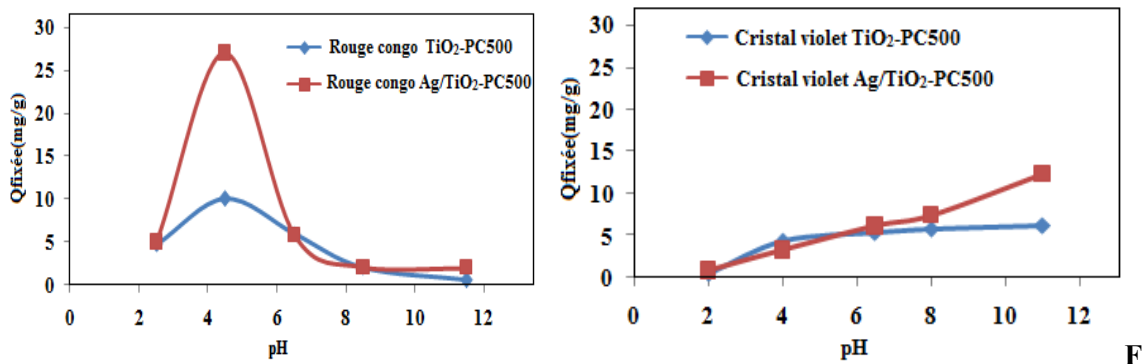


figure IV.4 Influence du pH sur l'adsorption du RC et CV. Conditions expérimentales: [[RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, dose d'adsorbant 1g]

IV.1.2.4 Influence de la température et étude thermodynamique

IV.1.2.4.1 Influence de la température

Des expériences ont été effectuées sur un intervalle de température pour des solutions des colorants ( $[RC] = 50 \text{ ppm}$  et  $[CV] = 25 \text{ ppm}$ ) avec une masse de  $0,1 \text{ g}/100\text{mL}$  de  $\text{TiO}_2\text{-PC500 Ag}/\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Les résultats obtenus et reportés dans la figure IV.5 montrent l'effet de la température sur les quantités adsorbées du rouge Congo et du cristal violet. Ces courbes indiquent que l'augmentation de la température favorise la rétention des deux colorants. Ceci peut se justifier par l'augmentation de la mobilité des molécules des colorants qui favorise leur pénétration à l'intérieur des pores de l'adsorbant (Mall ID et al, 2005).

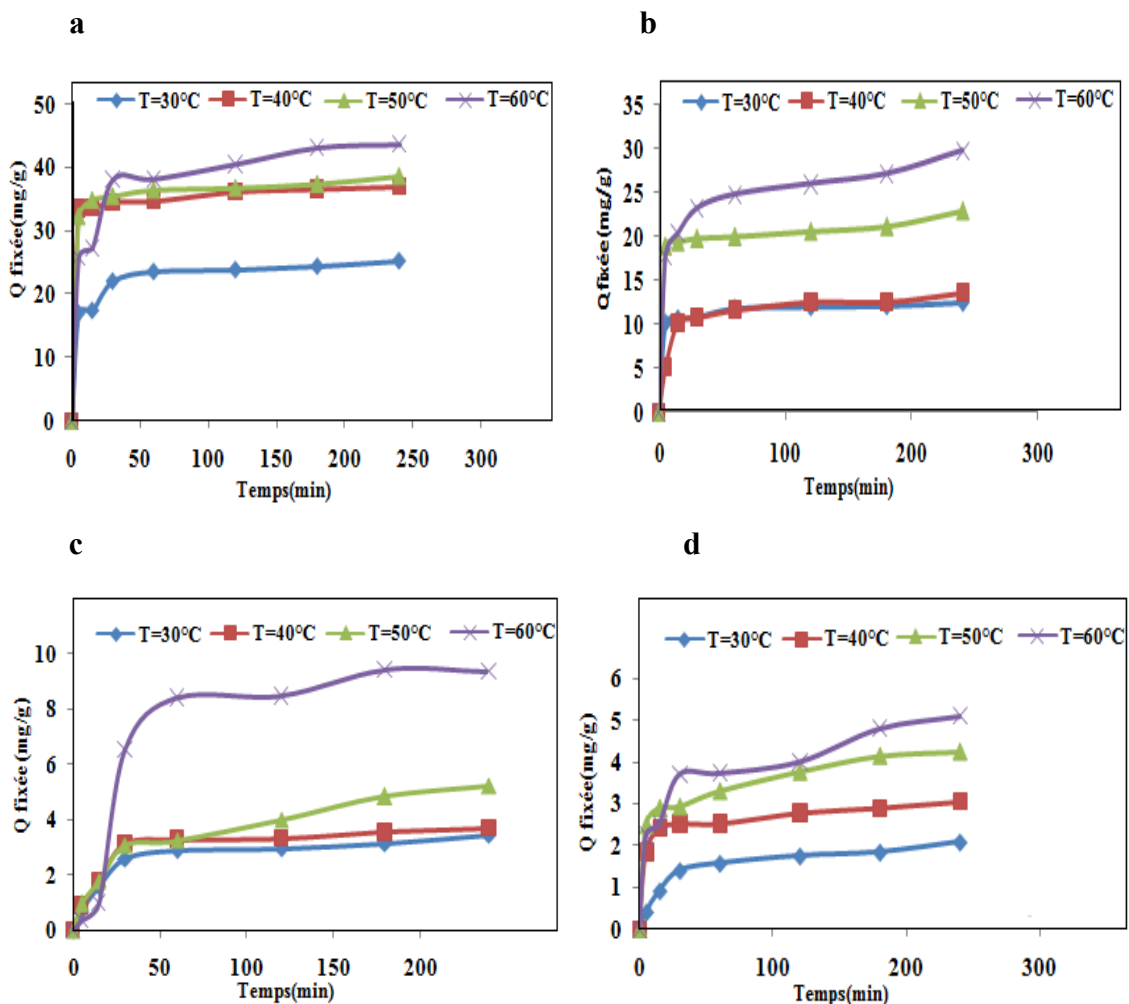


Figure IV.5 Influence de la température sur l'adsorption du rouge Congo sur (a)  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , (b)  $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et cristal violet (c)  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ , (d)  $\text{Ag}/\text{TiO}_2\text{-PC500}$ . Conditions expérimentales :  $[RC] = 50 \text{ ppm}$  ;  $[CV] = 25\text{ppm}$ ;  $m_{\text{TiO}_2} = 1 \text{ g}/\text{L}$  ; pH naturel.

#### IV.1.2.4.2 Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie libre standard  $\Delta G^\circ$ , l'enthalpie standard  $\Delta H^\circ$  et l'entropie standard  $\Delta S^\circ$  ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (BouberkaZ et al, 2005).

$$\frac{Q_e}{C_e} = e^{\left(\frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT}\right)} \rightarrow \text{Ln}K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{IV-1}$$

$K_d$  : Constante d'équilibre et définie comme :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{IV-2}$$

2

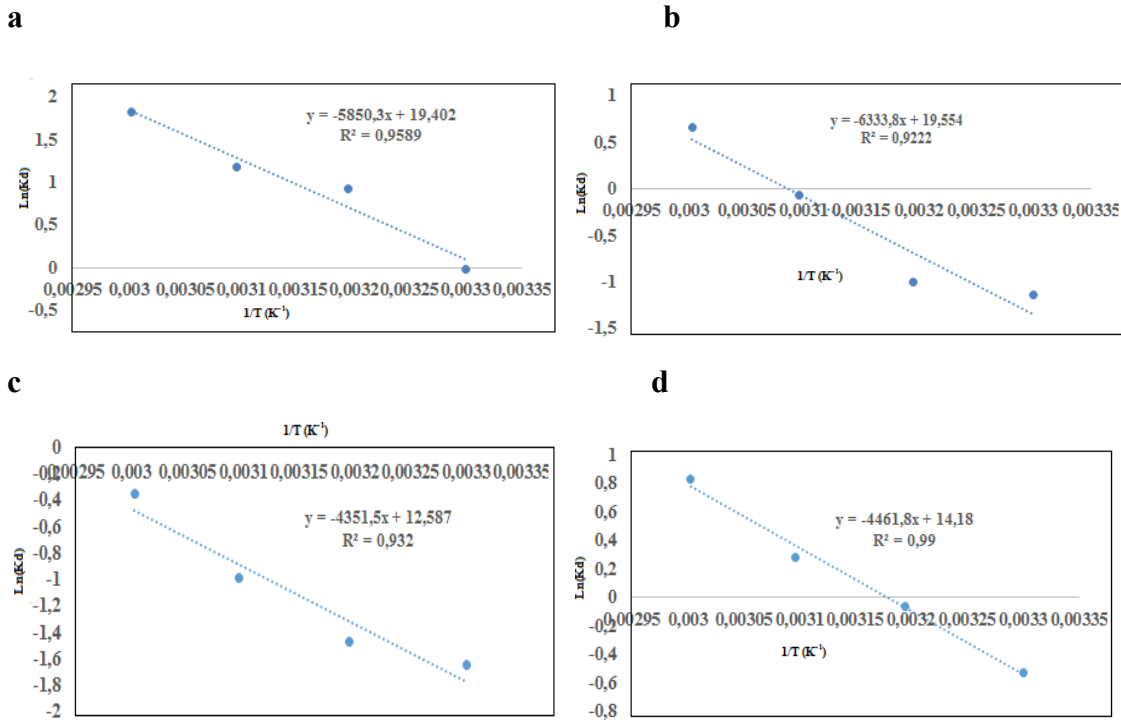
Où:

$Q_e$ : la quantité de colorant à l'état adsorbé à l'équilibre,  $C_e$ : la Concentration en état d'équilibre

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{IV-3}$$

3

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption des deux polluants (RC, CV) sont regroupés dans le tableau IV.1. Ils montrent que les réactions d'adsorption de RC et CV sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  sont endothermiques ( $\Delta H^\circ > 0$ ). Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide a été montrée par les faibles valeurs positives des variations de l'entropie  $\Delta S^\circ$  (161,42 J/mol.K et 162,68 J/mol.K) pour RC sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et pour CV sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  ( 104,72 J/mol.K, 117,97 J/mol.K). La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption ( $\Delta G^\circ$ ) avec l'augmentation de la température indique que cette dernière a un effet positif sur l'adsorption des colorants.



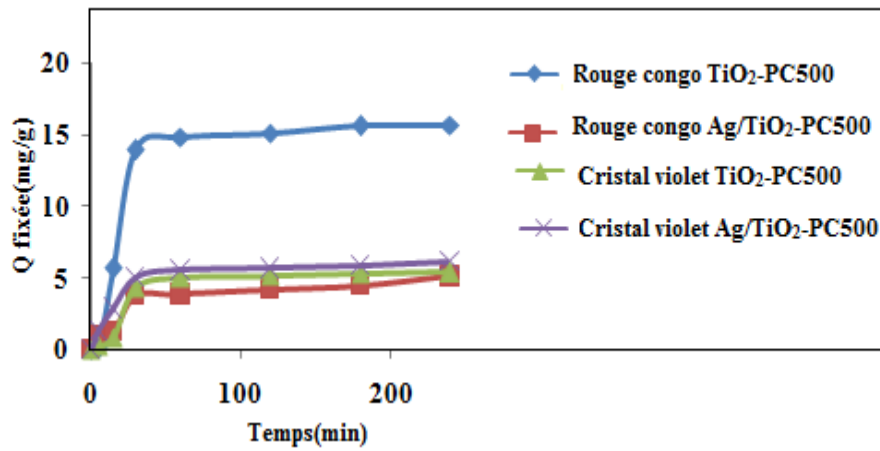
**Figure IV.6** Présentation de la régression linéaire à différentes températures pour l’adsorption du rouge Congo sur (a)  $TiO_2$ -PC500 ; (b) Ag/ $TiO_2$ -PC500 et cristal violet sur (c)  $TiO_2$ -PC500 ; (d) Ag/ $TiO_2$ -PC500

**Tableau IV.1** Paramètres thermodynamiques du processus d’adsorption de rouge Congo et cristal violet sur  $TiO_2$ -PC500 et Ag/ $TiO_2$ -PC500. Conditions expérimentales: rouge Congo à [50 ppm], cristal violet à [25 ppm], dose du  $TiO_2$ -PC500 et Ag/ $TiO_2$ -PC500 (1g) à différentes températures

		$\Delta H^\circ$ (kJ /mol)	$\Delta S^\circ$ (J/ mol.K )	$R^2$	$\Delta G^\circ$ (J/mol)			
					30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Rouge Congo	$TiO_2$ -PC500	48,67	161,42	0,958	-235,76	-1849,96	-3464,16	-5078,64
	Ag/ $TiO_2$ PC500	57,69	162,68	0,922	3405,17	1778,37	151,57	-1475,22
Cristal violet	$TiO_2$ -PC500	36,20	104,72	0,932	4474,32	3427,12	2379,92	1332,72
	Ag/ $TiO_2$ -PC500	37,12	117,97	0,990	1377,26	197,56	-982,13	-2161,83

**IV.1.3 Etude de la cinétique d’adsorption**

Les résultats de la figure IV.7 montrent que la vitesse d’adsorption pour les deux adsorbats (RC et CV) est rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact pour atteindre la saturation du support (occupation quasi-totale des sites actifs) au bout de 30 min pour les deux colorants.



**Figure IV.7** Cinétique d’adsorption du rouge Congo et de cristal violet sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. Conditions expérimentales: [[RC] = 50 ppm; [CV] = 25 ppm; m<sub>TiO<sub>2</sub></sub> = 1 g/L; pH libre]

Le processus de rétention du substrat peut être expliqué par différents modèles cinétiques tels que - L’équation de Lagergren qui décrit le transfert de masse (ou lois cinétiques du pseudo- première ordre).

$$\ln Q_e - Q_t = \ln C_e - K_1 t \tag{IV-4}$$

Avec:

Q<sub>e</sub>: Quantité d’adsorbât à l’équilibre, par gramme d’adsorbant (mg/g), t: Temps de contact (min), K<sub>1</sub>: Constantes de vitesse d’adsorption pour le premier ordre (min<sup>-1</sup>)

- L’équation ou loi du pseudo-second-ordre (qui décrit le processus de chimisorption).

$$t/q = 1/ K_2Q^2 + t /Qe$$

IV-5

avec:

$K_2$ : Constante de vitesse d'adsorption pour le pseudo-second ordre (L/mol.min),  $Q_e$  : Quantité d'adsorbât à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg/g).

- A partir des résultats présentés dans le tableau (IV.2) et les figures (IV.8) et (IV.9) on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est différente de celle calculée. Par contre, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre. Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés vu que les valeurs obtenues des coefficients de détermination  $R^2$  qui sont très proches de l'unité. Ce modèle suppose que l'étape limitant de l'adsorption est la chimisorption qui implique des échanges d'électrons à l'interface solide-liquide (Suhaj P et al, 2007; Aleksandra BN et al, 2011).

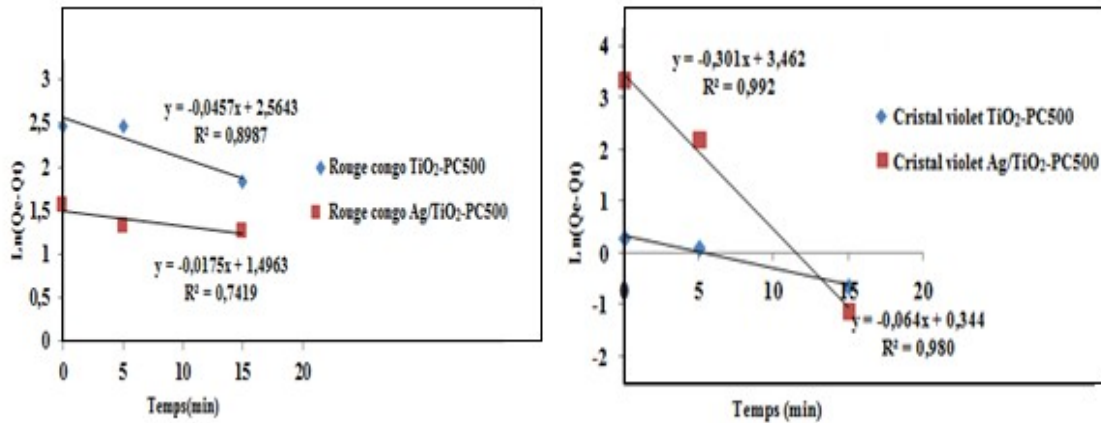
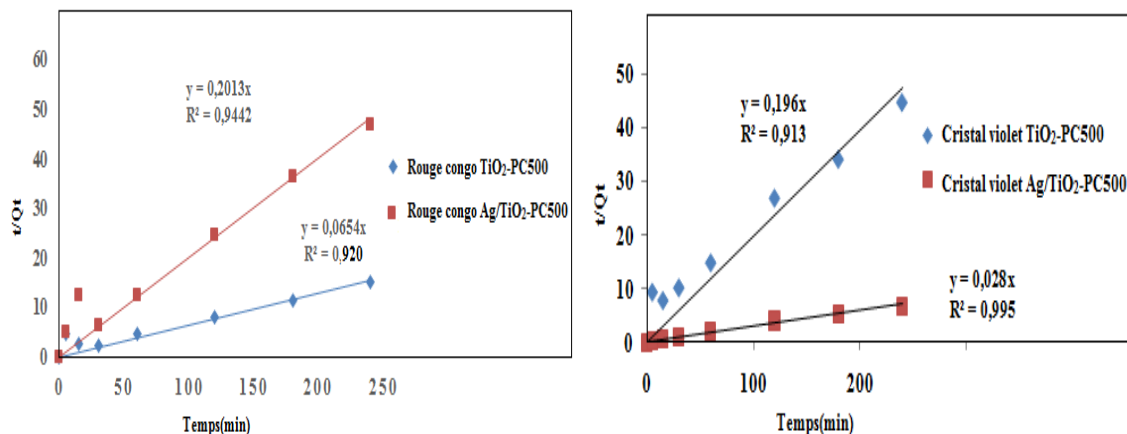


Figure IV.8 Représentation linéaire du modèle cinétique de pseudo premier ordre pour le RC et CV.



**Figure IV.9** Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le RC et CV.

**Tableau IV.2** Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre et quantités d'adsorption maximales de RC et CV sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, 1g d'adsorbant et pH naturel.

<b>Pseudo premier ordre</b>			
Photocatalyseurs	Paramètres	Rouge Congo	Cristal violet
TiO <sub>2</sub> -PC500	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	11,89	1,33
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	363,070	2,20
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,045	0,064
	R <sup>2</sup>	0,898	0,980
Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	4,74	27,50
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	31,35	2897,34
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,0175	0,301
	R <sup>2</sup>	0,741	0,992
<b>Pseudo second ordre</b>			
Photocatalyseurs	Paramètres	Rouge Congo	Cristal violet
TiO <sub>2</sub> -PC500	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	11,89	3,00
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	15,29	5,10
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,004	0,038
	R <sup>2</sup>	0,920	0,913
Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	4,74	30,50
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	4,96	35,71
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0,040	0,00078
	R <sup>2</sup>	0,944	0,995

Concernant le processus de diffusion des molécules de deux substrats dans les pores de l'adsorbant, on peut appliquer l'équation (Srivastava VC et al, 2007) :

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C_{lim} \quad \text{IV-6}$$

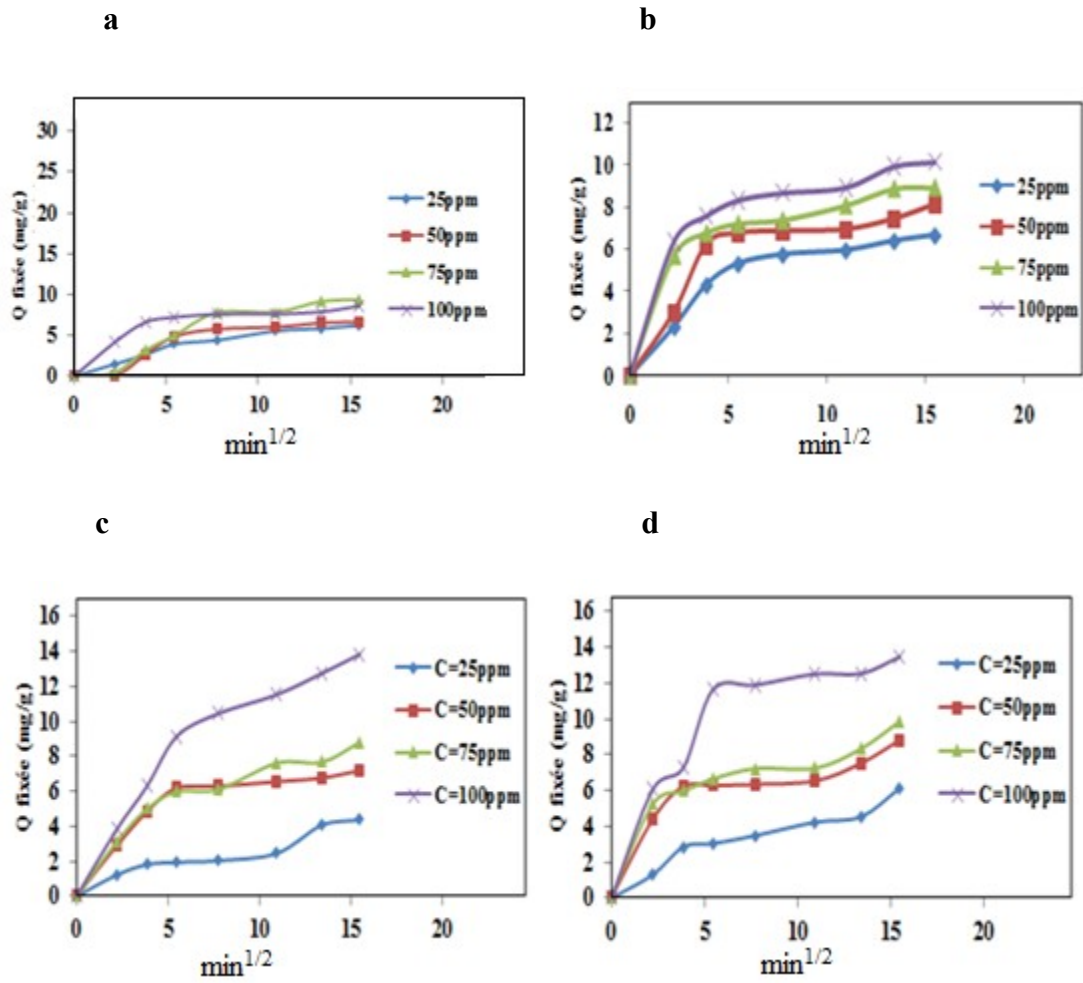
6

où:  $Q_t$  est la quantité de RC et CV adsorbée à l'instant  $t$ ,  $k_{id}$  est la constante de vitesse de diffusion intra-particule ( $\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$ ) et  $C_{lim}$  est une constante qui représente l'épaisseur ou la résistance de la couche limite.

La dépendance de  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  devrait être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est la seule étape de contrôle (Feng J et al, 2017).

Les courbes de variation de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  (du modèle diffusion intra-particulaire) à différentes concentrations du colorant (Figure IV.10) présentent des changements dans leurs évolutions au cours du processus d'adsorption, ceci correspond au mécanisme de diffusion des processus d'adsorption qui comprend généralement trois phases:

- La première qui correspond à une diffusion rapide des molécules des deux substrats (RC et CV) à travers la texture de l'adsorbant le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  (PC 500).
- La deuxième qui montre le ralentissement de la vitesse de diffusion au fur et à mesure que l'on se rapproche du remplissage des pores. La durée de cette phase varie en fonction du type et de la concentration du substrat et croît en même temps que cette dernière.
- la troisième étape est l'étape la plus lente qui représente l'étape finale d'équilibre (Noha A et al, 2017).



**Figure IV.10** Représentation graphique de l'équation de diffusion du rouge Congo dans les pores des grains du (a) TiO<sub>2</sub>-PC500 ; (b) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et cristal violet dans les pores des grains du (c) TiO<sub>2</sub>-PC500 ; (d) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500

**Tableau IV.3** Constante de diffusion intraparticulaire ( $K_{id}$ ) et valeur limite de la couche de diffusion ( $C_{lim}$ ) de RC et CV dans les pores de  $TiO_2$ -PC500 et  $Ag/TiO_2$ -PC500. Conditions expérimentales: 1g d'adsorbant et pH naturel.

RC/ $TiO_2$ -PC500			
$C_0$ (ppm)	$K_{id}$ (mg/g min <sup>1/2</sup> )	$R^2$	$C_{lim}$ (mg/g)
25	0,294	0,981	2,271
50	0,133	0,933	4,625
75	0,029	0,976	7,572
100	0,0154	0,968	7,764
RC/ $Ag/TiO_2$ -PC500			
$C_0$ (ppm)	$K_{id}$ (mg g/min)	$R^2$	$C_{lim}$ (mg/g)
25	0,114	0,907	5,370
50	0,332	0,941	7,310
75	0,085	0,955	7,344
100	1,617	0,924	8,427
CV/ $TiO_2$ -PC500			
$C_0$ (ppm)	$K_{id}$ (mg g/min)	$R^2$	$C_{lim}$ (mg/g)
25	0,067	0,975	1,365
50	0,0967	0,942	5,977
75	0,431	0,977	6,889
100	0,311	0,876	8,055
CV/ $Ag/TiO_2$ -PC500			
$C_0$ (ppm)	$K_{id}$ (mg g/min)	$R^2$	$C_{lim}$ (mg/g)
25	0,217	0,998	1,842
50	0,049	0,973	5,994
75	0,107	0,936	6,115
100	0,159	0,980	10,737

### IV.1.4 Isothermes d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption permet de déterminer la capacité d'adsorption des adsorbats (RC et CV) sur l'adsorbant ( $TiO_2$ -PC500 et  $Ag/TiO_2$ -PC500) et le type de mécanisme d'adsorption. Les relations d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat ont été décrites par les isothermes d'adsorption (isothermes de Langmuir et Freundlich).

**IV.1.4.1 Isotherme du Langmuir**

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant la forme linéaire de l'équation de Langmuir:

$$\frac{1}{Q_e} = \left( \frac{1}{K_L Q_{max}} \right) \left( \frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_{max}} \tag{IV-7}$$

où  $Q_{max}$  (mg/g) est la couverture monocouche de la particule d'adsorbant en termes de mg colorant/g d'adsorbant,  $Q_e$  (mg/g) est la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre,  $K_L$  (l/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir et  $C_e$  (mg/L) est la concentration à l'équilibre.

Dans la figure IV.11, la capacité maximale d'adsorption ( $Q_{max}$ ) était de 29,41 mg/g et 43,47 avec CR et de 11,9 mg/g et 27,02 avec CV. De plus, les valeurs plus élevées du coefficient de détermination  $R^2$  confirment l'applicabilité de l'isotherme de Langmuir aux deux photocatalyseurs.

L'isotherme de Langmuir peut être exprimée sous la forme d'une constante sans dimension nommée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , défini comme suit:

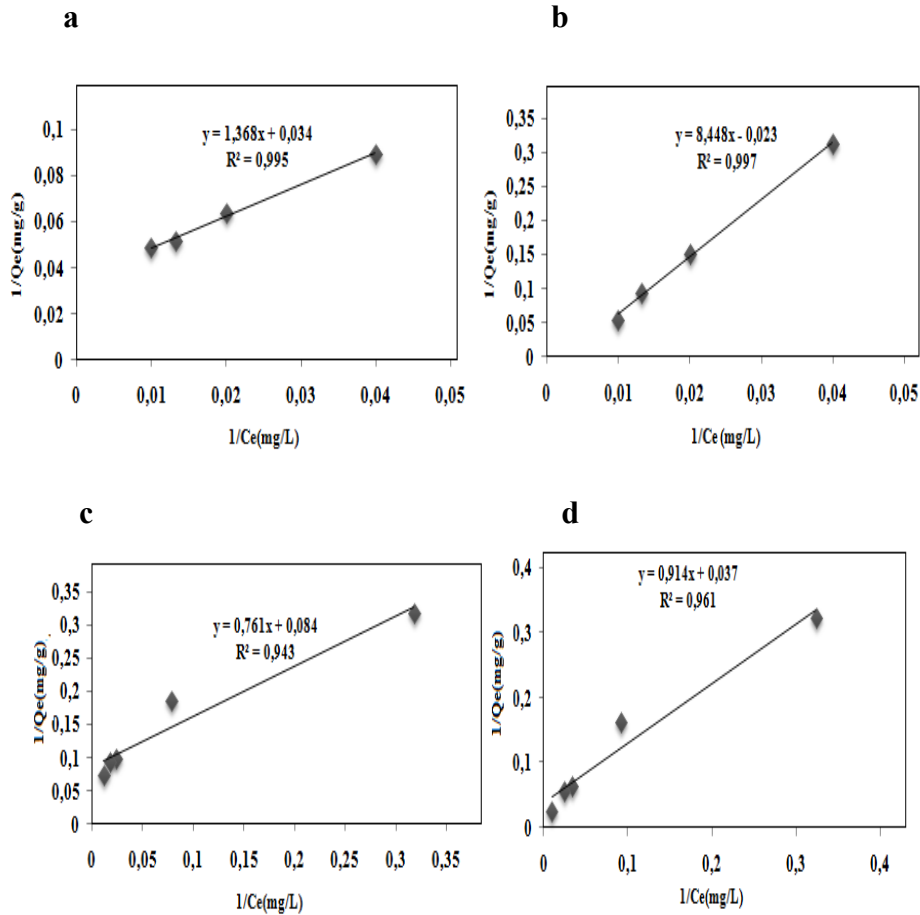
$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \tag{IV-8}$$

Le type d'isotherme est irréversible pour ( $R_L = 0$ ), favorable pour ( $0 < R_L < 1$ ), linéaire pour ( $R_L = 1$ ) ou défavorable ( $R_L > 1$ ). (Fayoud N et al, 2015). Le tableau VI.4 montre les valeurs calculées de  $R_L$ . Celles ci se trouvent dans la plage de 0 à 1 avec  $TiO_2$ -PC500 et  $Ag/TiO_2$ -PC500 avec CR et CV suggérant une adsorption favorable.

**Tableau IV.4** Paramètres d'isothermes de Langmuir pour l'adsorption du rouge Congo et du cristal violet sur  $TiO_2$ -PC500 et  $Ag/TiO_2$ -PC500

		$Q_{max}$ (mg/g)	$K_{ads}$ (l/mg)	$R^2$	$R_L$
Rouge Congo	$TiO_2$ -PC500	29,41	0,024	0,995	0,37
	$Ag-TiO_2$ -PC500	43,47	0,0027	0,997	0,46

Cristal violet	TiO <sub>2</sub> -PC500	11,90	0,11	0,943	0,26
	Ag-TiO <sub>2</sub> -PC500	27,02	0,04	0,961	0,5



**Figure IV.11** Modélisation des isothermes d’adsorption par l’équation de Langmuir (a) RC/TiO<sub>2</sub>-PC500, (b) RC/Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et (c) CV/TiO<sub>2</sub>-PC500, (d) CV/Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, pH naturel,  $m_{\text{adsorbant}} = 1\text{g}$

#### IV.1.4.2 Isotherme de Freundlich

Dans la figure IV.12, les valeurs de  $K_f$ ,  $n$  et  $R^2$  ont été trouvées avec RC égales respectivement à 2,63; 2,2; 0,988 avec le TiO<sub>2</sub>-PC500 et 0,057; 0,81; 0,982 avec Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. Pour le CV elles sont égales à 1,88; 2,2; 0,994 avec le TiO<sub>2</sub>-PC500 et 1,24;

1,36; 0,989 avec Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (Tableau IV.5). La valeur de  $1/n > 1$  indique une adsorption favorable (Wael IM et al, 2015). La valeur de  $1/n$  est appelée facteur d'hétérogénéité et est compris entre 0 et 1. Pour des surfaces plus hétérogènes, la valeur  $1/n$  est proche de 0. La valeur du coefficient de détermination ( $R^2$ ) indique que le modèle de Freundlich est mieux adapté que le modèle de Langmuir avec le cristal violet alors que le modèle de Langmuir est le meilleur modèle avec le rouge Congo.

$$Q_e = K_F \cdot C^n \tag{IV-9}$$

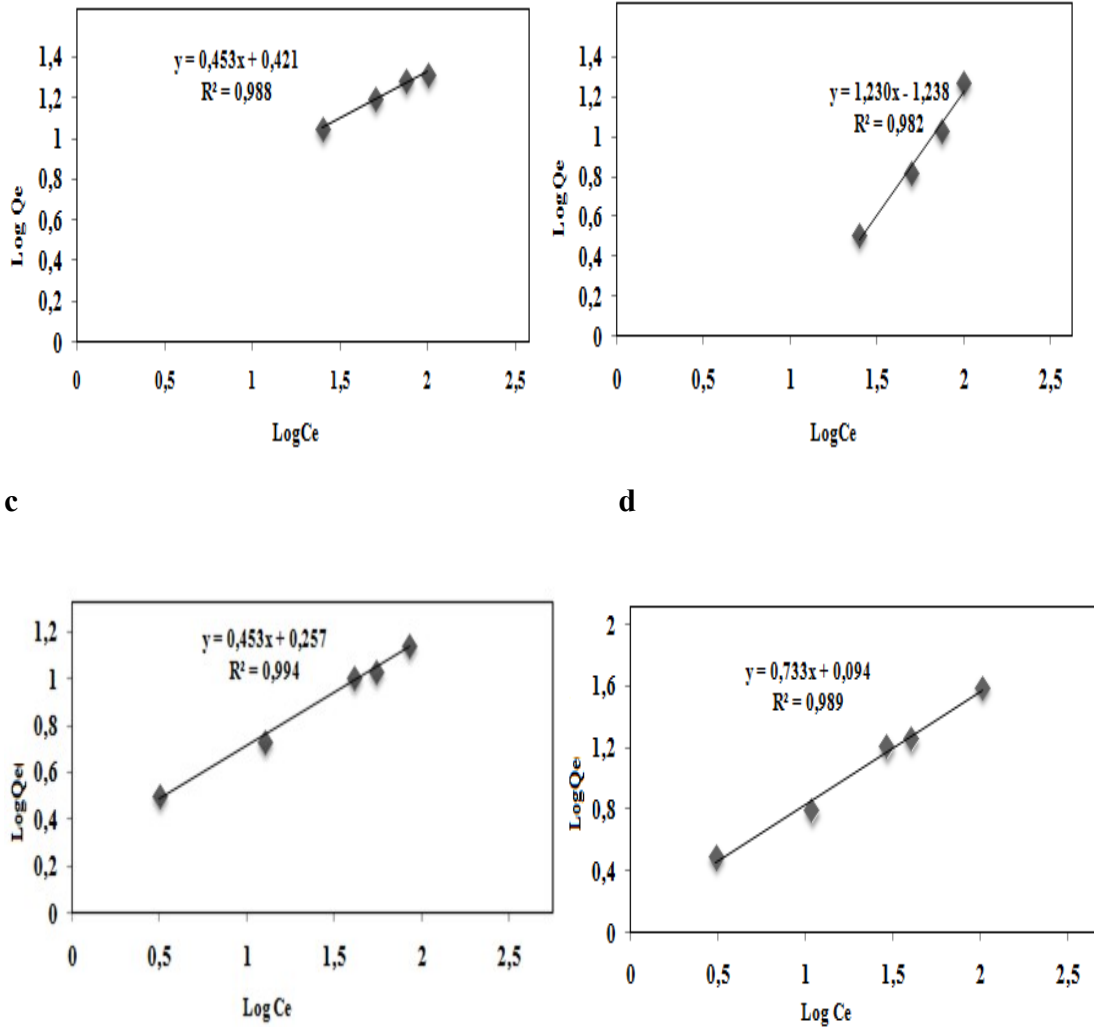
$K_F$  (mg/g (mg/L)<sup>-1/n</sup>) et n sont les constants d'adsorption de Freundlich.

**Tableau IV.5** Paramètres d'isothermes de Freundlich pour l'adsorption du rouge Congo et du cristal violet sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag-TiO<sub>2</sub>-PC500

		$K_f$	$R^2$	N
Rouge Congo	TiO <sub>2</sub> -PC500	2,63	0,988	2,2
	Ag-TiO <sub>2</sub>	0,057	0,982	0,81
Cristal violet	TiO <sub>2</sub> -PC500	1,8	0,994	2,2
	Ag-TiO <sub>2</sub>	1,24	0,989	1,36

**a**

**b**



**Figure IV.12** Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich linéaire (a) RC/TiO<sub>2</sub>-PC500, (b) RC/Ag / TiO<sub>2</sub>-PC500 et (c) CV/TiO<sub>2</sub>-PC500, (d) CV/ Ag / TiO<sub>2</sub>-PC500. pH naturel, m<sub>adsorbant</sub> = 1g

#### IV.2 Adsorption du rouge Congo et rhodamine B par Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25

L'adsorption à la surface du photocatalyseur est une étape initiale et primordiale à la réaction photocatalytique. Dans le but de mettre en évidence les conditions optimales de la dégradation des colorants, d'abord on a commencé par l'étude de leur adsorption sur le Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25.

IV.2.1 Effet du temps de contact

L'effet du temps de contact sur l'élimination des colorants rouge Congo et rhodamine B a été étudié à des conditions optimales de concentrations de colorants de 50 ppm, 25 ppm et la dose d'adsorbants (1g/L) respectivement de 5 à 240 min. Les résultats présentés dans la figure IV.13 montrent que l'adsorption est rapide et uniforme et le taux de disparition augmente rapidement avec le temps. Le maximum de disparition des colorants (RC, RhB) est obtenu à partir de 30 minutes de contact. Au-delà de cette durée, le rendement reste constant. Bien que le comportement des adsorbants sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 étaient les mêmes, il a été trouvé que dans des conditions identiques le Ag/Bi-TiO<sub>2</sub>-P25 présentait une capacité d'adsorption plus élevée pour les deux colorants. Le taux de RhB et RC adsorbés sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 était initialement rapide et ensuite a ralenti jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint. Ce pourrait être dû au nombre de sites de surface vacants disponibles pour l'adsorption pendant la phase initiale du traitement puis au bout d'un certain temps, les sites vacants deviennent de moins en moins disponibles (Dhahir SA et al, 2007; Deepak P et al, 2016)

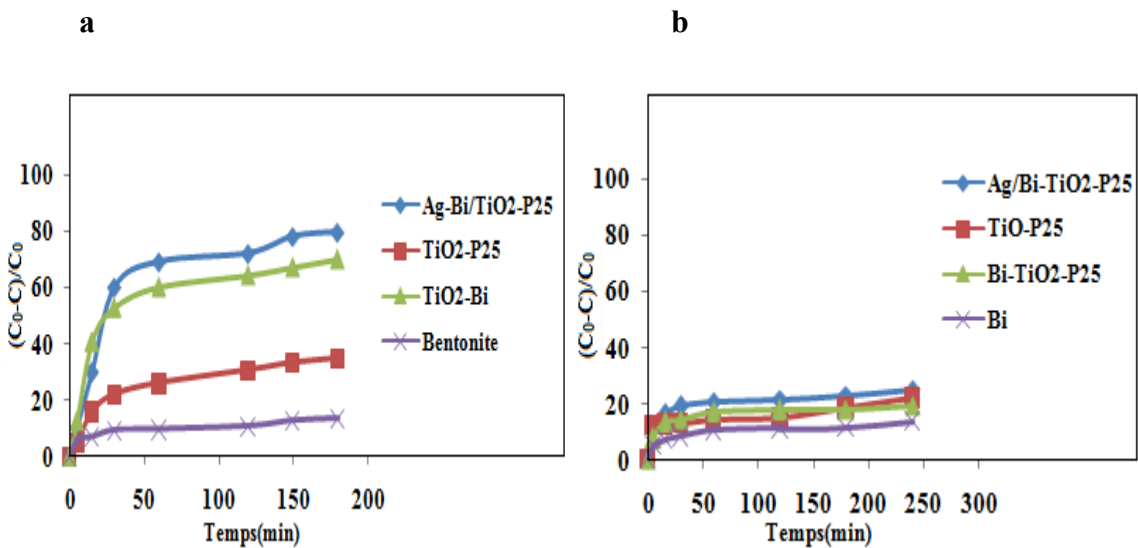


Figure IV.13 Effet de temps du contact sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, m = 1g, pH naturel

IV.2.2 Effet de la masse d'adsorbant

La recherche de la masse nécessaire et suffisante et économique d'un matériau pour adsorber un polluant donné, est une étape primordiale à toute étude sur l'adsorption. C'est la raison pour laquelle on a entamé cette étape sur les deux colorants (RC et RhB) sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25. La figure IV.14 (a et b), montre une que la capacité d'adsorption des colorants (RC et RhB) diminue avec l'augmentation de la masse des adsorbants. La diminution de capacité d'adsorption du RC et du RhB en fonction de la masse des adsorbants dans le milieu réactionnel pourrait être due à l'augmentation de la disponibilité des sites actifs en surface résultant de l'augmentation de la dose et conglomérat de l'adsorbant (Iqbal SA et al, 2013). Par conséquent, la probabilité de rencontre "molécule-site" s'accroît également. Ce qui aboutira donc à une meilleure rétention (Mounir LN et al, 2015). Pour ces deux colorants (RC, RhB), la masse optimale est 1g/L.

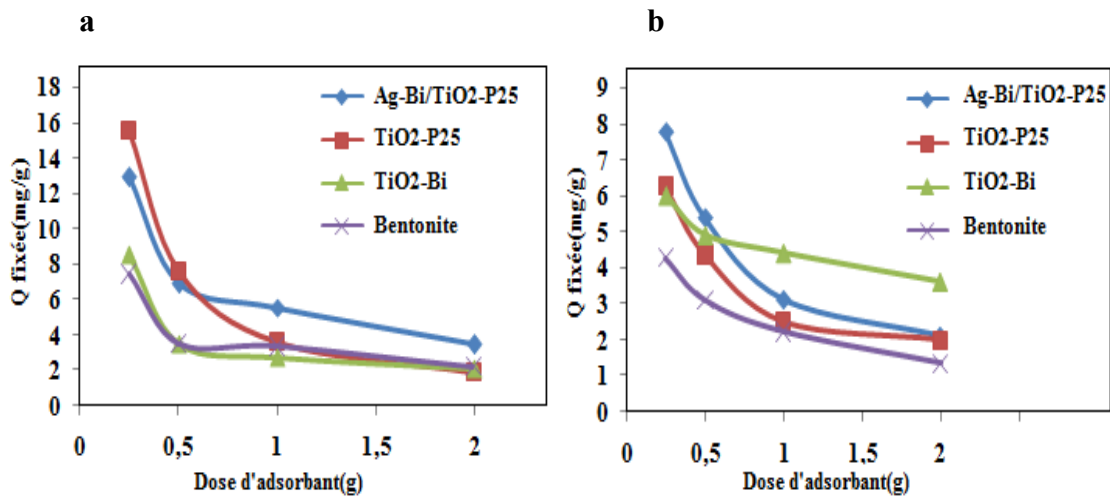


Figure IV.14 Effet de la dose d'adsorbants sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B. Conditions expérimentales avec [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, pH naturel

### IV.2.3 Effet de la concentration

L'effet de la concentration initiale des colorants a été étudié dans la gamme de 25 à 100 ppm. L'augmentation de la concentration initiale en colorant a entraîné une augmentation de la capacité d'adsorption pour les colorants RhB et RC que ce soit avec Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25. Cela peut être dû à la surface adsorbant étant entièrement recouverte de molécules de colorant adsorbées et aussi résultat du nombre limité de sites actifs disponibles à adsorber au solution de colorant hautement concentrée (Eshraq AA et al, 2012).

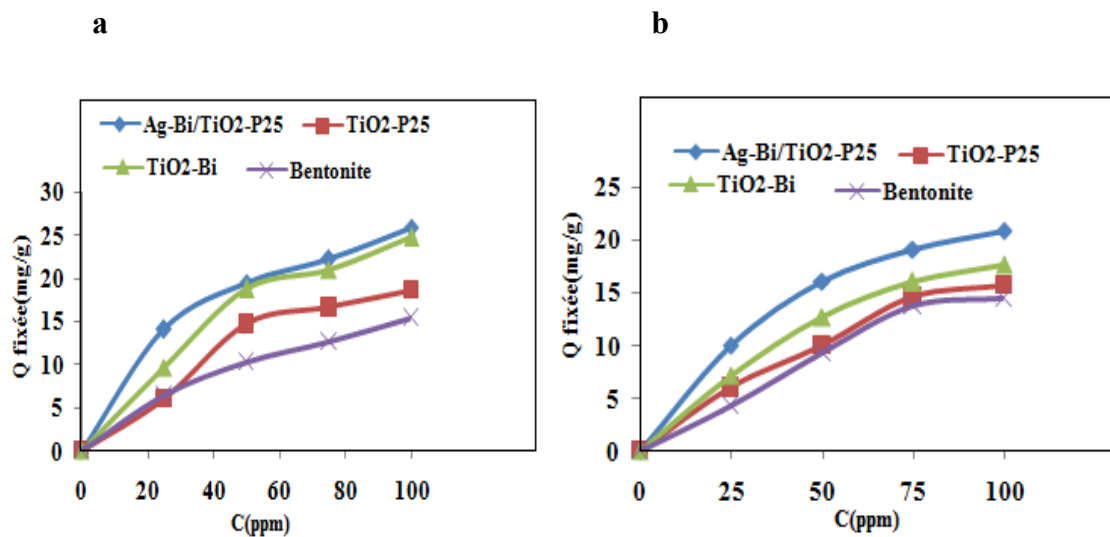
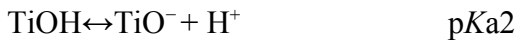
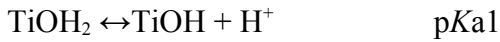


Figure IV.15 Effet de la concentration initiale sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B. Conditions expérimentales,  $m_{\text{adsorbant}} = 1\text{g}$ , pH naturel

### IV.2.4 Effet du pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption, du fait qu'il peut influencer à la fois la structure d'adsorbant et d'adsorbât ainsi que le mécanisme d'adsorption. L'influence du pH sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B a été étudiée dans l'intervalle de pH 1,5 à 11 avec une concentration 25 et 50 ppm respectivement et avec une dose d'adsorbants 1g, à l'aide d'une solution HNO<sub>3</sub> à 1N et NaOH à 1N. La figure IV.16, montre effectivement qu'à pH acide mais inférieur à 4 l'adsorption du RC sur Ag-Bi-TiO<sub>2</sub>/P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 est à son maximum alors que le RhB est adsorbé au maximum à pH 5 et reste presque constant jusqu'à la limite de l'étude à pH

11. Pour le  $TiO_2$ , les groupes hydroxyle subissent les effets suivants: les deux équilibres acide-base: es groupes hydroxyles subissent les effets suivants:



Degussa P-25,  $pKa_1 = 4,5$  et  $pKa_2 = 8,0$ , ce qui donne un pH de charge nulle égale à  $pHpzc = 6,25$ . Généralement, pour les substrats chargés, une dépendance significative de l'efficacité de l'adsorption sur la valeur de pH a eu été observée, puisque la charge de surface globale et donc les propriétés adsorbantes des particules de  $TiO_2$  dépendent fortement sur le pH de la solution (Zhenshi SA et al, 2002).

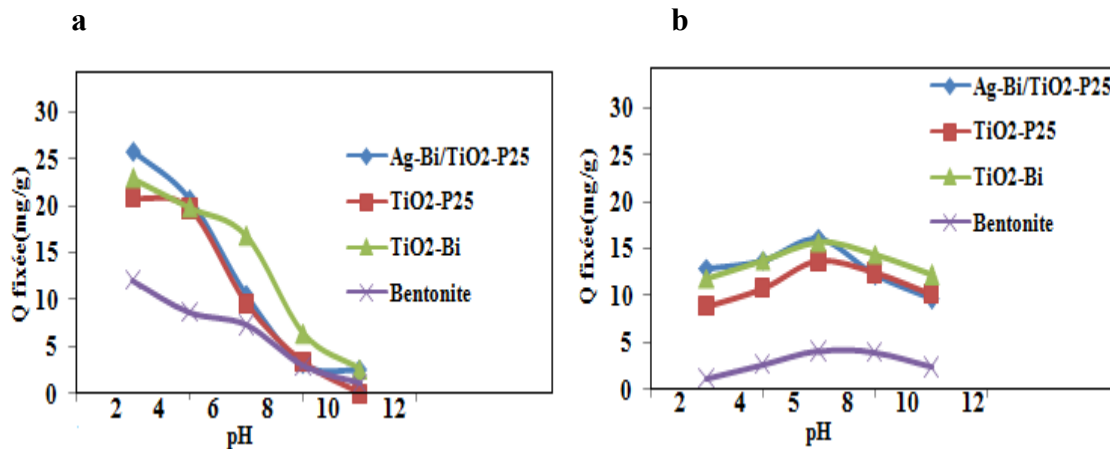


Figure IV.16 Effet de pH sur l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B, (a) rouge Congo, (b) rhodamine B. Conditions expérimentales:  $[RC] = 50$  ppm,  $[RhB] = 25$  ppm,  $m_{adsorbant} = 1$  g

## IV.2.5 Influence de la température et l'évaluation des fonctions thermodynamiques

### IV.2.5.1 Influence de la température

Des expériences ont été effectuées pour des valeurs de température égales à 30 °C, 40 °C, 50°C et 60° C. Une augmentation de ce paramètre, a conduit à une amélioration sensible du taux d'adsorption où elle a atteint une valeur de 93,9%, 89,90% avec rouge Congo et rhodamine B adsorbé sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 à 60 °C (Figure IV.17). Ce résultat pourrait être attribué à une augmentation de l'activité de surface, facilitant ainsi la fixation de la

molécule des colorants (RC et RhB) via une liaison chimique (SenthilKumaar S et al, 2010).

a. Rhodamine B

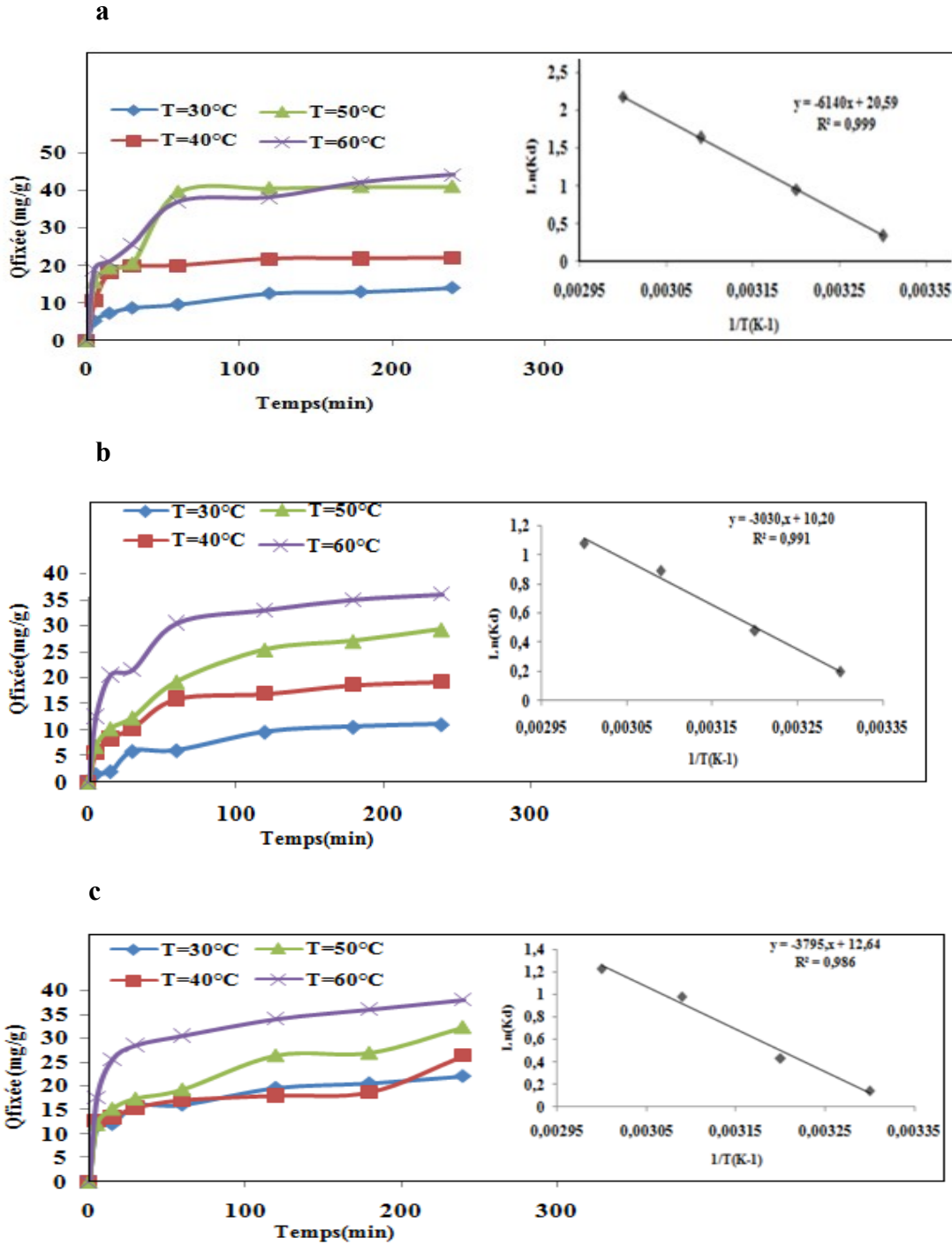


Figure IV.17 Influence de la température sur l'adsorption de la rhodamine B, (a) Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, (b) Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, (c) Bi. Conditions expérimentales: [RhB] = 25 ppm, m<sub>adsorbant</sub> = 1g, pH<sub>naturel</sub>

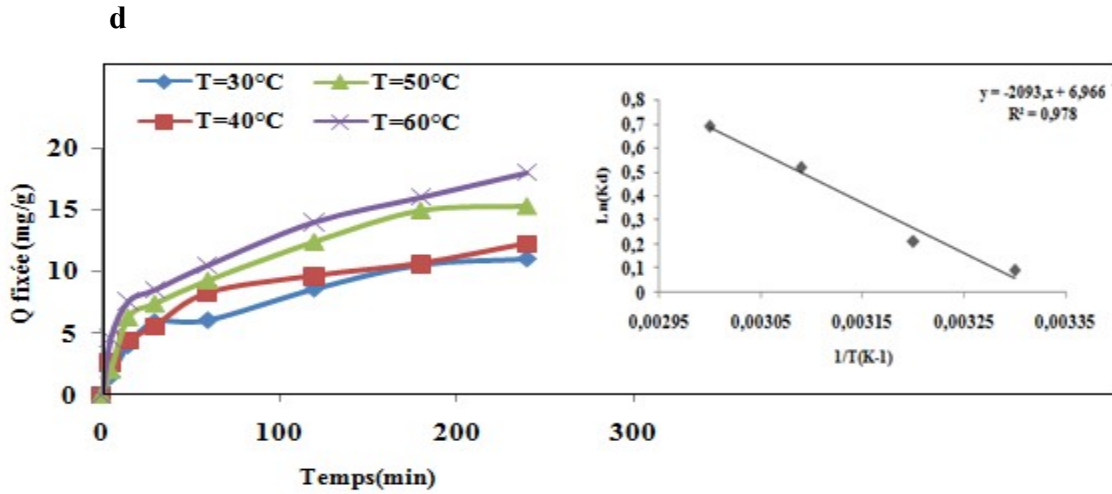


Figure IV.17 (suite) Influence de la température sur l'adsorption de la rhodamine B, (d)  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ . Conditions expérimentales:  $[\text{RhB}] = 25 \text{ ppm}$ ,  $m_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}}$

b. Rouge Congo

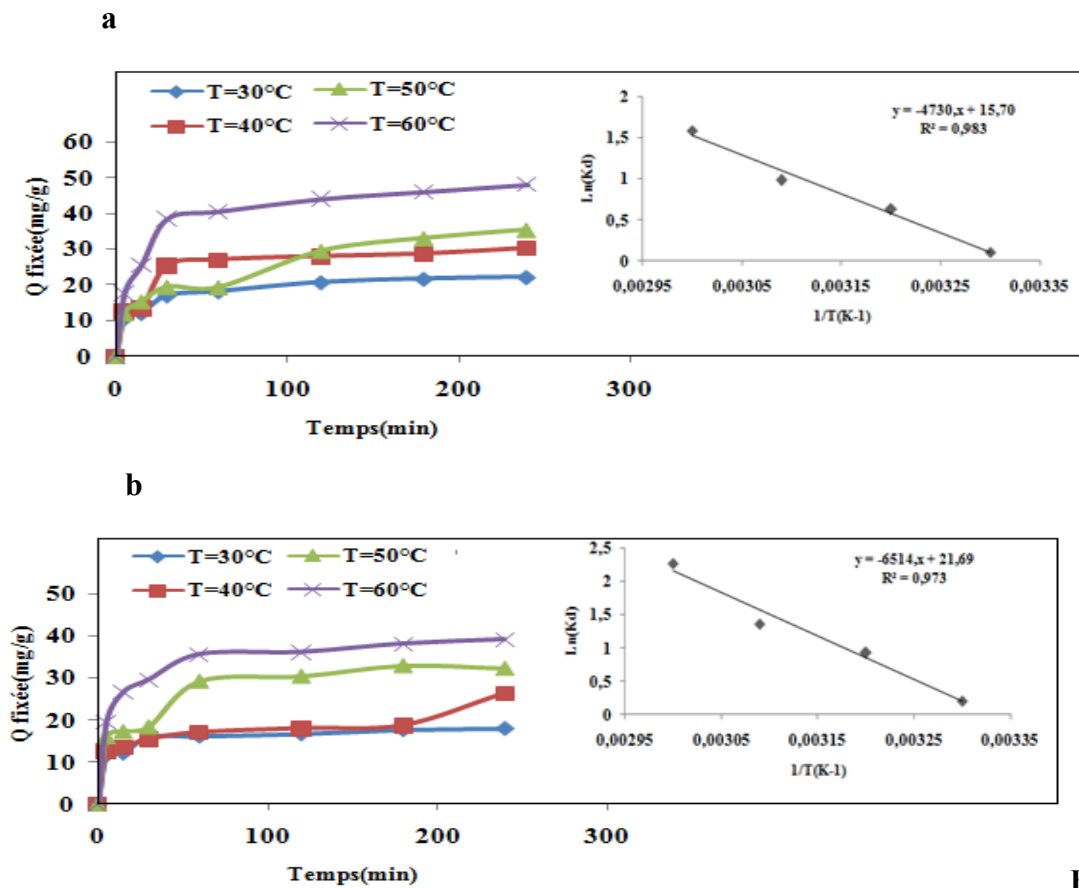
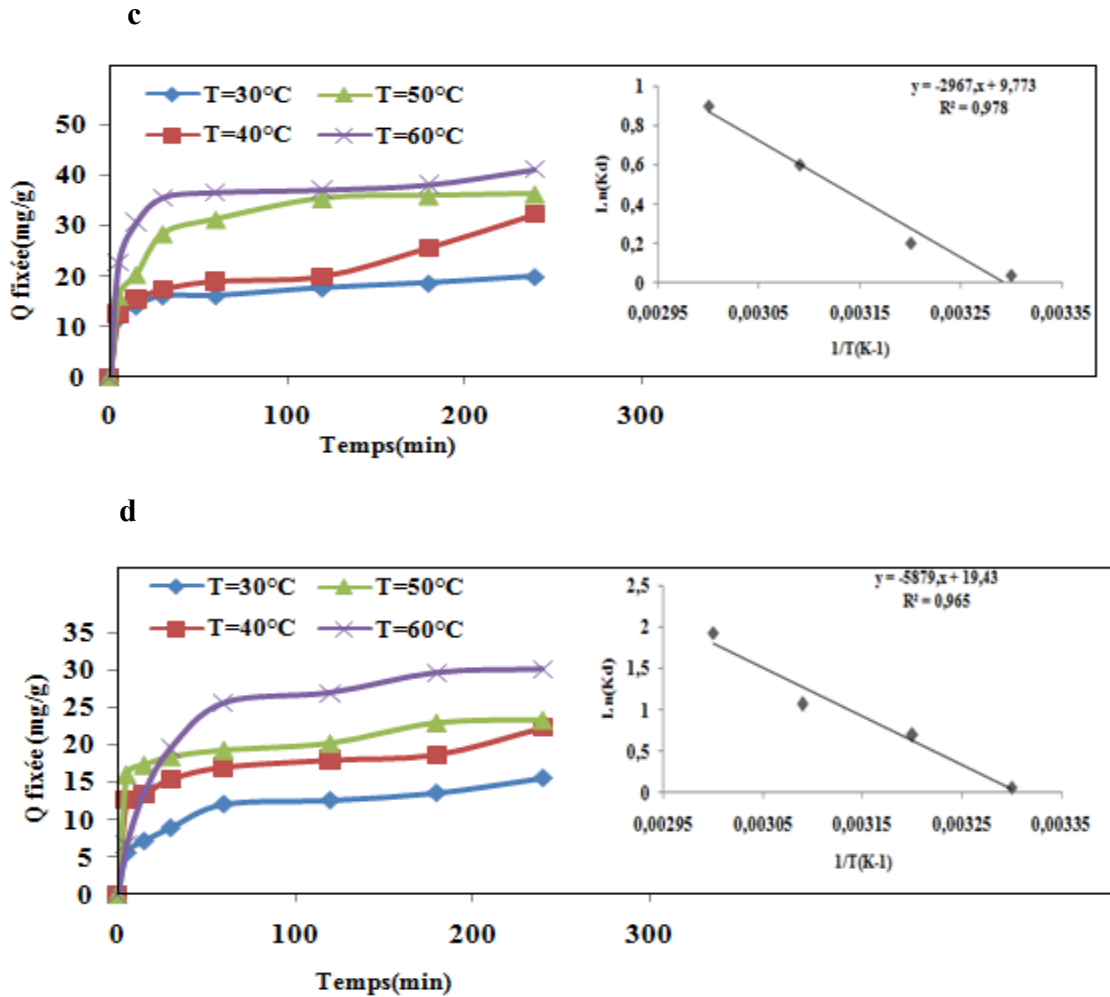


Figure IV.18 Influence de la température sur l'adsorption rouge Congo, (a)  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$ , (b)  $\text{Bi-TiO}_2\text{-P25}$ . Conditions expérimentales:  $[\text{RC}] = 50 \text{ ppm}$ ,  $m_{\text{adsorbant}} = 1 \text{ g}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}}$



**Figure IV.18 (suite)** Influence de la température sur l’adsorption rouge Congo, (c) Bi et (d)  $TiO_2$ -P25. Conditions expérimentales:  $[RC] = 50$  ppm,  $m_{adsorbant} = 1$ g,  $pH_{naturel}$

#### IV.2.5.2 Calcul des fonctions thermodynamiques

Le calcul de ces fonctions s’effectue en utilisant une régression linéaire  $LnK_d = f\left(\frac{1}{T}\right)$

à des températures différentes. Ce qui a permis l’évaluation des fonctions thermodynamiques:  $\Delta H^\circ, \Delta G^\circ, \Delta S^\circ$ , et de confirmer la nature du processus de rétention

**Tableau IV.6** Paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption de rouge Congo et rhodamine B. Conditions expérimentales: Rouge Congo [50 ppm] et rhodamine B [25 ppm] sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25 (1g) à différentes températures

		$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol.K)	$R^2$	$\Delta G^\circ$ (J/mol)			
					30 °C	40 °C	50 °C	60 °C
Rhodamine B	Ag-Bi/ TiO <sub>2</sub> -P25	51,02	171,3	0,99 9	- 819,1	- 253,21	- 4245,1	- 5958,1
	TiO <sub>2</sub> -P25	25,20	84,86	0,99 1	- 502,9 8	- 1351,5 8	- 2200,1 8	- 3048,7 8
	TiO <sub>2</sub> - P25-Bi	31,57	105,16	0,98 6	- 289,0 8	- 1340,6 8	- 2392,2 8	- 3443,8 8
	Bentonit e	17,41	57,95	0,97 8	- 145,0 9	- 724,59	- 1304,0 9	- 1883,5 9
Rouge Congo	Ag-Bi/ TiO <sub>2</sub> -P25	35,35	130,62	0,98 3	- 224,2 6	- 1530,4 6	- 2836,66	- 4142,8 6
	TiO <sub>2</sub> -P25	54,19	180,46	0,97 3	- 482,9 0	- 2287,50	- 4092,1 0	- 5896,7 0
	TiO <sub>2</sub> - P25-Bi	24,68	81,31	0,978	- 48,51	- 764,59	- 1577,6 9	- 2390,7 9
	Bentonit e	48,91	161,65	0,965	- 66,67	- 1683,17	- 3299,6 7	- 4916,1 7

Les valeurs négatives de l'énergie de Gibbs pour l'élimination du colorant rouge Congo et rhodamine B augmentent fortement avec une augmentation de la température de la solution suggérant ainsi que le processus d'adsorption est spontané et plus favorable à des températures plus élevées (Tableau IV-6). La valeur positive de  $\Delta H^\circ$ , indique la nature endothermique d'enlèvement des colorants (RC et RhB). La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  indique la limite inférieure ordre du processus d'adsorption à des températures plus élevées.

### IV.2.6 Cinétique d'adsorption

L'ordre de la réaction est un paramètre très important dans la détermination des mécanismes réactionnels. Plusieurs formalismes sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption. Pour ce faire, on a utilisé dans cette étude ces deux modèles cinétiques tels que : La cinétique de pseudo-premier ordre exprimée par l'équation de Lagergren qui décrit le transfert de masse. La cinétique de pseudo-second ordre qui décrit le processus de chimisorption.

#### IV.2.6.1 Cinétique du pseudo premier ordre

Il a été supposé que dans ce modèle la vitesse d'adsorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la quantité  $q_t$  adsorbée à l'instant t et que l'adsorption est réversible. La constante de vitesse d'adsorption du premier ordre est décrite précédemment (Eq. IV-4) par l'équation de Lagergren. Les résultats obtenus en appliquant le modèle cinétique du pseudo-premier ordre sont présentés dans la figure IV.19.

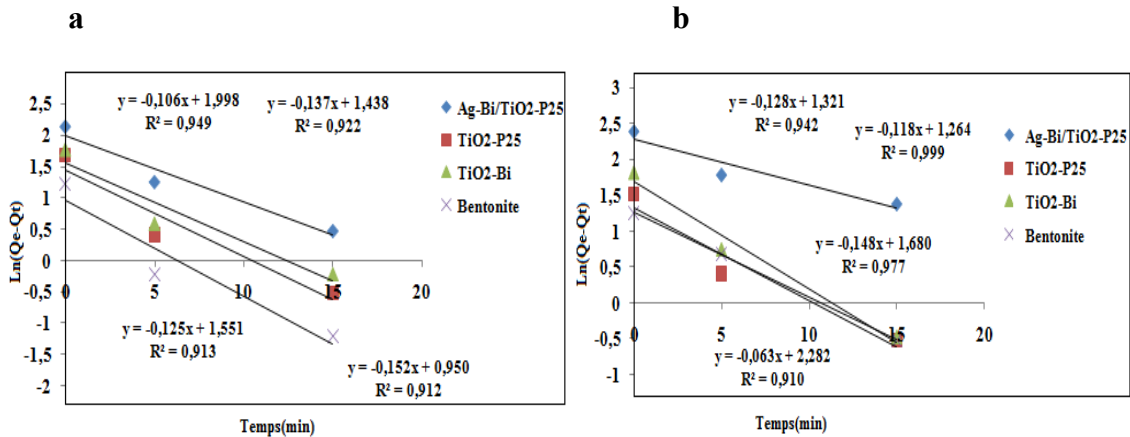


Figure IV.19 Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo premier ordre pour le (a) RC et (b) RhB.

IV.2.6.2 Cinétique du pseudo- second ordre

L'équation du pseudo-second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle peut être représenté par l'équation de Blanchard qui décrit précédemment (Eq. IV.5).

La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  et la constante du pseudo-second ordre  $k_2$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite de  $t/q_t$  en fonction de  $t$ . Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.20.

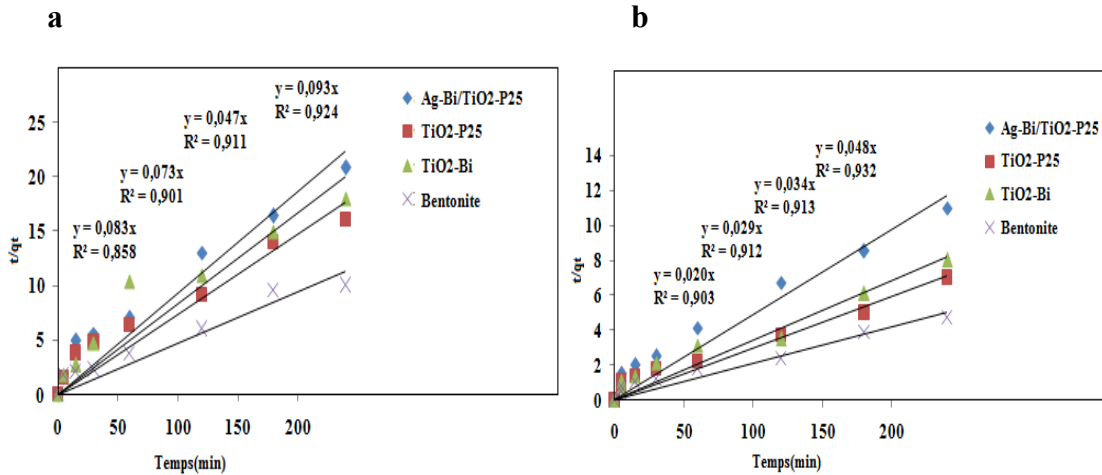


Figure IV.20 Représentation linéaire du modèle cinétique du pseudo second ordre pour le (a) RC et (b) RhB.

**Tableau IV.7** Paramètres des modèles cinétiques du pseudo premier et pseudo second ordre et quantités d'adsorption maximales de RC et RhB sur Ag/Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, 1g d'adsorbant et pH naturel

<b>Pseudo premier ordre</b>			
Photocatalyseurs	Paramètres	Rouge Congo	Rhodamine B
Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	26,1	22
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	99,54	18,36
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,106	0,118
	R <sup>2</sup>	0,949	0,999
TiO <sub>2</sub> -P25	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	19	15,3
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	35,56	20,94
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,125	0,128
	R <sup>2</sup>	0,913	0,942
Bi-TiO <sub>2</sub> -P25	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	25	17
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	27,41	47,86
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,137	0,148
	R <sup>2</sup>	0,922	0,977
Bentonite	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	16	13
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	8,91	191,42
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,152	0,063
	R <sup>2</sup>	0,912	0,910
<b>Pseudo second ordre</b>			
Photocatalyseurs	Paramètres	Rouge Congo	Rhodamine B
Ag-Bi/TiO <sub>2</sub> -P25	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	26,1	22
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	10,75	20,83
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,008	0,002
	R <sup>2</sup>	0,924	0,932
TiO <sub>2</sub> -P25	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	19	15,3
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	13,69	34,48
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,005	0,0008
	R <sup>2</sup>	0,911	0,913
Bi-TiO <sub>2</sub> -P25	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	25	17
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	21,27	29,41
	K <sub>1</sub> (1/min)	0,002	0,001
	R <sup>2</sup>	0,901	0,912
Bentonite	Q <sub>e</sub> (mg/g) exp	16	13
	Q <sub>e</sub> (mg/g) cal	12,04	50

	$K_1$ (1/min)	0,006	0,0004
	$R^2$	0,858	0,903

- A partir des résultats présentés dans le tableau (IV.7) et les figures (IV.19) et (IV.20) on constate que:

Pour Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bentonite et TiO<sub>2</sub>-P25 la quantité adsorbée expérimentalement est plus proche de celle calculée et  $R^2$  est plus proche à l'unité dans le modèle second ordre avec le rouge Congo par contre la rhodamine B la quantité adsorbée expérimentalement est plus proche de celle calculée dans le modèle premier ordre.

### IV.2.7 Isothermes d'adsorption

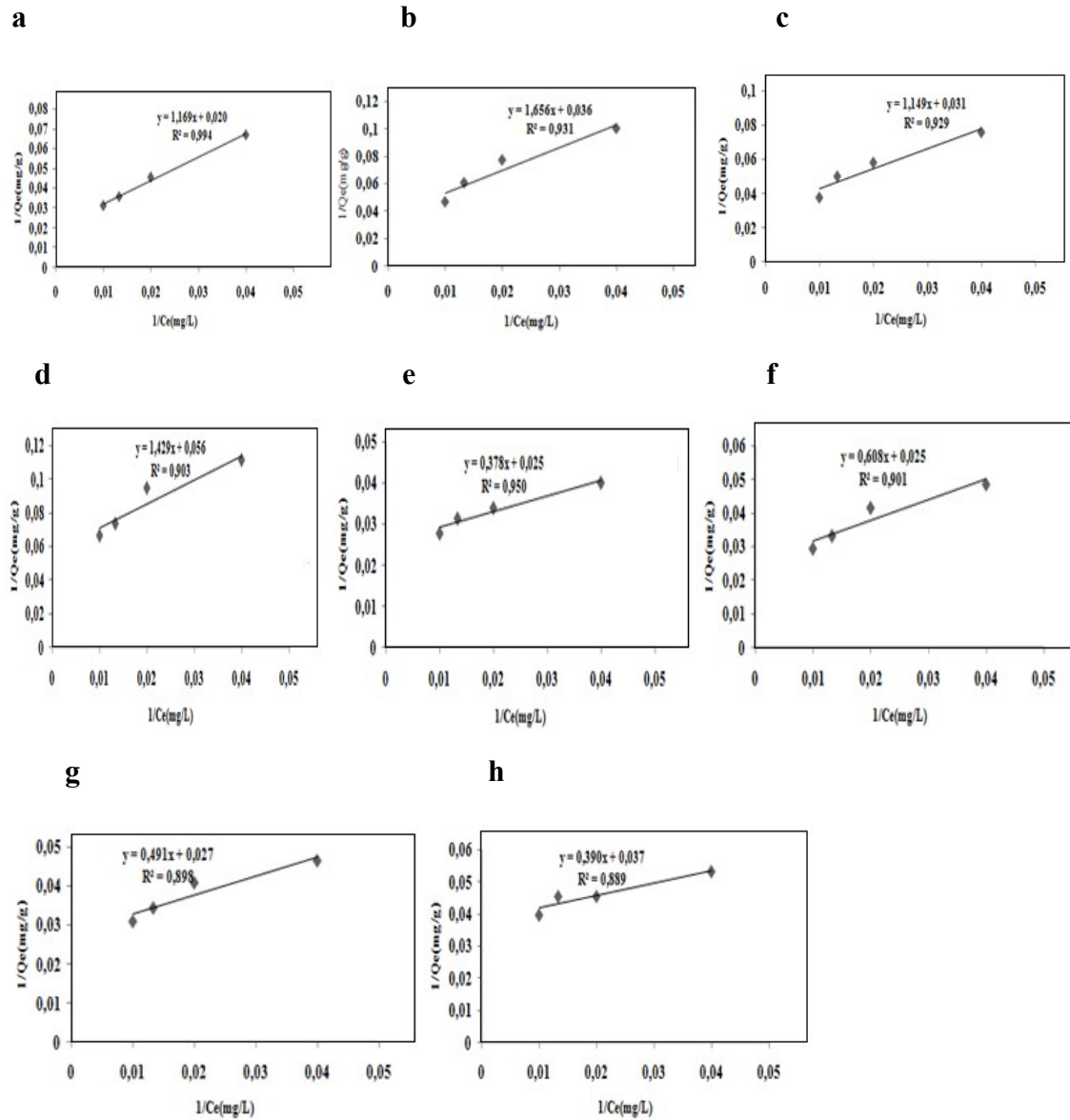
Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption. Le tableau IV.8 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles.

#### IV.2.7.1 Isotherme Langmuir

Dans le cas d'une adsorption en monocouche, à l'équilibre on a la relation (Eq.IV-7), l'isotherme de Langmuir peut être exprimée en termes d'une constante sans dimension nommée facteur de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$ , (Eq.IV-8). Le type d'isotherme est irréversible si ( $R_L = 0$ ), favorable ( $0 < R_L < 1$ ), linéaire ( $R_L = 1$ ) ou défavorable ( $R_L > 1$ ) (Sidiras D et al, 2011). La capacité maximale d'adsorption ( $Q_{max}$ ) et coefficient de régression linéaire ont été trouvée pour Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>.P25, bentonite est 40; 40; 37.03; 27,02 mg/g, 0,950; 0,901; 0,898; 0,889 respectivement avec rhodamine B et ( $Q_{max}$ ) coefficient de régression linéaire ont été trouvée pour Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>.P25, bentonite est 50; 27,77; 32,25; 17,85 mg/g, 0,994; 0,931; 0,929; 0,903 respectivement avec rouge Congo. Selon  $R_L$  dans le cas du rouge Congo et rhodamine B et avec les 4 adsorbants Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>.P25, bentonite, l'adsorption est favorable.

**Tableau IV.8** Paramètres caractérisant chaque modèle d'adsorption sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, Bi et TiO<sub>2</sub>-P25

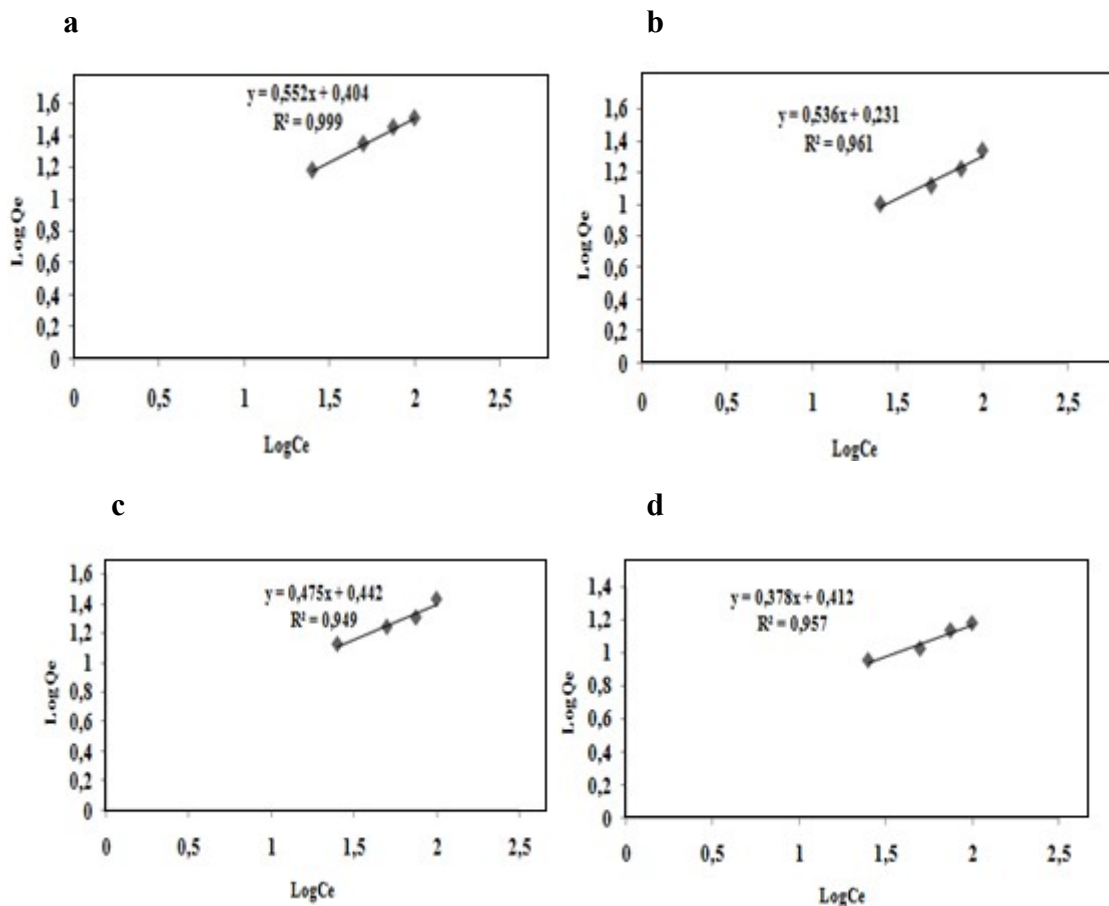
Les colorants	Adsorbants	Isotherme du Langmuir				Isotherme de Freundlich		
		Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>ads</sub> (l/ mg)	R <sup>2</sup>	R <sub>L</sub>	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	N
Rhodamine B	Ag-Bi/ TiO <sub>2</sub> -P25	40	0,066	0,950	0,37	10,88	0,981	3,92
	TiO <sub>2</sub> -P25	40	0,041	0,901	0,5	6,10	0,958	2,73
	Bi/TiO <sub>2</sub> P25	37,03	0,054	0,898	0,42	8,03	0,961	3,35
	bentonite	27,02	0,094	0,889	0,3	10,20	0,903	5,26
Rouge Congo	Ag-Bi/ TiO <sub>2</sub> -P25	50	0,017	0,994	0,54	2,53	0,999	1,81
	TiO <sub>2</sub> -P25	27,77	0,021	0,931	0,48	1,7	0,961	1,86
	Bi/TiO <sub>2</sub> P25	32,25	0,026	0,929	0,43	2,76	0,949	2,1
	bentonite	17,85	0,039	0,903	0,33	2,58	0,957	2,64



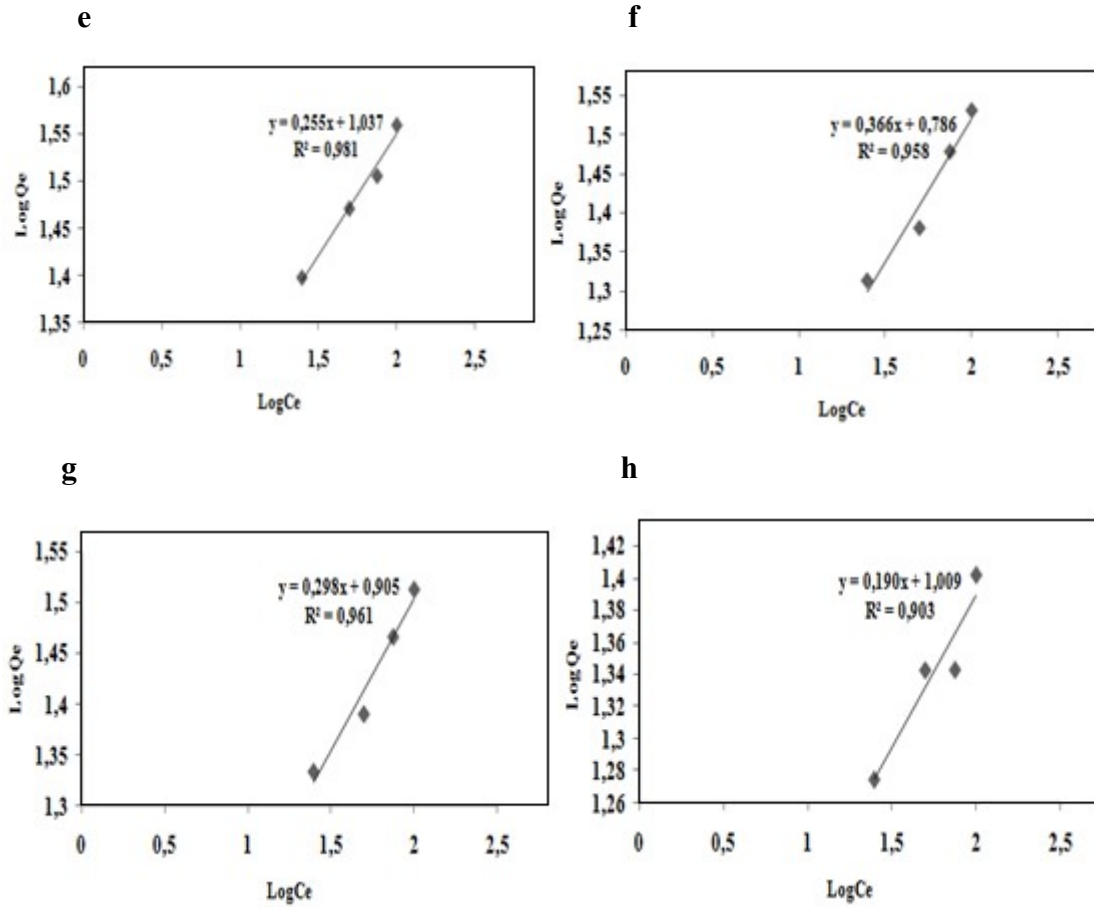
**Figure IV.21** Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Langmuir (a) rouge Congo/ Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 ,(b) rhodamine B/Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 ,(c) rouge Congo/Bi-TiO<sub>2</sub>-P25 ,(d) rhodamine B/ Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, (e) rouge Congo/ Bi , (f) rhodamine B/ Bi et (g) rouge Congo/ TiO<sub>2</sub>-P25, (h) rhodamine B/TiO<sub>2</sub>-P25. Conditions expérimentales:  $m_{\text{adsorbant}} = 1\text{g}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}}$

#### IV.2.7.2 Isotherme de Freundlich

L'équation utilisée pour l'adsorption hétérogène du système énergétique des isothermes de Freundlich a été décrit dans l'équation (V-9).  $k_f$ ,  $n$  et  $R^2$  ont été trouvés pour Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, bentonite : 10,88; 0,981; 3,92, 6,10; 0,958; 2,73 , 8,03; 0,961; 3,35; 10,20; 0,903; 5,26, avec rhodamine B et  $k_f$ ,  $n$  et  $R^2$  ont été trouvés pour Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, bentonite : 2,53; 0,999; 1,81; 1,70; 0,961; 1,86; 2,76 ; 0,949; 2,1, 2,58; 0,957; 2,64. D'après les valeurs du coefficient  $R^2$ , il apparaît que celui du Freundlich exprime mieux le type d'adsorption.



**Figure IV.22** Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich (a) rouge Congo/ Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, (b) rhodamine B/ Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, (c) rouge Congo/ Bi-TiO<sub>2</sub>-P25, (d) rhodamine B/ Bi-TiO<sub>2</sub>-P25. Conditions expérimentales:  $m_{\text{adsorbant}} = 1\text{g}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}}$



**Figure IV.22 (suite)** Modélisation des isothermes d'adsorption par l'équation de Freundlich (e) rouge Congo/ Bi, (f) rhodamine B/ Bi et (g) rouge Congo/ TiO<sub>2</sub>-P25, (h) rhodamine B/TiO<sub>2</sub>-P25. Conditions expérimentales:  $m_{\text{adsorbant}} = 1\text{g}$ ,  $\text{pH}_{\text{naturel}}$

### IV.3 Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié:

Premièrement l'adsorption du rouge Congo et du cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ . Les résultats obtenus montrent que:

- Le taux de disparition du rouge Congo et du cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  augmente avec l'augmentation du temps de contact et reste constant à un temps d'équilibre au bout de 30 min.
- Une masse de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  correspondant à une concentration 1g/L est une masse optimal et une concentration initiale optimale pour  $[\text{RC}]_0 = 50\text{ppm}$ ,  $[\text{CV}]_0 = 25\text{ppm}$ .
- Pour le rouge Congo qui a une structure anionique la quantité adsorbée est en maximale a un  $\text{pH} = 4,5$  et diminue avec l'augmentation du  $\text{pH}$  entrainant ainsi une diminution de sa capacité de rétention. Par contre pour le cristal violet qui a une structure cationique la quantité adsorbée est en maximale a un  $\text{pH} = 11$  et diminue le milieu acide.
- Un effet positif de la température influe sur l'adsorption du rouge Congo et cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ .
- Les paramètres thermodynamiques d'adsorption montrent que les réactions d'adsorption de RC et CV sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  sont endothermiques ( $\Delta H^\circ > 0$ ).
- Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants RC et CV sur le  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ .
- le mécanisme d'adsorption du rouge Congo et cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  est décrit par l'application de deux modèles (modèle de Langmuir et modèle de Freundlich). D'après les résultats obtenus, le modèle de Freundlich est mieux adapté que le modèle de Langmuir pour le cristal violet et que Langmuir est le meilleur modèle avec le rouge Congo.

Deuxièmement l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B sur  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{Bi/TiO}_2\text{-P25}$ , bentonite. Les résultats obtenus montrent que:

- Le taux de disparition du RC et RhB augmente rapidement avec le temps et le maximum de disparition des colorants (RC, RhB) est obtenu à partir de 30 minutes
- La masse optimale d'adsorbant égale à 1 g/L avec une concentration initiale pour  $[RC]_0 = 50$  ppm,  $[RhB]_0 = 25$  ppm.
- En milieu acide l'adsorption du RC (<4) est maximum alors que le RhB est adsorbé au maximum à pH 5 et reste presque constant jusqu'à la limite de l'étude à pH = 11.
- La température conduit un effet positif sur l'adsorption du RC et RhB
- Selon les Paramètres thermodynamique, le processus d'adsorption était spontané et plus favorable à des températures plus élevées.
- Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du RC et Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption de la RhB.
- D'après les résultats obtenus, le modèle de Freundlich est mieux adapté que le modèle de Langmuir pour RC et RhB.

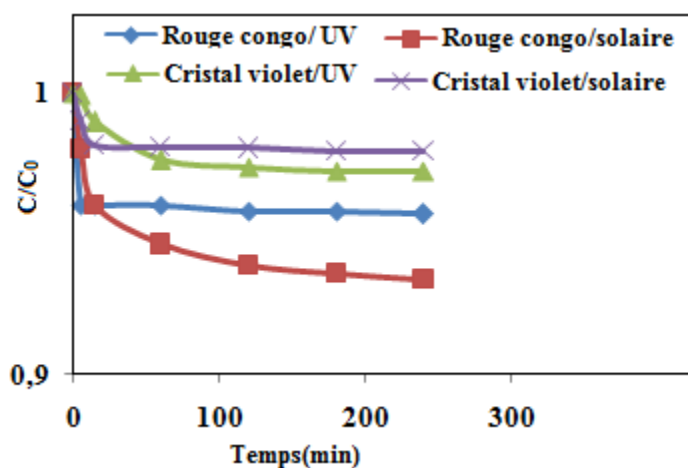


## V. Photodégradation et photodécoloration des colorants

### V.1 Photolyse directe du rouge Congo et cristal violet

Toutes les expériences de photolyse directe UV et solaire des colorants, ont été effectuées dans le réacteur ; pour une concentration initiale de 50 ppm pour rouge Congo et 25ppm pour cristal violet et en absence du TiO<sub>2</sub>-PC500. Ainsi on constate que pour ces concentrations ([RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm) et après 240 min d'irradiation (UV et solaire), le taux de décoloration a été inférieure à 3% pour les deux colorants et sous les deux irradiations. Ce qui peut être attribué à une très faible absorption de photons par les deux substrats. La photolyse directe est donc négligeable.

**Figure**  
directe du  
cristal  
([RC] =  
25 ppm,



**V.2**  
rouge  
violet  
et  
sous  
et solaire

**V.1** Photolyse  
rouge Congo et  
violet.

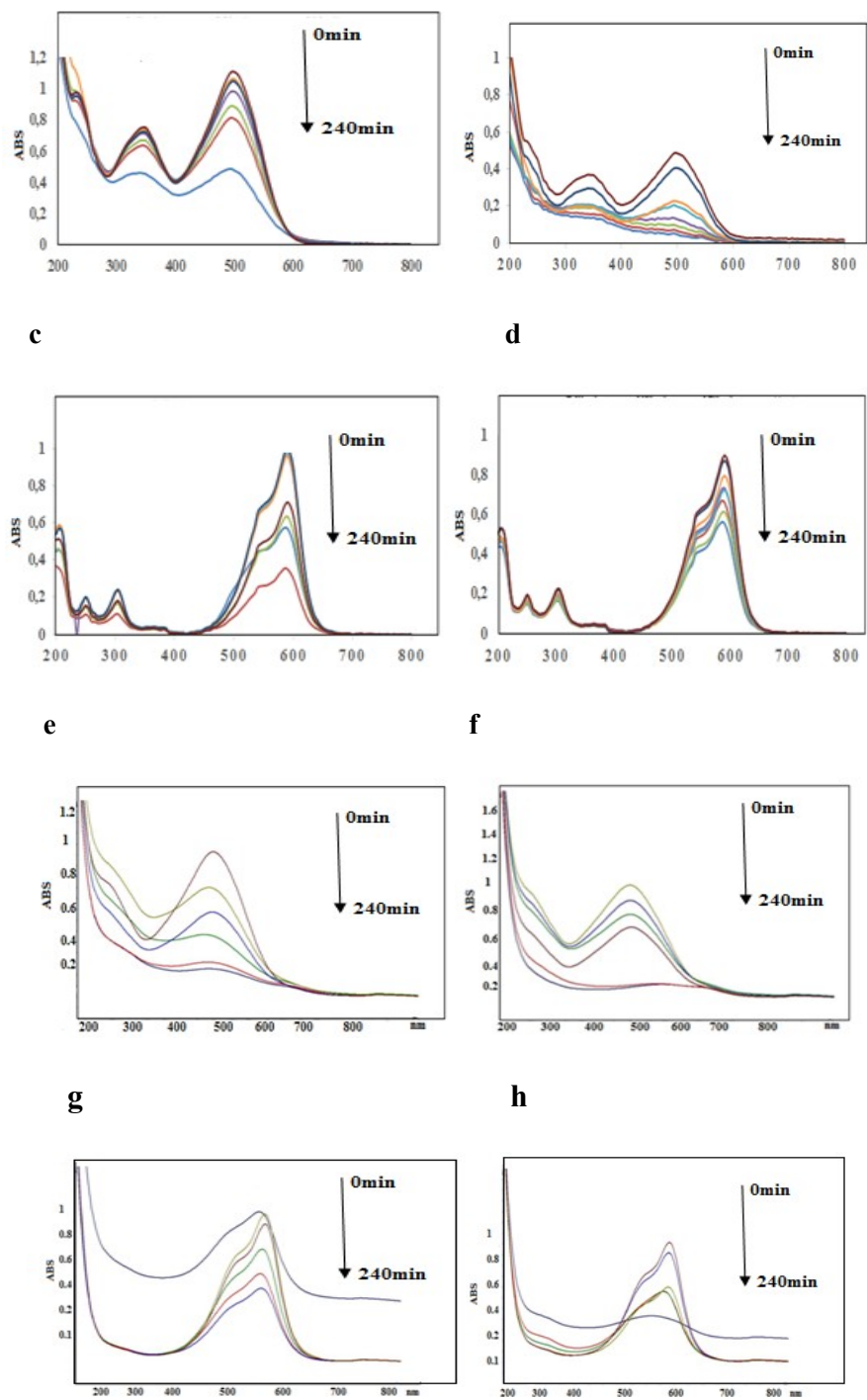
50 ppm, [CV] =  
pH naturel)

**Décoloration du  
Congo et cristal  
avec TiO<sub>2</sub>-PC500  
Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500  
irradiations UV**

La décoloration du rouge Congo et cristal violet a été suivie par un balayage spectroscopique dans un domaine allant de 200 à 800 nm. On a donc observé une diminution progressive de la bande la plus intense localisée à 499 nm pour le rouge congo et 591 nm pour cristal violet avec les deux photocatalyseurs (TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500) et sous les deux sources d'irradiations. Les bandes situées dans la région ultraviolette à 360 nm et 240 nm pour le rouge et à 310 nm et 273 nm pour le cristal violet sont concernés par cette diminution. Les bandes situées entre 200 et 300 nm sont caractérisées par les transitions cycles aromatiques  $\pi$ - $\pi^*$  et n-  $\pi^*$ . La décoloration a été obtenue au bout de 240 min (Figure V.2).

a

b



**Figure V.2** Evolution spectrale; processus de photodécoloration du (a),(b) Rouge Congo (TiO<sub>2</sub>-PC500, Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500)/UV et (c), (d) cristal violet (TiO<sub>2</sub>-PC500, Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500)/UV, (e),(f) Rouge Congo (TiO<sub>2</sub>-PC500, Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500)/solaire et (g), (h) cristal violet (TiO<sub>2</sub>-PC500, Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500)/solaire. Conditions expérimentales : [RC]<sub>0</sub> = 50 ppm, [CV]<sub>0</sub> = 25 ppm m = 1 g/L ; pH natrel

### V.3 Cénitique de la photodécoloration du rouge Congo et cristal violet par TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sous UV et irradiations solaire

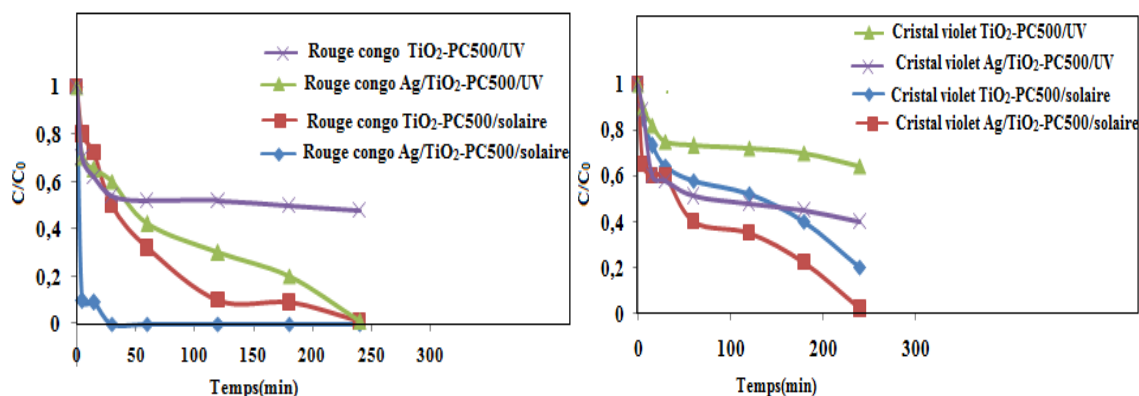
#### V.3.1 Modélisation de la cinétique de photodécoloration des colorants (RC et CV)

L'étude cinétique de disparition des colorants rouge congo et cristal violet a été réalisée sur des solutions de concentrations initiales  $[RC]_0 = 50$  ppm,  $[CV]_0 = 25$  ppm, pH naturel En présence du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. On observe une décoloration presque totale avec l'irradiations UV et solaire. On constate à partir de la figure V.3 que ce processus de phodécolorartion présente une allure exponentielle ( $C = C_0e^{-kt}$ ) avec des variations linéaires, caractéristiques d'une cinétique apparente d'ordre 1 (Figure V.3).

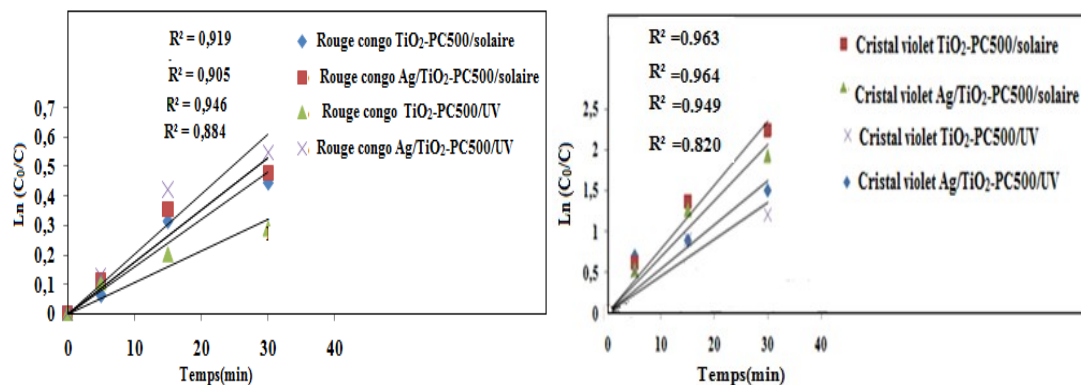
La constante apparente de vitesse  $k_{app}$  qui correspond à la pente de la droite représentant  $\text{Ln}(C_0/C) = f(t)$  V-1

On rapelle que:

$C_0$  est la concentration initiale du polluant,  $C$  est la concentration après un temps  $t$  d'irradiation,  $k_{app}$  est la constante apparente de vitesse pour une cinétique de premier ordre.



**Figure V.3** Cinétique de photodécoloration du rouge Congo et cristal violet en presence du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sous irradiation solaire et UV. Conditions expérimentales:  $m = 1$  g,  $[RC] = 50$  ppm,  $[CV] = 25$  ppm, pH naturel



**Figure V.3 (suite)** Cinétique de photodécoloration du rouge Congo et cristal violet en présence du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sous irradiation solaire et UV. Conditions expérimentales: m = 1g, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, pH naturel

### V.3.2 Etude de modèle Langmuir-Hinshelwood

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques (**Muruganandham M et al, 2004**) qui vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir c'est-à-dire s'adsorbent à la surface du photocatalyseur (**Yu CH et al, 2010**). Selon l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible de relier les vitesses initiales de dégradation d'un composé à la concentration initiale (**Turchi CS et al, 1990; Sarka P, 2014**).

$$V_0 = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r K_{LH} C_0}{1 + K_{LH} C_0}$$

V-2

Qui prend la forme linéarisée suivante:

$$\frac{1}{V_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K_{LH}} \frac{1}{C_0}$$

V-3

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r} C_0 + \frac{1}{k_r K_{LH}}$$

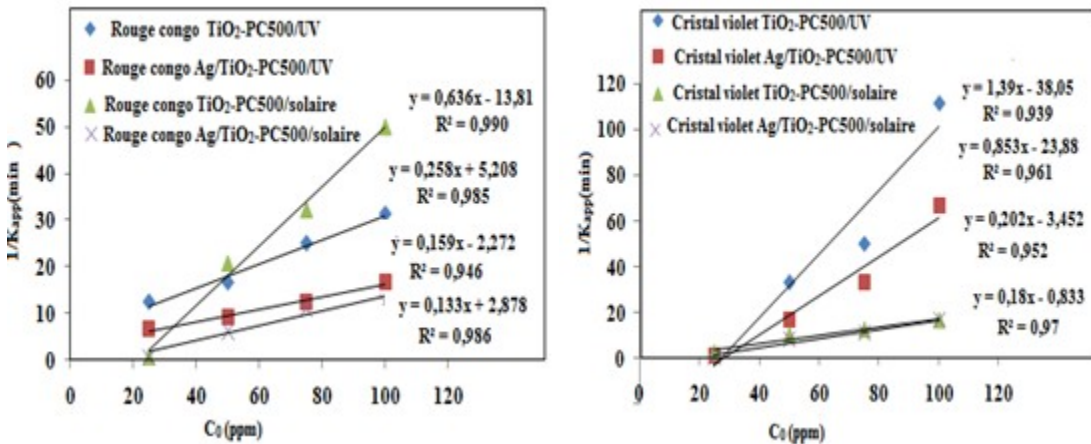
V-4

Où:

$V_0$ : Vitesse de la réaction de dégradation de substrat qui est égale à  $C_0 K_{app}$  (mg/L min) ;

$C_0$ : Concentration initiale du polluant (mg/L),  $C$ : Concentration du polluant (mg/L) ,  $t$ : Temps d'irradiation (min),  $k_r$ : Constante apparente de vitesse (mg/L.min),  $K_{LH}$ : Constante d'équilibre d'adsorption sous irradiation (L/ mg),  $K_{app}$ : Constante apparente de la réaction ( $\text{min}^{-1}$ )

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de cette équation. La courbe de la figure VI.4 montre une relation linéaire entre  $1/k_{app}$  et  $C_0$ . Donc on peut calculer ces constantes  $k_r$   $K_{LH}$  a partir de la pente. Le tableau VI.1 rassemble les valeurs de la constante apparente de vitesse ( $k_r$ ) et de la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{LH}$  observées pour le CR et CV.



**Figure V.4** Présentation graphique des variations de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale des colorants en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ . Conditions expérimentales: ( $[\text{RC}]$ ,  $[\text{CV}] = 25\text{-}100$  ppm,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

Les valeurs déduites des paramètres  $K$  (coefficient d'adsorption) et de  $k$  (constante de vitesse) de la représentation linéaire pour les deux colorants (RC et CV) sont présentées dans le tableau (V.1). Ces résultats indiquent que:

- Les constantes apparentes de vitesse ( $k$ ) de disparition des deux colorants en présence des photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ ) sous les deux irradiations (UV et

solaire) présentent de faibles différences sous les mêmes irradiations mais il y a une différence entre l'irradiation solaire et UV à 365nm notamment avec Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

- D'après les constantes des deux modèles d'adsorption et photocatalyse, on observe que K<sub>LH</sub> est nettement supérieure à K<sub>L</sub>. Ce résultat est fréquemment rencontré dans la littérature, c'est-à-dire que la constante calculée sous irradiation (UV est solaire) K<sub>LH</sub> est plus forte que K<sub>L</sub> calculée à l'obscurité (Parra S et al, 2002; Alahiane S et al, 2013).

Pour expliquer cette différence entre les deux constantes K<sub>L</sub> et K<sub>LH</sub> plusieurs hypothèses ont été formulées. Ainsi (Alahiane S et al, 2013) supposent que cette augmentation de K<sub>LH</sub> est due à une photoadsorption, et que la réaction de photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution, alors que (Xu Y et al, 2000) supposent qu'il y aurait un changement des propriétés électroniques de la surface du photocatalyseur entraînant une modification de la distribution des sites d'adsorption.

**Tableau V.1** Constante du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la photodécoloration de RC et CV en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sous irradiations UV et solaire. Conditions expérimentales: ([RC], [CV] = 25-100 ppm, [TiO<sub>2</sub>] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

	<b>k<sub>r</sub> (mg/ L.min)</b>	<b>K<sub>LH</sub> (L/mg)</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
Rouge Congo TiO <sub>2</sub> -PC500/UV	1,572	1,644	0,990
Rouge Congo Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/UV	3,875	3,682	0,85
Cristal violet TiO <sub>2</sub> -PC500/UV	0,719	0,745	0,939
Cristal violet Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/UV	1,172	1,213	0,961
Rouge Congo TiO <sub>2</sub> -PC500/solaire	6,280	6,720	0,946
Rouge Congo Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/solaire	7,518	7,170	0,986
Cristal violet TiO <sub>2</sub> -PC500/solaire	4,950	5,239	0,952
Cristal violet Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500/solaire	5,555	6,755	0,970

### V.3.3 Détermination du taux de recouvrement θ

Le taux de recouvrement (θ) de la surface de TiO<sub>2</sub> PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 peut être évalué par la relation suivante :

$$\theta = \frac{K C_0}{1 + K C_0} \quad \text{V-}$$

5

Où:

$\theta$ : le taux de recouvrement (%), K: constante d'adsorption (L/mg),  $C_0$ : Concentration initiale du polluant (ppm)

Les résultats sont résumés dans le tableau ci-dessous (Tableau V.2):

**Tableau V.2** Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de  $\text{TiO}_2$  PC500 et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -PC500 en fonction de la concentration initiale du RC et CV PC500 sous irradiations UV et solaire. Conditions expérimentales ( $[\text{RC}]$ ,  $[\text{CV}] = 25\text{-}100$  ppm,  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

$C_{\text{RC,CV}}$ (ppm)	25	50	75	100
$\theta_{\text{RCTiO}_2\text{-PC500/UV}}$ (%)	0,976	0,987	0,991	0,993
$\theta_{\text{RCAg/TiO}_2\text{-PC500/UV}}$ (%)	0,989	0,994	0,996	0,997
$\theta_{\text{CVTiO}_2\text{-PC500/UV}}$ (%)	0,949	0,973	0,982	0,986
$\theta_{\text{CVAg/TiO}_2\text{-PC500/UV}}$ (%)	0,968	0,983	0,989	0,991
$\theta_{\text{RCTiO}_2\text{-PC500/solaire}}$ (%)	0,994	0,997	0,998	0,998
$\theta_{\text{RCAg/TiO}_2\text{-PC500/solaire}}$ (%)	0,994	0,997	0,998	0,998
$\theta_{\text{CVTiO}_2\text{-PC500/solaire}}$ (%)	0,992	0,996	0,997	0,998
$\theta_{\text{CVAg/TiO}_2\text{-PC500/solaire}}$ (%)	0,994	0,997	0,998	0,998

Le taux de recouvrement a été calculé en utilisant la constante d'adsorption ( $K_L$ ) déterminée selon le modèle de Langmuir. Les résultats présentés dans le tableau V.2 confirment que le taux de recouvrement de la surface augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

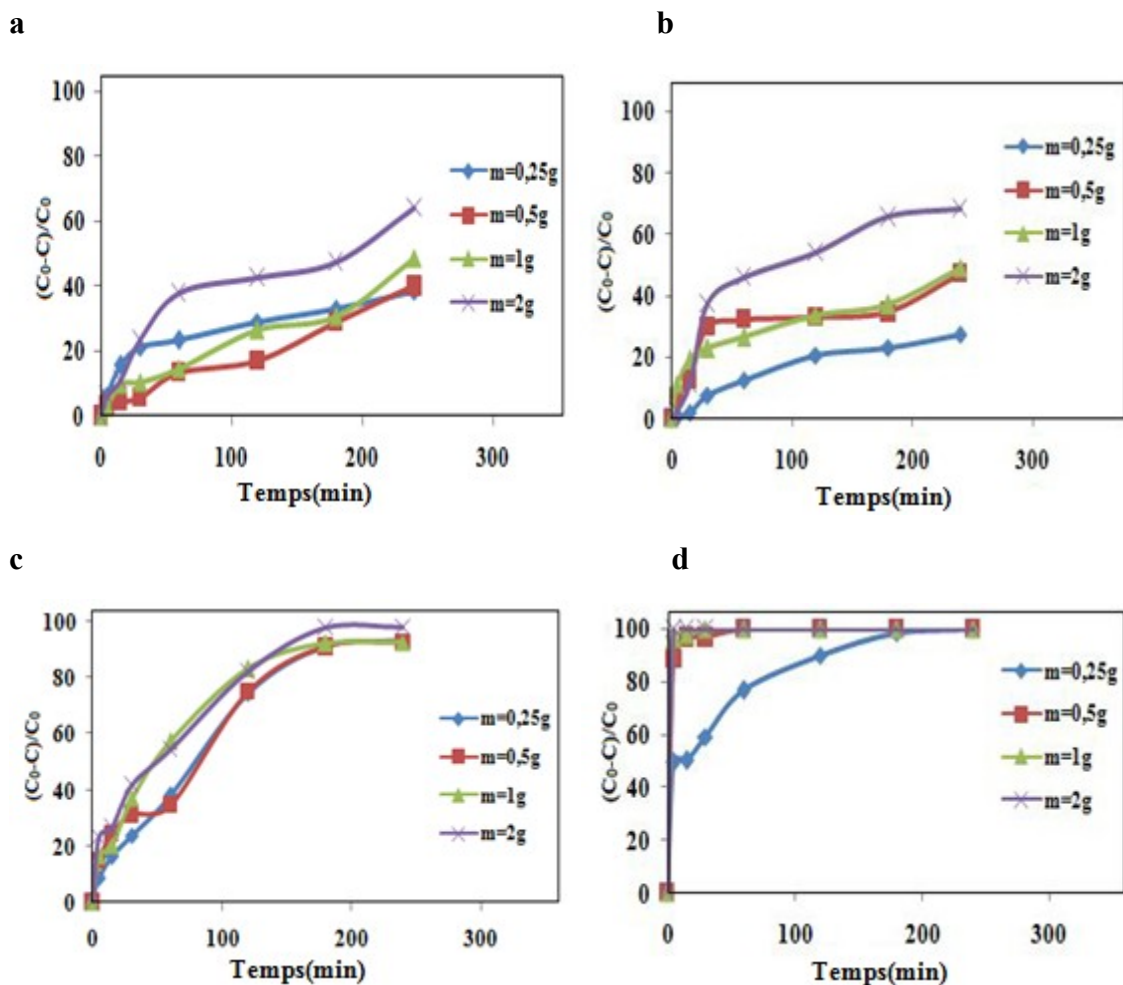
Ces résultats montrent que Le taux de recouvrement est presque égale à 100% sous irradiations UV et solaire et avec  $\text{TiO}_2$  PC500 et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -PC500 donc n'influent pas sur l'augmentation du taux de recouvrement avec la concentration.

#### V.4 Influence de quelques paramètres sur la photodécoloration des deux colorants par $\text{TiO}_2$ -PC500 et $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -PC 500 sous irradiations UV et solaire

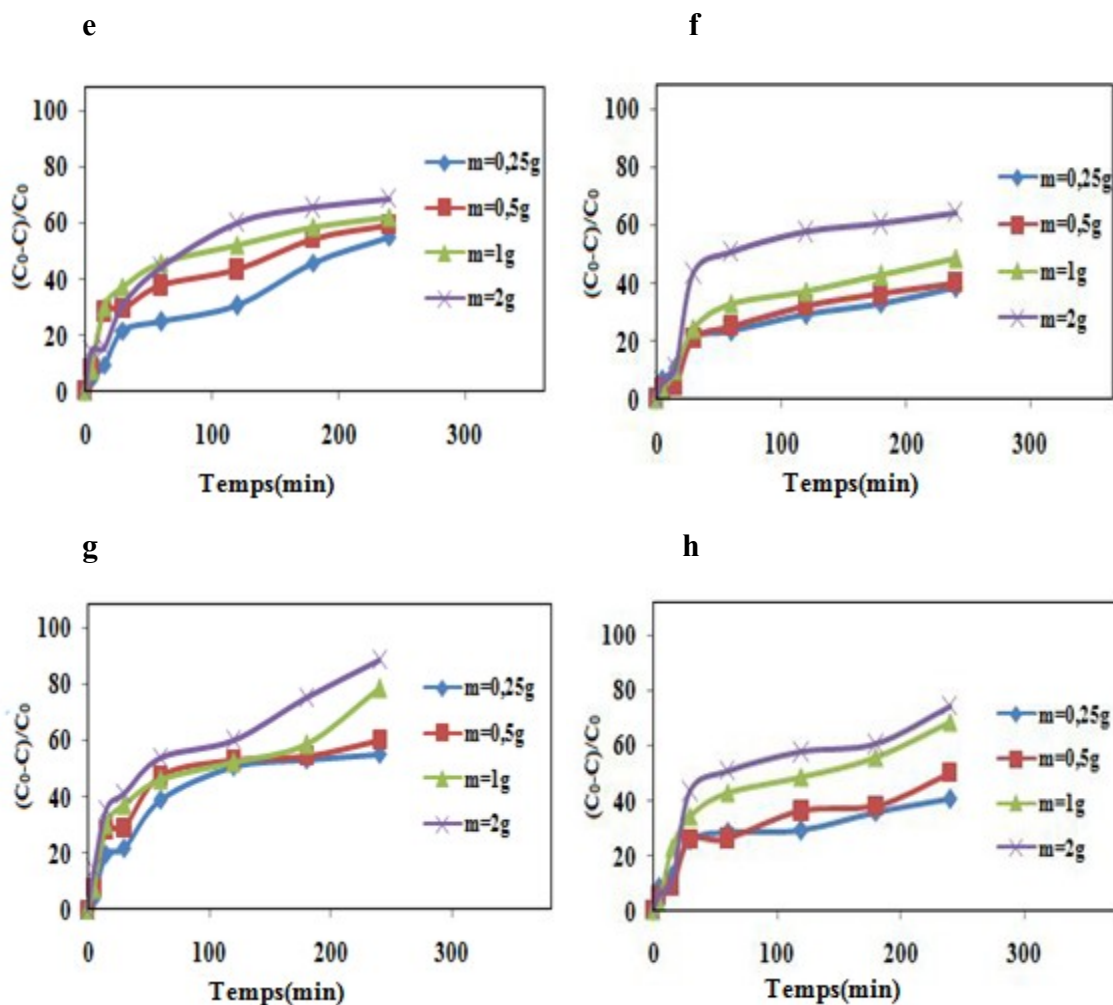
##### V.4.1 Influence de la masse du photocatalyseurs ( $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -PC500 et $\text{TiO}_2$ -PC500)

L'effet de la masse des photocatalyseurs a été réalisé avec les quantités du  $\text{TiO}_2$ -PC500 et  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -PC500 : 0,25g, 0,5g, 1g, 2g et pour une concentration initiale des colorants  $[\text{RC}] = 50$  ppm,  $[\text{CV}] = 25$  ppm sous irradiation UV et solaire pour 240 min. La figure V.5 montre le pourcentage de décoloration obtenu pour les deux colorants en utilisant  $\text{TiO}_2$ -PC500,  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$ -PC500. Dans tout les cas le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation des doses de photocatalyseurs. Les figures (e), (g) et (h) V.5 indiquent qu'ils existent une petite différence dans le taux d'élimination du CV entre 1g/L et 2g/L.

Puisque il s'agit d'une étude comparative des performances des photocatalyseurs à la même dose de 1g/L a été utilisé pour les deux photocatalyseurs lors d'études ultérieures sous UV et solaire irradiations..



**Figure V.5** Influence de la concentration du  $TiO_2-PC500$  et  $Ag/TiO_2-PC500$  sur la photodécoloration du RC: (a)  $TiO_2-PC500/UV$  et (b)  $Ag/TiO_2-PC500/UV$  irradiation; (c)  $TiO_2-PC500/solaire$  et (d)  $Ag/TiO_2-PC500/solaire$  irradiation. Conditions expérimentales:  $[RC] = 50$  ppm,  $[TiO_2] = 1g/L$ ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

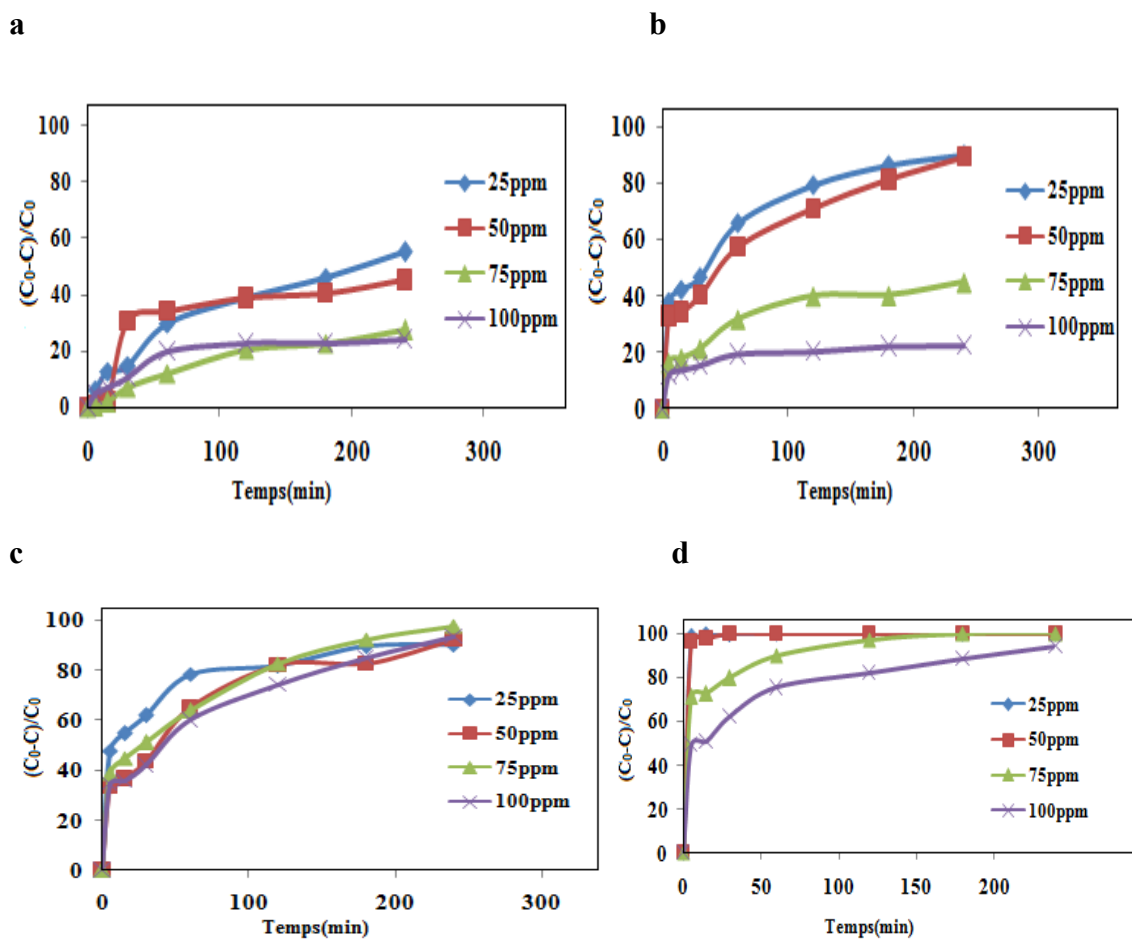


**Figure V.5 (suite)** Influence de la concentration du TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sur la photodécoloration du CV: (e) TiO<sub>2</sub>-PC500/UV et (f) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV irradiation; (g) TiO<sub>2</sub>-PC500/solaire et (h) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/ irradiation solaire. Conditions expérimentales: ([CV] = 25 ppm, [TiO<sub>2</sub>] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

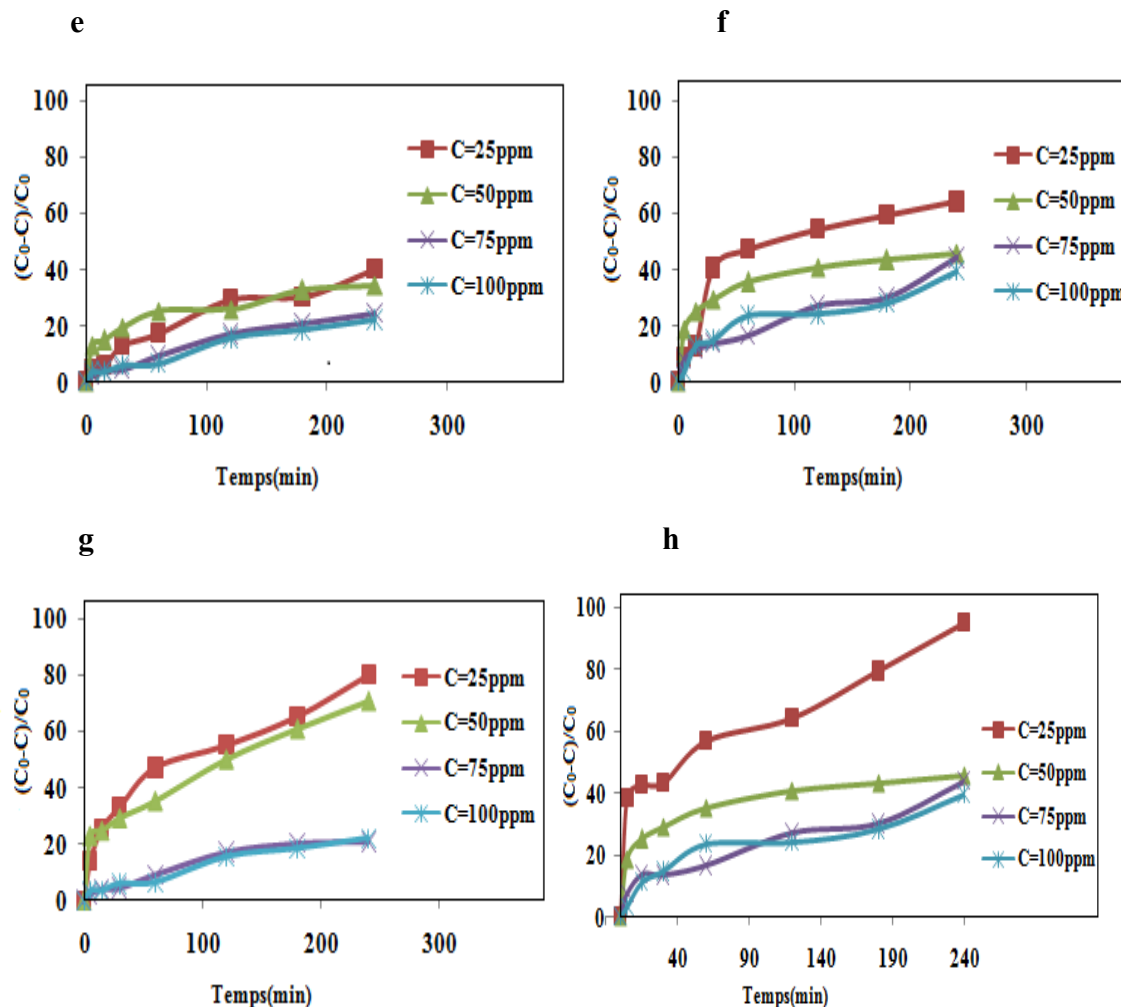
#### V.4.2 Influence de la concentration du colorant

L'effet de la concentration initiale de colorant a été testé pour les deux colorants dans la plage de 25 à 100 ppm sous UV et solaire irradiations. La figure V.6 montre le pourcentage de décoloration à différentes concentrations initiales de colorant sous irradiations UV et solaire. L'efficacité de la photodécoloration diminue avec l'augmentation de concentration initiale. Cette diminution peut être expliquée par l'effet d'écran: à des concentrations initiales de substrat plus élevées, le nombre de photons

atteignant la surface du photocatalyseur est gênée par le plus grand nombre de molécules de substrat présentes en solution et ceux adsorbés sur la surface. De ce fait, un plus petit nombre de radicaux hydroxyle ( $\text{HO}\cdot$ ) sont produits et une diminution des rendements de décoloration est observée (Krejčíková S et al, 2012). Dans la présente étude, l'optimum des concentrations de 50 ppm et 25 ppm ont été utilisées pour le RC et le CV respectivement.



**Figure V.6** Influence de la concentration initiale du RC sur la photodécoloration: (a)  $\text{TiO}_2\text{-PC500/UV}$  et (b)  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500/irradiation UV}$ ; (c)  $\text{TiO}_2\text{-PC500/solaire}$  et (d)  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500/irradiation solaire}$ . Conditions expérimentales:  $[\text{TiO}_2] = 1\text{g/L}$ ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.



**Figure V.6 (suite)** Influence de la concentration initiale du CV sur la photodécoloration: (e)  $TiO_2-PC500/UV$  et (f)  $Ag/TiO_2-PC500/$  irradiation UV; (g)  $TiO_2-PC500/solaire$  et (h)  $Ag/TiO_2-PC500/$  irradiation solaire avec ( $[TiO_2] = 1g/L$ ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min).

### V.4.3 Influence du pH

Le pH de la solution est un paramètre important pour la photoréaction sur le photocatalyseur (Herrmann JM, 1999). Les propriétés de charge de surface de ces derniers et la taille des agrégats présents dépendent fortement de cette paramètre. L'effet du pH sur la photodécoloration sous irradiation UV et solaire de CR et CV a été étudié dans la plage de pH 1,5-11. Les résultats présentés à la figure V.7 (a-h) ainsi que les constantes de vitesses de cinétiques calculées sur la base d'un mécanisme de pseudo-

premier ordre "équation (V-6)", montrent deux comportements distincts parmi les substrats.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = kt \quad \text{V-6}$$

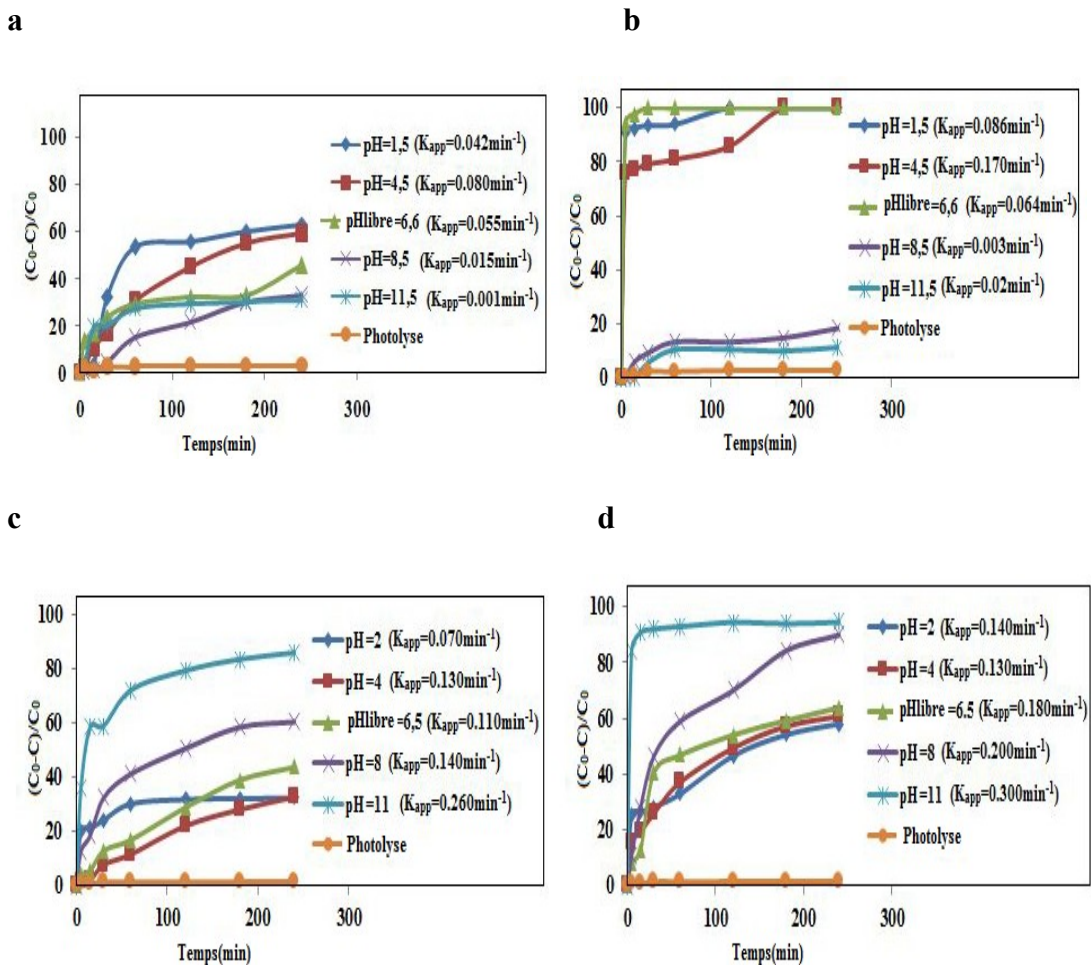
Où

$C_0$ : Concentration initiale du polluant,  $C_t$ : Concentration à un moment donné  $t$ ,  $K$ : la constante apparente de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$ : est le temps de réaction (min).

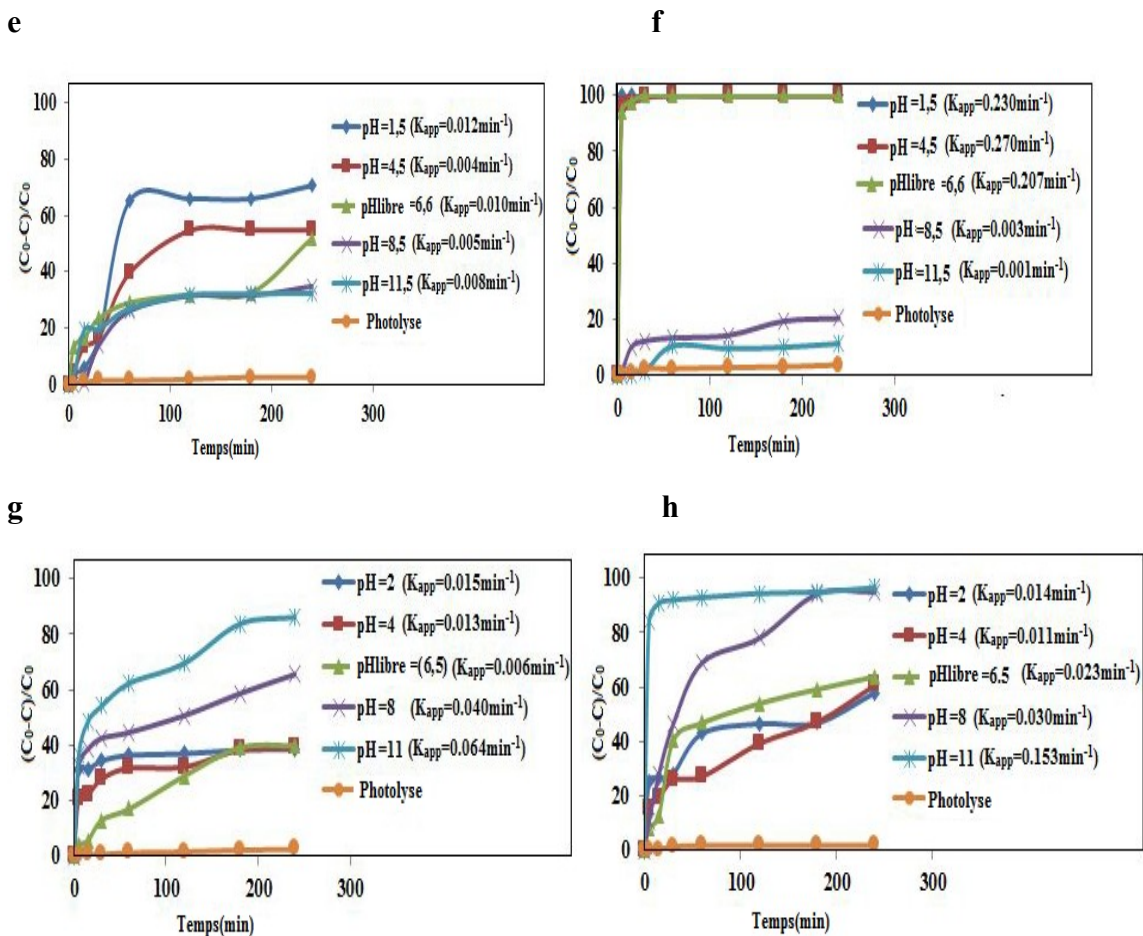
Le taux d'élimination du RC (colorant anionique) augmente avec l'acidification de la solution en présence des deux photocatalyseurs sous irradiation UV et solaire. Cependant, le taux d'élimination du CV (colorant cationique) augmente avec l'augmentation des valeurs de pH. En effet, pour le RC, sous irradiation UV, les taux d'élimination atteignent un valeur maximale de 62,7% ( $k_{\text{app}} = 0,042 \text{ min}^{-1}$ ) en présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et 100% ( $k_{\text{app}} = 0,086 \text{ min}^{-1}$ ) avec  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ . Sous irradiation solaire au même pH (1,5), le taux d'élimination du RC augmente nettement avec un processus plus rapide avec  $\text{Ag / TiO}_2\text{-PC500}$  ( $R = 100\%$ ;  $k_{\text{app}} = 0,230 \text{ min}^{-1}$ ) comparativement à  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  ( $R = 72,7\%$ ;  $k_{\text{app}} = 0,012 \text{ min}^{-1}$ ). Conversement, dans le cas du CV, sous UV irradiation et pH = 11, les taux d'élimination atteignent, après 240 minutes, des valeurs maximales de 86,2% ( $k_{\text{app}} = 0,260 \text{ min}^{-1}$ ) et 94,6% ( $k_{\text{app}} = 0,300 \text{ min}^{-1}$ ) avec  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  respectivement. Des taux similaires de décoloration sont observés à pH = 11 pour le CV sous solaire irradiation ( $R = 86,2\%$ ;  $k_{\text{app}} = 0,064 \text{ min}^{-1}$ ) et irradiation solaire ( $R = 96,6\%$ ;  $k_{\text{app}} = 0,153 \text{ min}^{-1}$ ) avec  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  respectivement. La différence de comportement entre les colorants RC et CV est expliquée par le caractère amphotère de la surface de  $\text{TiO}_2$ . Au pH inférieure à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du photocatalyseur acquiert des charges positives (Equation V-7) qui favorise les attractions plus électrostatiques avec le RC chargé négativement. Inversement, au pH supérieure à  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface du catalyseur est chargée négativement (Equation V-8) en raison de la fraction importante de sites de surface présents sous forme  $\text{TiO}^-$



La différence de comportement des photocatalyseurs peut également être discutée par la différence de leurs valeurs de  $pH_{pzc}$  respectives et les pH libres des colorants. Dans le cas du RC, son pH libre (6,6) est plus proche de  $pH_{pzc}$  de  $TiO_2$ -PC500 ( $pzc = 6,2$ ), le nombre de sites positifs ( $TiOH_2^+$ ) générés à la surface n'est pas suffisante pour attirer suffisamment de molécules de RC en raison de la formation d'amas (**Arbuj SS et al, 2010**). Par conséquent, on observe un petit taux de décoloration et un processus plus lent sous UV ( $R = 45,3\%$ ;  $k = 0,055 \text{ min}^{-1}$ ) et sous irradiations solaire ( $R = 52,1\%$ ;  $k = 0,010 \text{ min}^{-1}$ ). D'autre part, le  $pzc$  de  $Ag/TiO_2$ -PC500 (7,5) est significativement plus élevé que le pH libre du RC (6,6). Cette différence permet de générer suffisamment de sites positives ( $TiOH_2^+$ ) qui provoquent une décoloration complète sous UV ( $R = 100\%$ ;  $k = 0,064 \text{ min}^{-1}$ ), ce qui est plus rapide sous irradiation solaire ( $R = 100\%$ ;  $k = 0,207 \text{ min}^{-1}$ ). Dans le cas du CV, son pH libre (6,5) étant également plus proche de celui de  $TiO_2$ -PC500, le nombre de sites positifs ( $TiOH_2^+$ ) générés à la surface est suffisant pour limiter sa décoloration. Une décoloration partielle est également observée avec  $Ag/TiO_2$ -PC500 ( $pH_{pzc} = 7,5$ ) sous irradiation UV et solaire ( $R = 63,9\%$ ). L'amélioration des taux de décoloration des colorants avec  $Ag/TiO_2$ -PC500 à la lumière solaire s'explique raisonnablement par la différence de niveau de Fermi de  $TiO_2$ -PC500 supérieur à celui de l'Ag métallique (**Sclafani A et al, 1998**). En conséquence, une barrière de Schottky est formée à la jonction métal-oxyde de titane (**Shan Z et al, 2008**), ce qui améliore la séparation des charges et d'où un ralentissement de la recombinaison  $e^- / h^+$  (**Seery MK et al, 2007**). Il convient de noter que, dans le cas du CV, aucune décoloration complète n'est observée, à  $pH \geq 6,5$ , après 240 minutes, ni avec  $Ag/TiO_2$ -PC500 ( $R_{UV} = 94,6\%$ ;  $R_{sol} = 96,6\%$ ) ni avec  $TiO_2$ -PC500 ( $R_{UV} = R_{sol} = 86,2\%$ ). Cette décoloration incomplète est probablement due aux groupes fonctionnels de CV (colorant triarylméthane) qui, dans les conditions expérimentales actuelles, semblent être plus récalcitrants que ceux de RC (colorant azoïque). Il est connu que ces derniers sont plus facilement décolorés que les molécules contenant des groupes méthyle (**Khataee AR et al, 2010**). Ces résultats peuvent avoir des répercussions sur le choix du photocatalyseur pour le traitement des effluents industriels en fonction de la nature des colorants présents. Sous irradiation solaire et pH naturel,  $Ag/TiO_2$ -PC500 est plus efficace pour les effluents chargés des colorants anioniques.



**Figure V.7** Influence du pH sur la photodécoloration des colorants: (a) RC (TiO<sub>2</sub>-PC500/UV), (b) RC (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV); (c) CV(TiO<sub>2</sub>-PC500/UV); (d) CV(Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV) . Conditions Experimentales: dose des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, temps d'irradiation 240 min.



**Figure V.7 (suite)** Influence du pH sur la photodécoloration des colorants: (e) RC ( $\text{TiO}_2\text{-PC500/Solaire}$ ); (f) RC ( $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500/Solaire}$ ); (g) CV ( $\text{TiO}_2\text{-PC500/Solaire}$ ); (h) CV ( $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500/Solaire}$ ). Conditions Experimentales: dose des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, temps d'irradiation 240 min.

### V.4.4 Influence du $\text{H}_2\text{O}_2$

Pour améliorer le taux de décoloration des colorants choisis, il était intéressant de rechercher l'effet d'addition d'un accepteur d'électrons, en l'occurrence  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Son effet sur le taux de décoloration des colorants sous irradiation UV et solaire a été étudié dans la plage de concentrations  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  mol/L sous les conditions expérimentales suivantes: pH libre; la dose de photocatalyseurs: 1g/L; concentrations de colorant RC = 50 ppm, CV = 25 ppm. Le tableau V.3 présente les résultats des taux de décoloration pour lesquels on peut remarquer que pour RC avec  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  sous irradiation UV, le taux de décoloration augmente proportionnellement avec l'augmentation des concentrations du

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour atteindre une valeur maximale de R = 96,0%. En présence de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, sous UV l'irradiation permet d'obtenir une décoloration totale. Ce procédé est encore plus efficace sous irradiation solaire en présence de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (R = 100% pour toutes les concentrations de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par rapport à TiO<sub>2</sub>-PC500 (R = 53% pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10<sup>-3</sup> mol/L et R = 100% pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 10<sup>-2</sup> mol/L). La mise en valeur du taux de décoloration peut être expliquée par la réaction de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> adsorbé avec le e<sup>-</sup> de la conduction (BC) ou avec O<sub>2</sub><sup>-•</sup> selon les équations (V-9) et (V-10) (Khataee AR et al, 2010) pour produire des radicaux qui sont connus pour être la principale espèce responsable des processus de dégradation photocatalytique des colorants organiques en présence de TiO<sub>2</sub> (Liao CH et al, 2001):



Les taux les plus élevés et la décoloration rapide obtenus sous irradiation solaire peuvent être expliqués par une autre source possible de HO<sup>•</sup> générée par la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Cette réaction a lieu seulement à irradiations λ < 300 nm pouvant être présentes dans l'irradiation solaire utilisée (Liao Ch, 2001). Dans le cas du CV, on peut remarquer, d'après le même tableau, qu'en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500 sous UV, les taux de décoloration augmentent pour atteindre une valeur maximale (R = 98,0%) avec la concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> mol/L. Au-delà de cette concentration, aucune amélioration du taux de décoloration n'est observée (R = 98,0%). De même, aucune amélioration significative n'est observée avec Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sous irradiation UV. (R = 99,1%). Sous irradiation solaire en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500, un taux de décoloration maximal (R = 99,0%) est atteint avec une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> mol/L suivie d'une légère diminution (R = 97,2%) à 10<sup>-1</sup>mol/L. La même tendance est observé en présence de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 où un maximum de taux de décoloration (R = 99,3%) est atteint avec une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-2</sup> mol/L suivie d'une légère diminution (R = 99,5%) à 10<sup>-1</sup>mol/L. La légère diminution du taux de décoloration du CV à une concentration supérieure en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être expliquée par la consommation de radicaux hydroxyle (•OH) par un excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> «Equations V-11 et V-12» (Liao CH et al, 2001) et les photoproduits des trous positifs (h<sup>+</sup>) «EquationV-13 » (Malato S et al, 2009).



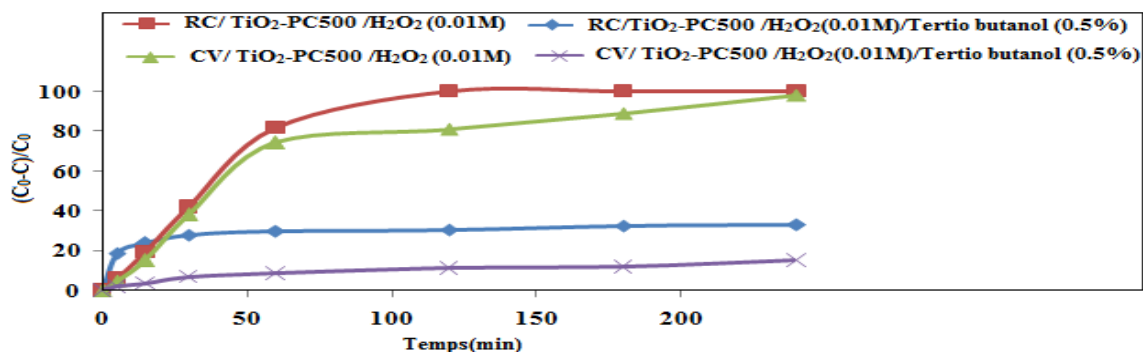
**Tableau V.3** Influence de concentration  $H_2O_2$  sur la photodécoloration de RC et CV en présence du  $Ag/TiO_2$ -PC500 et  $TiO_2$ -PC500. Conditions Experimentales: Dose des photocatalyseurs 1g/L, pH libre, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, sources d'irradiation: UV et Solaire, temps d'irradiation: 240 min.

$H_2O_2$ (mol/L)	<i>Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500</i>				<i>TiO<sub>2</sub>-PC500</i>			
	<i>RC</i>		<i>CV</i>		<i>RC</i>		<i>CV</i>	
	Taux de photodécoloration (%)		Taux de photodécoloration (%)		Taux de photodécoloration (%)		Taux de photodécoloration (%)	
	<i>UV</i>	<i>Solar</i>	<i>UV</i>	<i>Solar</i>	<i>UV</i>	<i>Solar</i>	<i>UV</i>	<i>Solar</i>
0	100	100	63,91	63,92	45,26	52,05	43,91	39,90
$10^{-3}$	100	100	74,80	79,81	53,08	53,08	53,31	56,01
$10^{-2}$	100	100	99,11	99,30	96,04	96,04	98,02	99,01
$10^{-1}$	100	100	99,10	98,53	96,04	96,04	98,03	97,22

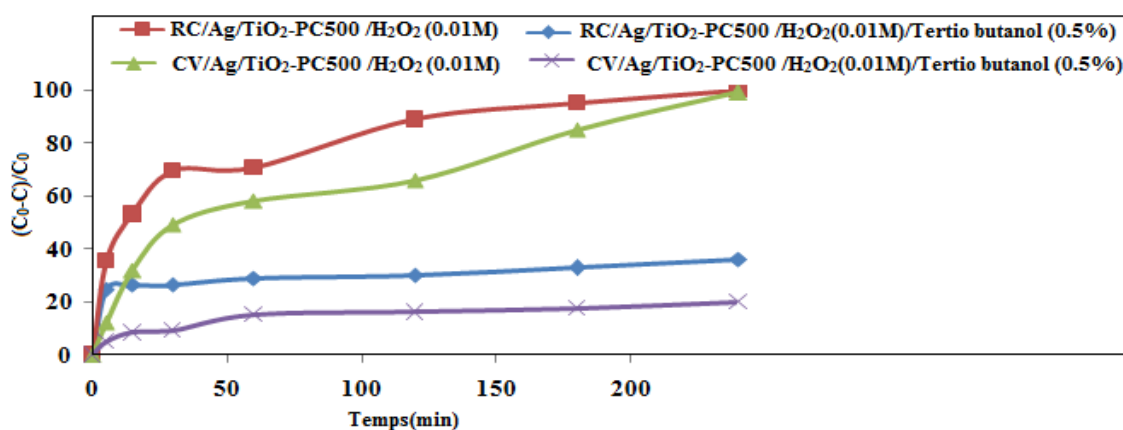
### V.4.5 Mise en évidence du rôle des radicaux $\cdot OH$

Il est admis que les radicaux produits ont un pouvoir oxydant élevé et oxydent non sélectivement la majorité des molécules organiques. le RC et CV ne font pas exception à cette règle. Le rôle des radicaux hydroxyle a été mis en évidence grâce à l'introduction du tertio-butanol utilisé comme piège à radical très efficace ce qui est bien montré dans la figure (a,b) V.8, le tertio-butanol ralentit la vitesse de dégradation des deux colorants en présence des deux photocatalyseurs.

a



b



**Figure.V.8** Inhibition de l'action des radicaux hydroxyle par le tertio butanol dans le système (a) TiO<sub>2</sub>-PC500/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV et (b) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm; TiO<sub>2</sub> = 1g, [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 0.01mole/L, [tertio] = 0,5%, λ<sub>irr</sub> = 365 nm

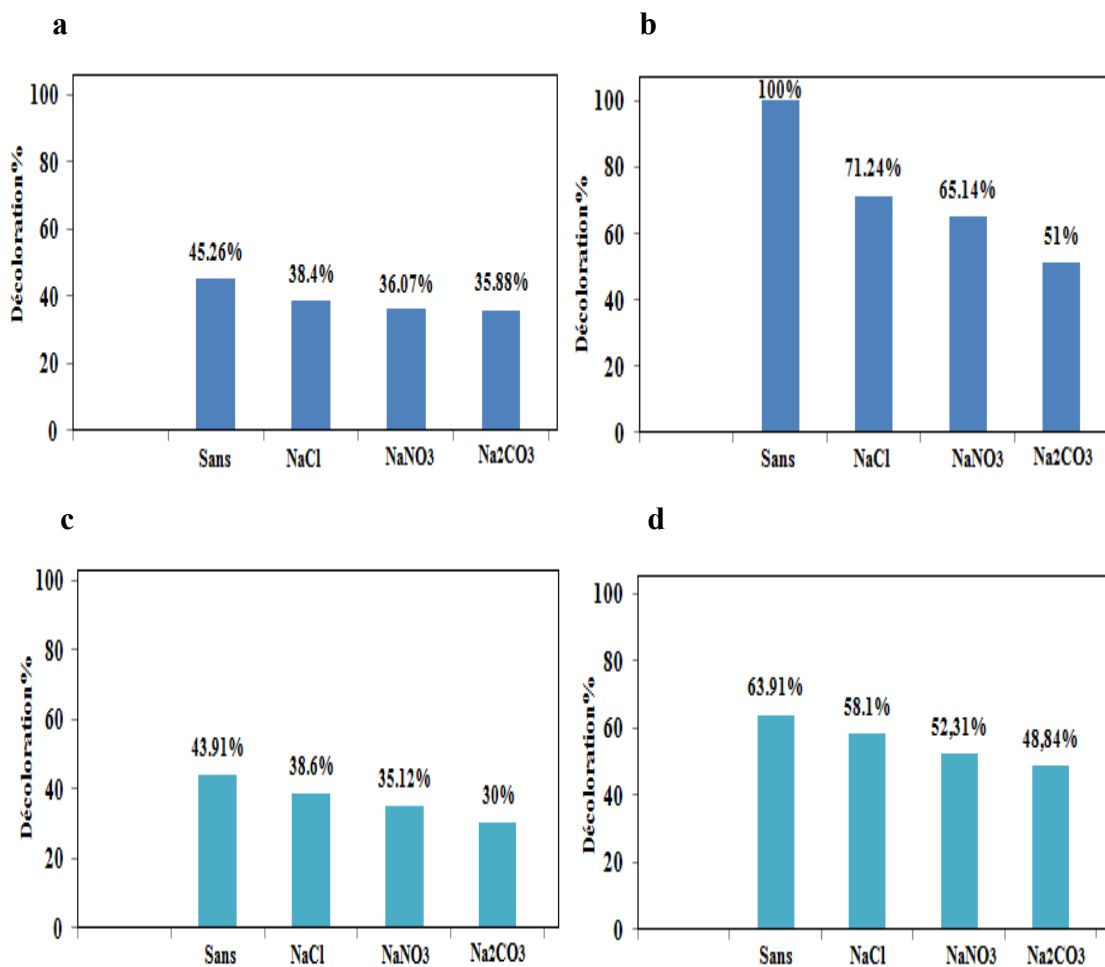
### V.4.6 Influence des sels

Les analyses physicochimiques de l'eau ont souvent révélé la présence d'ions telsque Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>..etc (Alahiane S et al, 2013). Pour évaluer l'effet de la présence de certains anions métalliques, les solutions de CV et RC en présence de TiO<sub>2</sub>-PC500 et d'Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et le sel de sodium comportant différents anions à une concentration de 10<sup>-2</sup> mol/L ont été irradiés pendant 240 min. On remarque à partir de la figure V.9 que l'ajout de ces ions au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition du rouge Congo et cristal violet sur l'Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 et TiO<sub>2</sub>-PC500 sous irradiation UV. On constate également que l'effet de la présence des carbonates sur l'efficacité de photodécoloration est plus important que celui observé avec les autres

anions. D'après la littérature, ces effets peuvent s'interpréter par le piégeage des radicaux  $\cdot\text{OH}$  par les ions dans le cas des chlorures et les hydrogénocarbonate selon les équations suivantes (Guillard Ch et al, 2003).



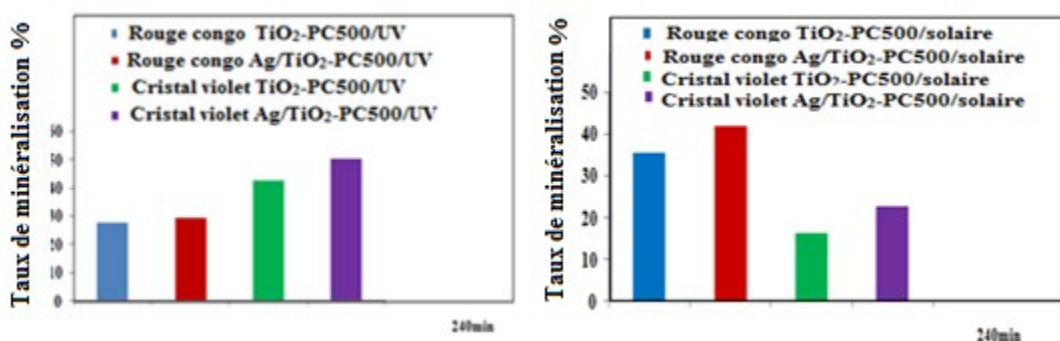
. L'inhibition de la dégradation du RC et CV par les sels inorganiques est selon l'ordre décroissant suivant: Carbonate > nitrate > chlorure.



**Figure V.9** Influence de la présence des sels sur le taux de décoloration des colorants: (a) RC (TiO<sub>2</sub>-PC500/UV irradiation), (b) RC (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV irradiation); (c) CV (TiO<sub>2</sub>-PC500, UV irradiation); (d) CV (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV irradiation). Conditions expérimentales: dose des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [CV] = 25 ppm, pH libre, temps d'irradiation 240min.

### V.5 Mesures de la DCO

Pour étudier le degré de minéralisation des colorants RC et CV, des mesures de DCO ont été effectuées pour les deux photocatalyseurs. Les histogrammes de la figure V.10 illustrent les absorptions de CR et de CV par la DCO, les deux photocatalyseurs sous irradiation UV et solaire. Presque dans tous les cas, les résultats indiquent clairement une meilleure efficacité de minéralisation de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 par rapport au TiO<sub>2</sub>-PC500. Cependant, bien que le taux de minéralisation du RC soit partiel, celui-ci s'améliore en présence de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 29,4% sous UV à 42,0% sous irradiation solaire. C'est le même ordre dans le processus de décoloration observé dans des conditions similaires. La DCO de CV diminue, en présence de Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, de 50,3% sous UV à 22,5% sous irradiation solaire. La différence dans la minéralisation des colorants rappelle l'effet de leurs groupes fonctionnels spécifiques.



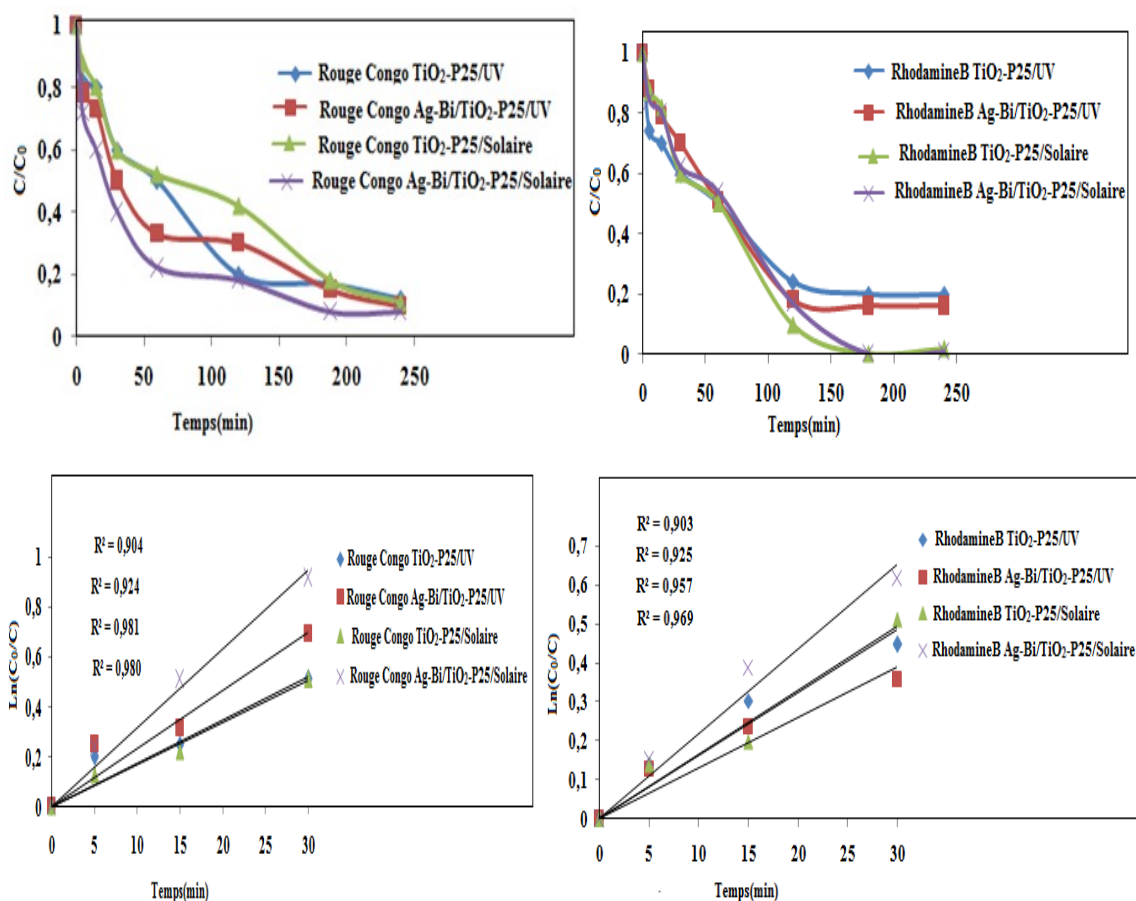
**Figure V.10** DCO pour RC et CV avec Ag / TiO<sub>2</sub>-PC500, TiO<sub>2</sub>-PC500 sous irradiations UV et solaire. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm; [CV] = 25 ppm, pH libre; dose des photocatalyseurs 1 g/L, temps d'irradiation = 240 min.

### V.6 Cénitique de la photodécoloration du rouge Congo et rhodamine B par TiO<sub>2</sub>-P25 et Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 sous irradiations UV et solaire

#### V.6.1 Modélisation de la cinétique de photodécoloration des colorants (RC et RhB)

L'étude cinétique de la photodécoloration des colorants rouge Congo et rhodamine B a été réalisée sur des solutions de concentrations initiales [RC]<sub>0</sub> = 50 ppm, [RhB]<sub>0</sub> = 25 ppm, pH naturel en présence du TiO<sub>2</sub>-P25 et Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25. On observe une décoloration presque totale avec l'irradiations UV et solaire. On constate à partir de la figure V.11 que ce processus de photodécoloration présente une allure exponentielle (C =

$C_0e^{-kt}$ ) avec des variations linéaires, caractéristiques d'une cinétique apparente d'ordre 1. La constante apparente de vitesse  $k_{app}$  qui correspond à la pente de la droite a été décrite précédemment (Equation V-1).

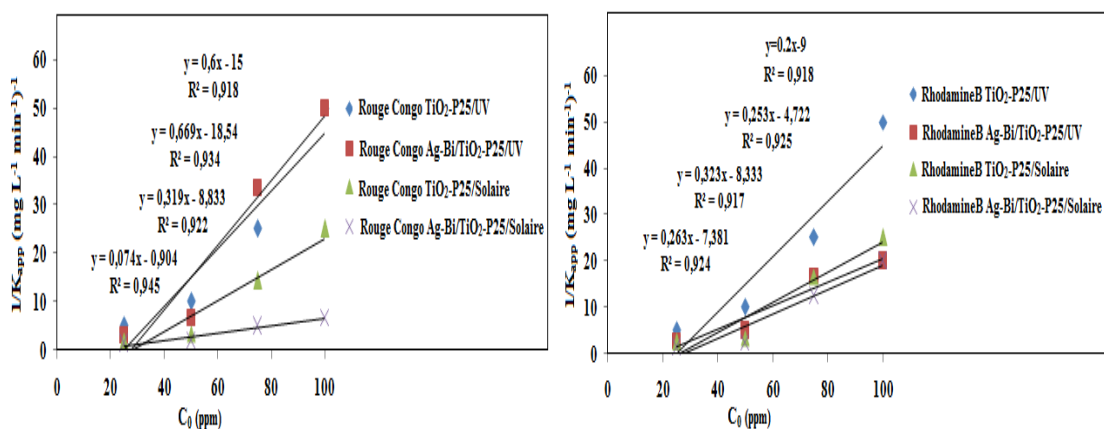


**Figure V.11** Cinétique de la photodécoloration du rouge Congo et rhodamine B en présence du TiO<sub>2</sub>-P25 et Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 sous irradiation UV et solaire. Conditions expérimentales: dosage des photocatalyseurs 1g/L, [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, pH naturel.

### V.6.2 Etude du modèle Langmuir-Hinshelwood

La vitesse globale de la dégradation photocatalytique sur une surface catalytique est donnée, en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Ce modèle repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir c'est-à-dire s'adsorbent à la surface du photocatalyseur (Zhao D et al, 2007; Chung Y-C et al, 2009; YuC-H et al, 2010) comme décrit précédemment (sections V-2, V-3).

Le tracé de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale  $C_0$  du RC et RhB en présence de  $TiO_2$ -P25 et Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25 est montré sur la figure V.12 montre une relation linéaire entre  $1/k_{app}$  et  $C_0$ . La pente de la droite obtenue correspond à  $1/k_r$  et l'ordonnée à l'origine est égale à  $(1/k_r K_{LH})$ . L'obtention d'une droite de la fonction ( $1/k_{app} = fct(C_0)$ ) indique que la réaction suit bien le modèle de L-H, qui est largement adopté par de nombreux chercheurs (Houas A et al, 2001; Hachem C et al, 2001; Parra S et al, 2002; Qourzal S et al, 2005). La photodécoloration du RC et RhB se produit donc essentiellement à la surface du  $TiO_2$ -PC500 et Ag/ $TiO_2$ -PC500. Le tableau V.4 rassemble les valeurs de la constante apparente de vitesse ( $k_r$ ) et de la constante d'équilibre d'adsorption  $K_{LH}$  observées pour le RC et RhB.



Fi

**Figure V.12** Représentation graphique des variations de  $1/k_{app}$  en fonction de la concentration initiale des colorants en présence de  $TiO_2$ -P25 et Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25. Conditions expérimentales: [RC], [RhB] = 25-100 ppm, [ $TiO_2$ ] = 1g /L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire= 240 min.

**Tableau V.4** Constante du modèle de Langmuir–Hinshelwood pour la photodécoloration de RC et RhB en présence de  $TiO_2$ -P25 et Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25 sous irradiations UV et solaire. Conditions expérimentales: [RC], [RhB] = 25-100 ppm, [ $TiO_2$ ] = 1g /L ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

	$k_r$ (mg/ L .min)	$K_{LH}$ (L/ mg)	$R^2$
Rouge Congo $TiO_2$ -P25/UV	1,666	0,040	0,918
RougeCongo Ag-Bi/ $TiO_2$ .P25/UV	1,494	0,0360	0,934
RhodamineB $TiO_2$ -P25/UV	3,134	0,0361	0,922
RhodamineB Ag-Bi/ $TiO_2$ P25/UV	13,513	0,081	0,945
RougeCongo $TiO_2$ -P25/solaire	5	0,022	0,918
RougeCongo Ag-Bi/ $TiO_2$ P25/solaire	3,952	0,053	0,925
RhodamineB $TiO_2$ -P25/solaire	3,095	0,038	0,917
RhodamineB Ag-Bi/ $TiO_2$ P25/solaire	3,802	0,035	0,924

### V.3.3 Détermination du taux de recouvrement $\theta$

Le taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de TiO<sub>2</sub>-P25 et Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 peut être évalué par la relation qui décrit précédemment (SéctionV-4). Les résultats sont résumés dans le tableau V.5 ci-dessous:

**Tableau V.5** Taux de recouvrement ( $\theta$ ) de la surface de TiO<sub>2</sub> P25 et Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 en fonction de la concentration initiale du RC et RhB sous irradiations UV et solaire. Conditions expérimentale: [RC], [RhB] = 25-100 ppm, [TiO<sub>2</sub>] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min

C <sub>RC,RhB</sub> (ppm)	25	50	75	100
$\theta_{\text{RCTiO}_2\text{-P25/UV}}$ (%)	0,500	0,666	0,750	0,800
$\theta_{\text{RCAg-Bi/TiO}_2\text{-P25/UV}}$ (%)	0,473	0,642	0,729	0,782
$\theta_{\text{RhBTiO}_2\text{-P25/UV}}$ (%)	0,474	0,643	0,730	0,783
$\theta_{\text{RhBAg-Bi/TiO}_2\text{-P25/UV}}$ (%)	0,669	0,801	0,858	0,890
$\theta_{\text{RCTiO}_2\text{-P25/solaire}}$ (%)	0,354	0,523	0,622	0,687
$\theta_{\text{RCAg-Bi/TiO}_2\text{-P25/solaire}}$ (%)	0,569	0,726	0,798	0,841
$\theta_{\text{RhBTiO}_2\text{-P25/solaire}}$ (%)	0,487	0,655	0,740	0,791
$\theta_{\text{RhBAg-Bi/TiO}_2\text{-P25/solaire}}$ (%)	0,466	0,636	0,724	0,777

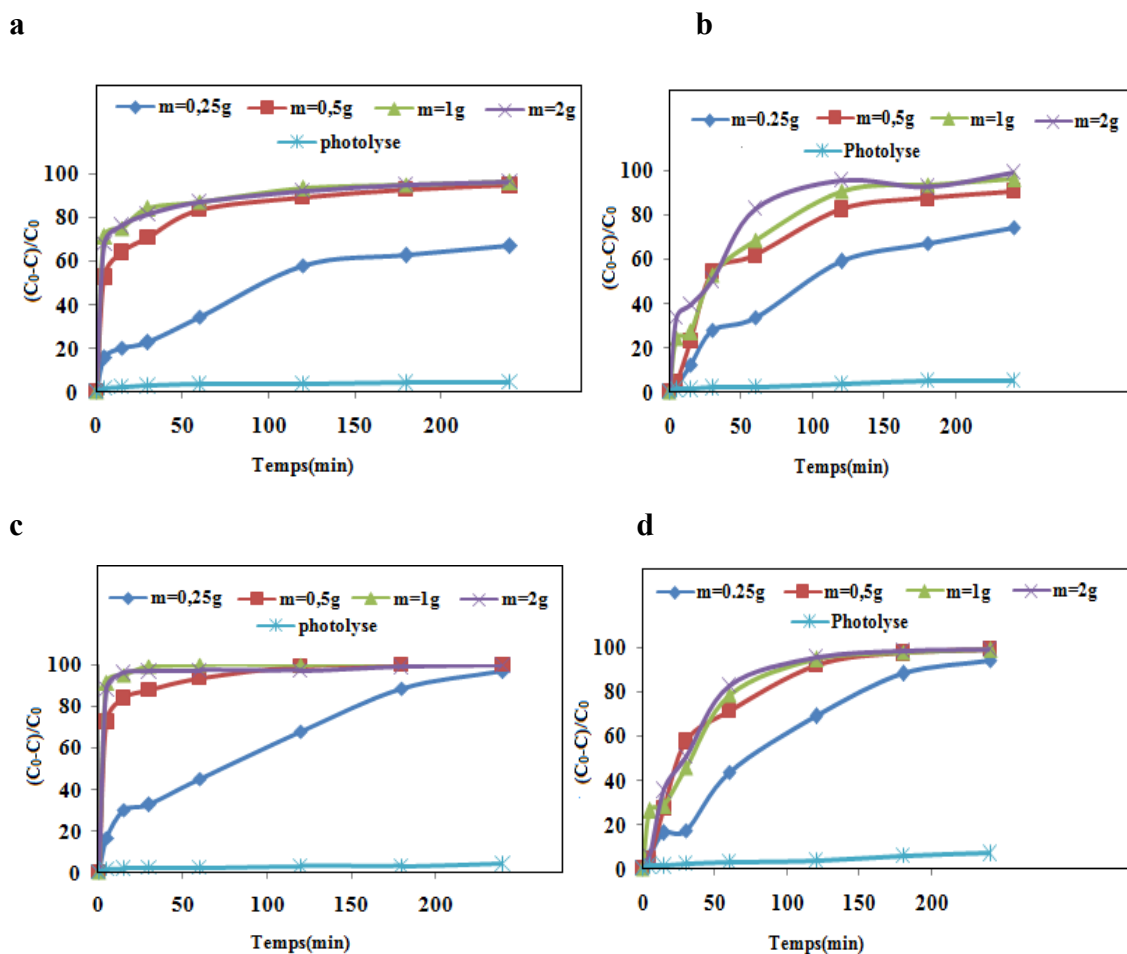
Le taux de recouvrement a été calculé en utilisant la constante d'adsorption ( $K_L$ ) déterminée selon le modèle de Langmuir. Les résultats présentés dans le tableau V.5 confirment que le taux de recouvrement de la surface augmente avec l'augmentation de la concentration initiale.

### V.7 Influence de quelques paramètres sur la photodécoloration des deux colorants par Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 sous irradiations UV et solaire

#### V.7.1 Influence de la masse du photocatalyseur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25

L'effet de la masse de Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 sur la vitesse de décoloration du rouge Congo et rhodamine B a été étudié pour une concentration initiale des deux colorants (50 ppm, 25 ppm) respectivement et pour la masse Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 comprises entre (0,25g à 2g). Cette représentation (FigureV.13) montre que dans le domaine des faibles concentrations, la vitesse de décoloration de RC et RhB augmente avec la concentration du Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 sous irradiation UV et visible. Cette augmentation est observée jusqu'à une concentration d'environ 1g/L puis pour des concentrations de photocatalyseur plus élevé, on constate qu'aucun effet positif sur la vitesse n'est observé. On peut déduire que pour notre étude, la concentration optimale déterminée est d'environ 1 g/L. Ce fait s'explique

par l'augmentation du nombre des particules de Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, par celle du nombre de photons absorbés et aussi par le nombre de molécules de chaque polluant adsorbé. Ainsi, dans les suspensions possédant les concentrations les plus élevées, la décoloration se produit seulement sur les bords du réacteur à cause des effets de dispersion de la lumière. Ce qui entraîne une diminution de l'activité du photocatalyseur (**Haque M1 et al, 2012**).

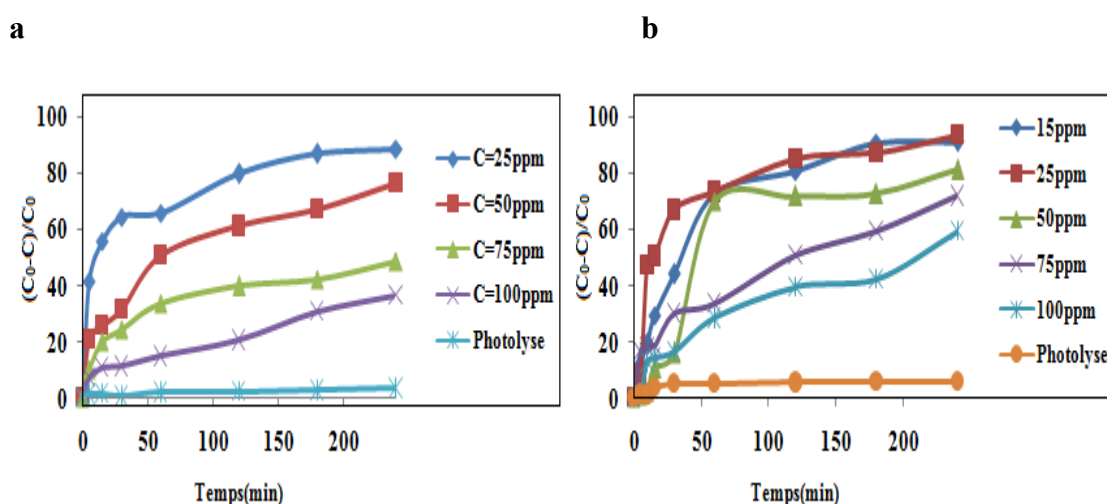


**Figure V.13** Influence de la concentration du Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 sur la photodécoloration du RC et RhB: (a)RC/UV et (b)RhB/UV irradiation; (c) RC/solaire et (d) RhB /solaire irradiation. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, [TiO<sub>2</sub>] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

### V.7.2 Effet de la concentration

Dans tous les procédés de traitement des eaux, l'effet de la concentration en polluant est d'une importance majeure. Il est donc intéressant d'étudier ce paramètre, étant donné que les concentrations caractéristiques en colorants dans l'eau utilisée par l'industrie textile persistent dans la gamme de 10 à 50 ppm. (**Guettaï N et al, 2005**). La figure V.14 montre

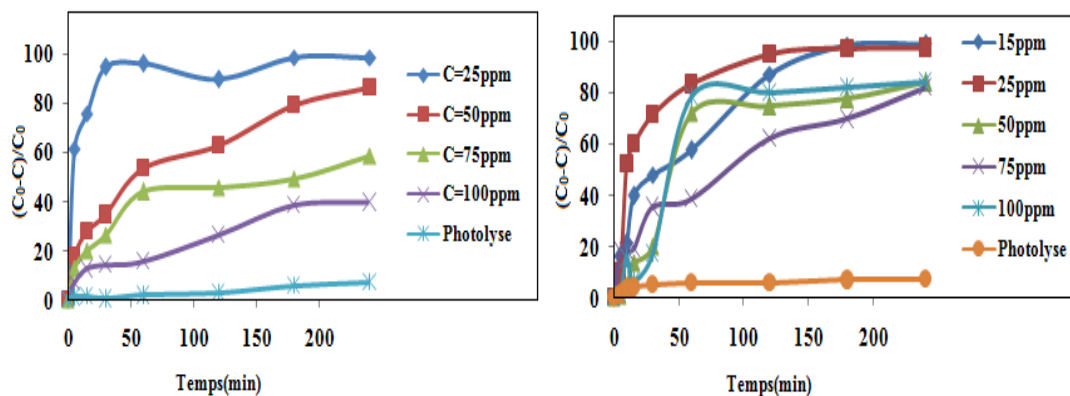
le pourcentage de la photodécoloration à diverses concentrations initiales (15 à 100 ppm) de RC et RhB avec une masse du Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25 est 1g/L .A partir de ces résultats on remarque que a des faibles concentrations (15 ppm à 50 ppm) le taux de décoloration est élevé sur les deux colorants RC et RhB mais à des concentrations élevé le taux de décoloration est diminuer. À concentration plus élevée, la décoloration s'est avérée être moindre. Cela peut être parce que la concentration de colorant augmente les particules de photocatalyseurs adsorbent de plus en plus de colorant. Par conséquent, la lumière (UV et visible) n'atteint pas la surface du photocatalyseur(Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25). À concentration plus élevée, la lumière voyage jusqu'à une plus petite distance (**Sahoo C et al, 2005**).



**Figure V.14** Influence de la concentration initiale des colorants sur la photodécoloration du RC et RhB: (a) RC/UV et (b) RhB/UV irradiation. Conditions expérimentales: [Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25] = 1g/L; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

c

d



**Figure V.14 (suite)** Influence de la concentration initiales des colorants sur la photodécoloration du RC et RhB: (c) RC/solaire et (d) RhB /solaire irradiation. Conditions expérimentales:  $[TiO_2] = 1g/L$ ; pH naturel; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

### V.7.3 Effet du pH

Pour étudier l'effet du pH sur la photodécoloration de rouge Congo et rhodamine B, des expériences ont été réalisées en faisant varier le pH dans la gamme 1,5–11,5. Les conditions expérimentales étaient les concentrations du rouge Congo et rhodamine B 50 ppm et 25 ppm respectivement,  $TiO_2$  1,0 g/L sous irradiations solaire et UV. Le pH a été ajusté par addition d'acide nitrique ( $HNO_3$  à 1N) pour les milieux acides et par addition de soude pour les milieux basiques ( $NaOH$  à 0.1N). La figure V.14 montre le taux de dégradation du RC et RhB sous irradiations solaire et UV par Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25 après 240 min qui étaient de 100; 98,82; 86,35; 48,23; 45,70% ; 100; 95,82; 80,35; 42,23, 42,70% et 99,04; 97,12; 97,05; 94,56%; 96,07; 97,04; 97,12; 94,64; 93,53% respectivement.

D'après ces résultat on constate que:

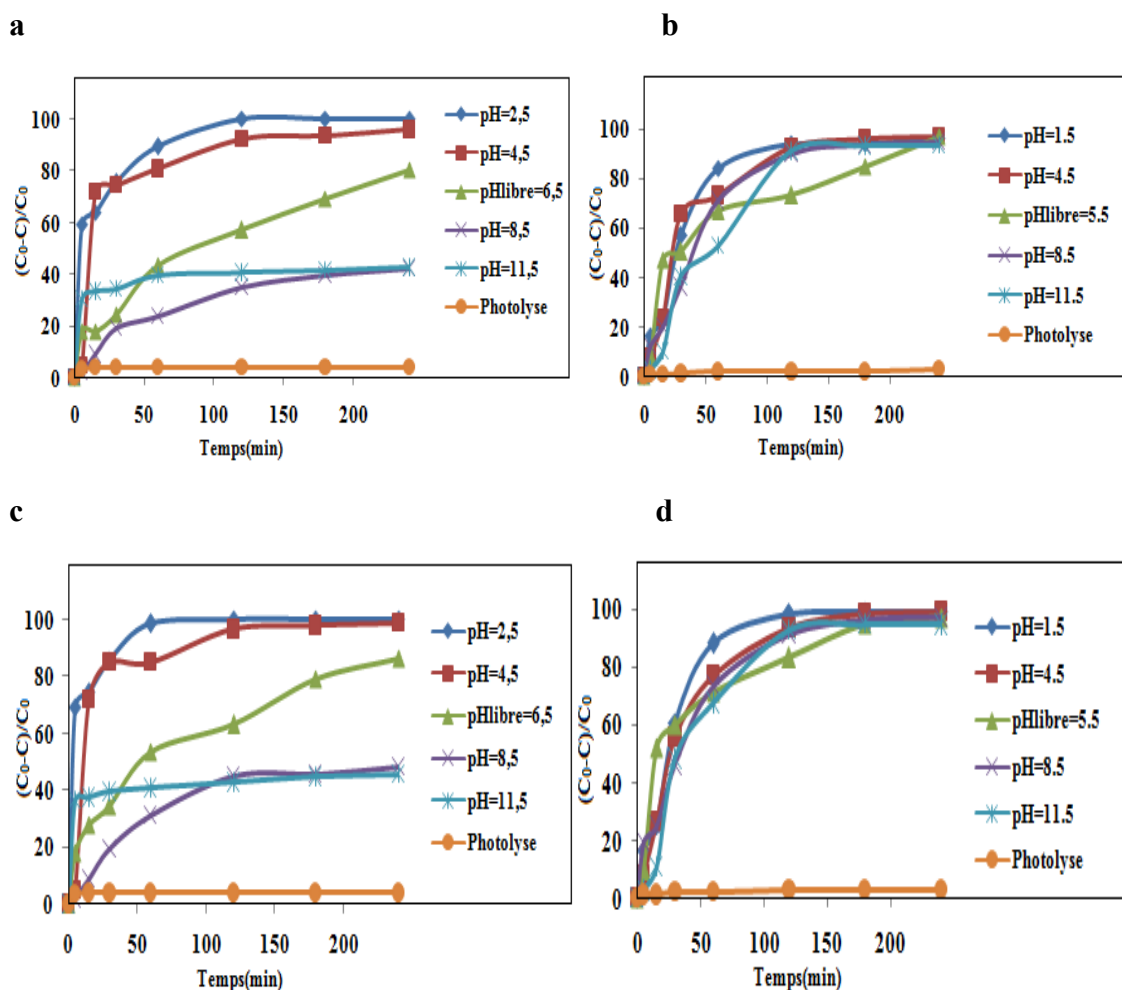
- Pour le rouge Congo le processus est rapide à pH acide, moins rapide à pH basique.
- Pour le rhodamine B le taux est constant dans tout l'intervalle du pH.

La surface de Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25 est positivement chargée dans des milieux acides ( $pH < pH_{PZC}$ ) et négativement chargée dans des conditions basiques ( $pH > pH_{PZC}$ ). Le point de charge zéro (pzc), existe à  $pH = 7,2$  pour le Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25

-Pour le RC (chargé négativement) et à un pH tel que:  $pH < pH_{PZC}$  (milieu acide), une forte adsorption de ce colorant sur les particules de Ag-Bi/ $TiO_2$ -P25 est observée laquelle

est attribuée probablement, à l'attraction électrostatique de la charge positive de  $\text{TiO}_2$  ( $\text{TiOH}_2^+$ ) et de la charge négative de la forme anionique de colorant.

Les changements dans la spéciation de ce colorant qui sont représentés par la protonation ou la déprotonation de ce substrat, peuvent changer les caractéristiques d'adsorption et l'activité d'oxydoréduction. Dans la solution basique, il y a une répulsion Coulombienne entre la surface chargée négativement du semi conducteur et du colorant sous sa forme anionique. Ce qui diminue donc la photo-oxydation dans ces conditions (**Konstantinou IK et al, 2004; Habibi MH et al, 2005; BouanimbaN, 2014**).

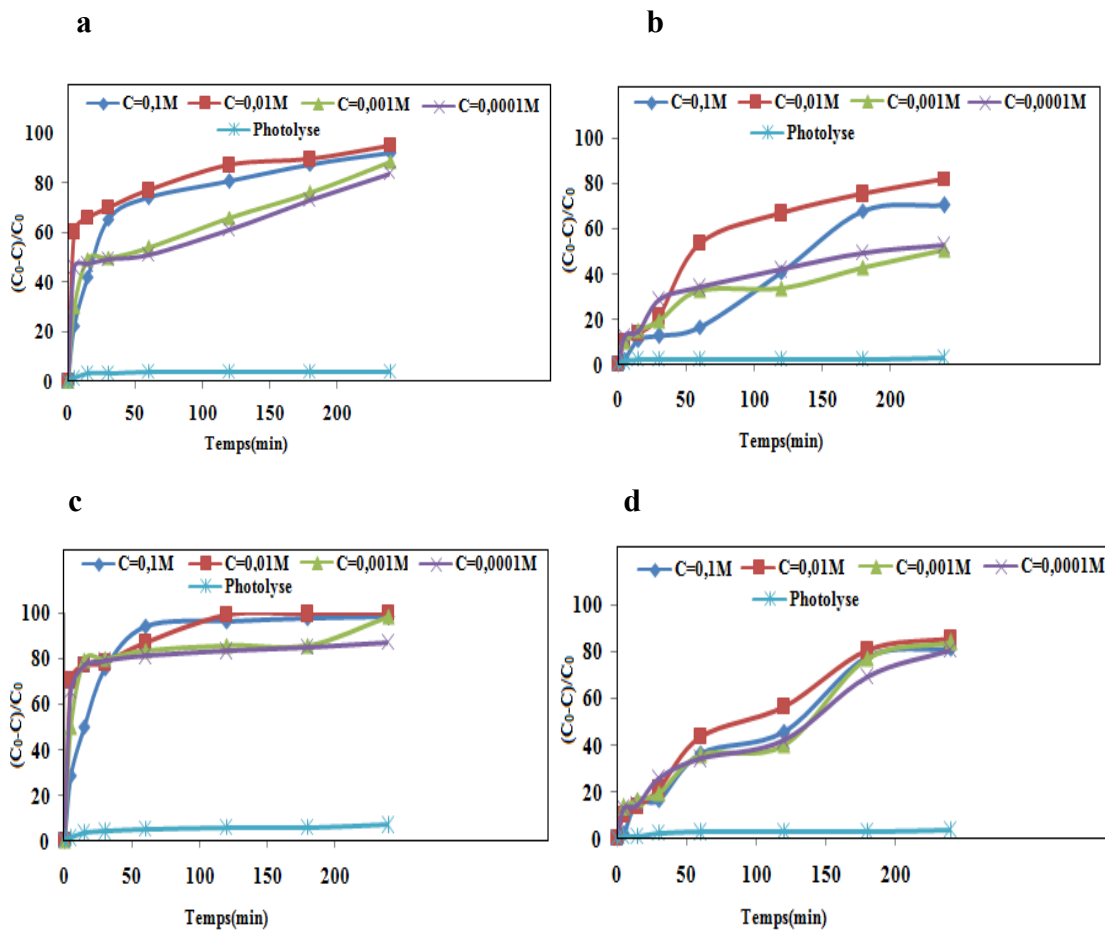


**FigureV.15** Influence du pH sur la photodécoloration des colorants (a) RC/UV et (b) RhB/UV irradiation; (c) RC/solaire et,(d) RhB /solaire irradiation. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm, [Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25] = 1g/L; temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

### V.7.4 Effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

L'ajout du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut jouer un rôle important dans l'accélération de la décoloration de colorants azoïques parce que c'est un meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. Dans cette étude la concentration des deux colorants étant à 25 et 50 ppm pour RhB et RC, 1g pour le photocatalyseur (Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25) et on a fait varier la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 10<sup>-4</sup> à 10<sup>-1</sup> mol/L. La figure V.16 illustre le taux de décoloration des colorants RC et RhB sous irradiation UV et solaire. L'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> accélère la vitesse initiale de disparition des colorants RC et RhB, qui atteint un maximum.

Cet accroissement de vitesse peut être attribué à une augmentation de la concentration des radicaux <sup>•</sup>OH à la surface de TiO<sub>2</sub> selon l'équation décrite précédemment (Équations V-9, V-10). L'effet de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sur la cinétique de la photodécoloration, n'est pas toujours positif et cela dépend du système étudié. Ainsi on remarque que pour une grande concentration en peroxyde d'hydrogène, plusieurs auteurs (**Legrini O et al, 1993; Malato S et al, 2002; Chu W et al, 2004**), ont observé une inhibition des cinétiques de la photodécoloration. Cela est dû à la consommation des radicaux <sup>•</sup>OH et à la formation des radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> lesquels sont beaucoup moins réactifs. Ce comportement est illustré par les équations (V-11, V-12, V-13). Pour éviter l'effet d'inhibition et la diminution de l'efficacité de processus il devrait être ajouté le peroxyde d'hydrogène à une concentration optimale afin d'obtenir la décoloration la plus efficace (10<sup>-2</sup> mole/L dans notre étude).



**Figure V.16** Influence de concentration  $H_2O_2$  sur la photodécoloration de RC et RhB, (a) RC/UV et (b) RhB/UV irradiation; (c) RC/solaire et (d) RhB /solaire irradiation. Conditions expérimentales: [RC] = 50 ppm, [RhB] = 25 ppm [Ag -Bi/TiO<sub>2</sub>-P25] = 1g/L, pH naturel, temps d'irradiation UV/solaire = 240 min.

### V.8 Conclusion

Dans ce chapitre on a étudié la photodécoloration du rouge Congo et cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et rouge Congo et rhodamineB sur  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$  sous irradiations UV et solaire. Les résultats obtenus montrent que :

- Le taux de décoloration a été inférieure à 3% pour le RC et CV et sous les deux irradiations (UV et solaire) donc la photolyse directe est négligeable.
- La photodécoloration est presque totale avec l'irradiations UV et solaire, ce processus de phodécolorartion présente une allure exponentielle ( $C = C_0e^{-kt}$ ) avec des variations linéaires, caractéristiques d'une cinétique apparente d'ordre 1.
- D'après les constantes des deux modèles d'adsorption et photocatalyse, on conclut que  $K_{LH}$  est nettement supérieure à  $K_L$ .
- Le taux de recouvrement de la surface augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants (RC et CV) et (RC, RhB).
- La concentration optimale du photocatalyseurs  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$  pour atteindre une grande efficacité photocatalytique est 1 g/L.
- Le taux de photodécoloration diminue lorsque la concentration du (RC et CV) et (RC, RhB) augmentent.
- Le taux de photodécoloration du RC (colorant anionique) augmente avec l'acidification de la solution en présence de trois photocatalyseurs sous irradiations UV et solaire. Cependant, le taux d'élimination du CV (colorant cationique) augmente avec l'augmentation des valeurs de pH parcontre le rhodamine B le taux reste constant dans tout les valeurs du pH (1,5-11).
- L'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la vitesse initiale de disparition des colorants RC, CV et RhB sous les deux irradiations et avec les trois photocatalyseurs, qui atteint un maximum.
- L'ajout des anions au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition du rouge Congo et cristal violet sur l' $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  sous irradiation UV et solaire.

## Résultats et discussions

---

- La différence dans la minéralisation des colorants rappelle l'effet de leurs groupes fonctionnels spécifiques.

# **Conclusion générale**

## Conclusion générale

---

- Les études réalisées dans ce travail s'intéressent à la dégradation des trois colorants par la modification de deux photocatalyseurs en l'occurrence le TiO<sub>2</sub>-PC500 et le TiO<sub>2</sub>-P25). Ces derniers génèrent des radicaux hydroxyle qui sont capables de dégrader les molécules organiques (RC, CV et RhB) persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé.

➤ La première partie a été consacrée à :

- L'étude de l'adsorption du rouge Congo et cristal violet sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que :

- La rétention des colorants rouge Congo et cristal violet par TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 est rapide avec un temps de contact égal à 30 minutes et qu'une masse de TiO<sub>2</sub> correspondant 1g est une masse optimale et une concentration initiale optimale pour [RC]<sub>0</sub> = 50 ppm, [CV]<sub>0</sub> = 25 ppm.

- Le rouge Congo qui a une structure anionique la quantité adsorbée est en maximale à un pH = 4,5 et pour le cristal violet qui a une structure cationique la quantité adsorbée est en maximale à un pH = 11.

- La température a un effet positif sur l'adsorption du rouge Congo et cristal violet sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

- Les paramètres thermodynamiques d'adsorption montrent que les réactions d'adsorption de RC et CV sur TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 sont endothermiques ( $\Delta H^\circ > 0$ ).

- Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption des colorants RC et CV sur le TiO<sub>2</sub>-PC500 et Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

- Le modèle de Freundlich est mieux adapté que le modèle de Langmuir pour le cristal violet et que Langmuir est le meilleur modèle avec le rouge Congo.

- L'étude de l'adsorption du rouge Congo et rhodamine B sur Ag-Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, TiO<sub>2</sub>-P25, Bi/TiO<sub>2</sub>-P25, bentonite, les résultats obtenus montrent que :

- Le taux de disparition du RC et RhB augmente rapidement avec le temps et le maximum de disparition des colorants (RC, RhB) est obtenu à partir de 30 minutes.

- La masse optimale d'adsorbants égale à 1g/L avec une concentration initiale pour [RC]<sub>0</sub> = 50 ppm, [RhB]<sub>0</sub> = 25 ppm.

- L'adsorption du RC est maximale en milieu acide alors que le RhB est adsorbé au maximum à pH 5 et reste presque constant jusqu'à la limite de l'étude à pH 11.

## Conclusion générale

---

- La température conduit un effet positif sur l'adsorption du RC et RhB.
- Le modèle cinétique du pseudo-second ordre est le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du colorant RC et Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre est le plus adapté pour la modélisation de la cinétique d'adsorption de colorant RhB.
- le modèle de Freundlich est mieux adapté que le modèle de Langmuir pour RC et RhB.

➤ La deuxième partie a été consacrée à :

la photodégradation du rouge Congo et cristal violet sur  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et rouge Congo et rhodamine B sur  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$  sous irradiations UV et solaire.

Les résultats obtenus montrent que :

- Le processus de photodécoloration présente une allure exponentielle ( $C = C_0 e^{-kt}$ ) avec des variations linéaires, caractéristiques d'une cinétique apparente d'ordre 1.
- Le taux de recouvrement de la surface augmente avec l'augmentation de la concentration initiale des colorants (RC et CV) et (RC, RhB).
- La concentration optimale du photocatalyseur  $\text{TiO}_2\text{ PC500}$ ,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag-Bi/TiO}_2\text{-P25}$  pour atteindre une grande efficacité photocatalytique est 1 g/ L.
- Le taux de photodécoloration du RC (colorant anionique) augmente avec l'acidification de la solution en présence de trois photocatalyseurs sous irradiations UV et solaire. Cependant, le taux d'élimination du CV (colorant cationique) augmente avec l'augmentation des valeurs de pH par contre le rhodamine B le taux reste constant dans tout les valeurs du pH (1,5-11).
- L'addition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  accélère la vitesse initiale de disparition des colorants RC, CV et RhB sous les deux irradiations et avec les trois photocatalyseurs, qui atteint à 100%.
- L'ajout des anions au milieu réactionnel, entraîne une diminution notable de la cinétique de disparition du rouge Congo et cristal violet sur l' $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  sous irradiation UV.

## **Conclusion générale**

---

- La différence dans la minéralisation des colorants (RC et CV) avec les deux photocatalyseurs ( $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{Ag/ TiO}_2\text{-PC500}$ ) et sous l'irradiations UV et solaire rappelle l'effet de leurs groupes fonctionnels spécifiques

En conclusion l'amélioration de l'activité du  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et l'utilisation des rayonnements visibles naturels d'un point de vue écologique et économique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux. Le traitement d'un effluent réel issu de l'industrie textile peut être réalisé par l'application de ce procédé, a démontré une efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants, pouvant atteindre des taux de minéralisation très importants.

# **Références bibliographiques**

- Abdelouahab C, Ait Amar H. Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires. *Revue. Int. SCI de l'Eau.*, 3, 33-40, 1987.
- Adak A, Bandyopadhyay M, Pal A. Removal of crystal violet dye from wastewater by surfactant-modified alumina. *J. Sep. Purif. Technol.*, 44, 139-144, 2005.
- Afnor. « la qualité de l'eau », tome II. NFT., 90-102, 1999.
- Aguedach A, Brosillon S, Morvan J. et al. Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO<sub>2</sub> coated on non woven paper with SiO<sub>2</sub> as a binder. *J. Hazard. Mater.*, 150(2), 250-256, 2008.
- Alahiane S, Qourzal S, El Ouardi M, et al. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>). *J. Mater. Environ. Sci.*, 4(2), 239-250, 2013.
- Albertazzi S, Baraldini I, Busca G, et al. Noble Metal Containing Al/Ce/Mg Pillared Montmorillonite Clay as Catalyst in Hydrotreating of LCO Fractions. *J. Applied Clay Science*, 29, 224-234, 2005.
- Aleksandra BN, Sandić ZP, Danijela D. Macroporous And Non-Porous Amino Functionalized Glycidyl Methacrylate Based Copolymers For Hexavalent Chromium Sorption. *J. Materials science research.*, 4(5), 299-316, 2011.
- Amalric L, Guillard C, Blanc-Brude E, et al. Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties. *J. Water Research.*, 30, 1137-1142, 1996.
- Anpo M. In *Green Chemistry*; Tundo, P., Anatas, P., Eds.; Oxford University Press, 2000.
- Arbuj SS, Hawaldar RR, Mulik UP, et al. Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation. *J. Mater. Sci. Eng. C.*, 168 (1-3), 90-94, 2010.
- Arslan L, Balcioglu I A, Bahnemann DW. Advanced chemical oxidation of reactive dyes in simulated dyehouse effluents by ferrioxalate-Fenton/ UVA and TiO<sub>2</sub>/UV-A processes. *J. Dyes and Pigments.*, 47, 207 – 218, 2000.

## Références bibliographiques

---

- Atiqur Rahman M, Qamar M, Muneer M, et al. Semiconductor Mediated Photocatalysed Degradation of a Pesticide Derivative, Acephate in Aqueous Suspensions of Titanium Dioxide. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 9, 1, 2006.
- Awazu K, Fusimaki M, Rockstuhp C, et al. A Plasmonic Photocatalyst Consisting of Silver Nanoparticles Embedded in Titanium Dioxide. *J. American Chemical Society.*, 130 (5), 1676–1683, 2008.
- Ayed L, Chaieb K, Cheref A. Biodegradation of triphenylmethane dye Malachite Green by *Sphingomonas paucimobilis*. *J. World Microbiol Biotechnol.*, 25(4), 705-711, 2009.

---

### -B-

---

- Bacsa RR, Kiwi J. Effect of rutile phase on the photocatalytic properties of nanocrystalline titania during the degradation of p-coumaric acid. *J. Appl. Catal. B.*, 16, 19-29, 1998.
- Bamba D, Zoro1 EG, Coulibaly M. Comparative studies of the photocatalytic activity of different materials : effect of physicochemical parameters. *J. Innovation and Applied Studies.*, 25, 283-293, 2018.
- Barka N, Qourzal S, Assabbane A, et al. Photocatalytic degradation of an azo reactive dye, Reactive Yellow 84, in water using an industrial titanium dioxide coated media. *J. Arabian Chemistry.*, 3, 279-283, 2010.
- Baudin I, Laine J M, Dionysiou DD, et al. Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water. *J. Appl. Catal. B.*, 26, 153-171, 2000.
- Behnajad MA, Modirshahla N, Shokri M, et al. Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by silver doping; Photodeposition versus liquid impregnation methods. *J. Global Nest.*, 10(1), 1-7, 2008.
- Ben Mansour H, Boughzala O, Dridi D, et al. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. A review. *J. Water Science.*, 24(3), 209-238, 2011.
- Bertus LM, Carcel RA. Prediction of TiO<sub>2</sub> and W<sub>03</sub> nanopowders surface charge by the evaluation of point zero charge (PZC). *J. Environ. Eng. Manag.*, 10(8), 1021-1026, 2011.
- Bhatkhnade DS, Kamble SP, Sawant SB, et al. Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *J. Chem. Eng.*, 102, 283-290, 2004.

## Références bibliographiques

---

- **Bhattacharyya KG, Gupta SS** Adsorptive accumulation of Cd(II), Co(II), Cu(II), Pb(II), and Ni(II) from water on montmorillonite: Influence of acid activation. *J. Colloid and Interface Science.*, 310,411-424, 2007.
- **Bhattacharyya KG, Gupta SS.** Influence of Acid Activation of Kaolinite and Montmorillonite on Adsorptive Removal of Cd(II) from Water. *J.Chemical Engineering.*, 136, 1-113, 2008.
- **Binitha NN, Sugunan S.** Preparation, Characterization and catalytic activity of titania pillared montmorillonite clays. *J. Microporous and Mesoporous Materials.*, 93,82-89, 2006.
- **Bickley RI, Gonzalez-Carreno T, Lees JS, et al.** A structural investigation of titanium dioxide Photocatalysts. *J. Solid State Chem.*, 92,178-190, 1991.
- **Bizani E, Fytianos K, Poulios I, et al.** Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide suspensions. *J. Hazardous Materials.*, 36,85-94, 2006.
- **Bockelmann D, Lindner M, Bahnemann D.** From nano-sized particles to commercial products: the search for novel photocatalysts. *Fine particles Science and Technology.*, 675 – 689, 1996.
- **Bouanimba N.** Modelisation et optimisation de la cinétique de dégradation photocatalytique de polluants organiques en solution aqueuse, thèse doctorat, Université de Constantine, page 1, 2009.
- **BouanimbaN,** Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>», Thèse de doctorat en science. Université de Constantine, page1. 2014.
- **BouberkaZ, Kacha S, Kameche M, et al.** Sorption study of an acid dye from an aqueous solutions using modified clays. *J. Hazardous Materials.*, 119, 117-124, 2005.
- **Boudali LK, Ghorbel A, Tichit D, et al.** Synthesis and characterization of titanium-pillared montmorillonites. *J.Microporous Materials.*, 2,525-535, 1994.
- **Boulinguez B, Bouzaza A, Merabet I, et al.** Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor: Degradation kinetic modeling with contribution of mass transfer. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 200, 254–261, 2008.
- **Bonnefont-Rousselot D.** Oxydation des lipoprotéines et mécanisme d'action des anti-oxydants : apport de la radiolyse gamma. *J. Annales de Biologie Clinique.*, 57(4), 409-416, 2015.

## Références bibliographiques

---

- Braconnier B, Pez CA, Lambert S, et al. Ag- and SiO<sub>2</sub>-doped porous TiO<sub>2</sub> with enhanced thermal stability. *J. Microporous and Mesoporous Materials.*, 122, 247-254, 2009.
- Brown MA, Devito SC. Predicting azo dye toxicity. A review. *Critical in Environ. Sc. and Techn.*, 23, 249-324, 1993.

---

### -C-

---

- Cadena FJ. Use of tailored bentonite for selective. *J.Environmental Engineering.*, 115, 756-767, 1989.
- Capon M, Courilleu V, Valette C. *Chimie des couleurs et des odeurs*, Nantes, culture et technique , 1999.
- Cardenas-Peña AM, Ibanez JG, Vasques-Medrano R. Determination of point zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode. *J. Electrochem.*, 7, 6142-6153, 2012.
- Carp O, Huisman CL, Reller A. Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *J. Progress in Solid State Chemistry.*, 32, 33-177, 2004.
- Chao MT, Abdul Rahman M. Roles of titanium dioxide and ion-doped titanium dioxide on photocatalytic degradation of organic pollutants (phenolic compounds and dyes) in aqueous solutions. *J. Alloys and Compounds.*, pages 1651, 1653, 1656, 1657, 2011.
- Chem F, Xie Y, Zhao J, et al. Photocatalytic degradation of dyes on a magnetically separated photocatalyst under visible and UV irradiation. *J.Chemosphere.*, 44, 1159-1168, 2001.
- Chen HY, Zahraa O, Bouchy M. *J. photochemistry and photobiology A: Chemistry* , 108(1), 37-44, 1997.
- Chen L, Graham ME, Gentner G, et al. Photoreduction of CO<sub>2</sub> by TiO<sub>2</sub> nanocomposites synthesized through reactive direct current magnetron sputter deposition. *Thin Solid Films.*, 517, 5641-5645, 2009
- Chen Q, Shi W, Xu Y, et al. Visible-light-responsive Ag-Si co-doped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced thermal stability. *J.Mater. Chem. Phys.*, 125, 825-832, 2011.
- Chenthamarakshan C, Rajeshwar K. Photocatalytic reduction of divalent zinc and cadmium ions in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension : an interfacial induced adsorption-reduction pathway mediated by formate ions. *J.Electrochemistry Communications.*, 2, 527-530, 2000.

## Références bibliographiques

---

- Chergui B, Alloune R. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications. revue. J. Energies Renouvelables ICRES-07., 163 – 170, 2007.
- Chittaranjan S, Ashok KG. Characterization and photocatalytic performance evaluation of various metal ion-doped microstructured TiO<sub>2</sub> under UV and visible light. J. Environmental Science and Health, Part., 50, 659–668, 2015.
- Chia-Hsin L, Yung-Hsu H, Wan-Ting C, et al. Study on preparation and photocatalytic performance of Ag/TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalysts. J. Separation and Purification Technology., 58, 148–151, 2007.
- Chin SS, Chiang K, Fane AG. The stability of polymeric membranes in TiO<sub>2</sub> photocatalysis process. J. Memb. Sci., 275, 202-211, 2006.
- Chu W, Wong CC. The photocatalytic degradation of dicamba in TiO<sub>2</sub> suspensions with the help of hydrogen peroxide by different near UV irradiations. J. Water Res., 38, 1037–1043, 2004.
- Chung KT, Fluk GE, Andrews AE. Mutagenicity testing of some commonly used dyes. J. Appl. Environ. Microbio., 42, 641-648, 1981.
- Chung Y-C, Chen Y.C. Degradation of azo dye reactive violet 5 by TiO<sub>2</sub> photocatalysis. J. Environmental Chemistry Letters., 7 (4), 347-352, 2009.
- Convertino A, Leo G, Striccoli M, et al. Effect of shape and surface chemistry of TiO<sub>2</sub> colloidal nanocrystals on the organic vapor absorption capacity of TiO<sub>2</sub>/PMMA composite. J. Polymer., 49, 5526-5532, 2008.
- Cséri T. Utilisation de montmorillonites comme catalyseurs ou supports dans des réactions organiques, Thèse de doctorat, Lyon, France, p130, 1995.

---

### -D-

---

- Daneshvar N, Salari D, Khataee AR. Photocatalytic Degradation of Azo Dye Acid Red 14 in Water on ZnO as an Alternative Catalyst to TiO<sub>2</sub>, J. Photochem. Photobiol., A: Chem., 160, 195-201, 2003.
- Deepak P, Arush S, Zia-Mahmood S. Removal of Congo red dye from aqueous system using Phoenix dactylifera seeds. J. Molecular Liquids., 219 359–367, 2016.

## Références bibliographiques

---

- Dhahir SA. Experimental and theoretical study of environmental path way Degradation for pesticides pollutant propanil and Dazomet. PhD Thesis, College of Science For Women, University of Baghdad. 2007.
- Djellabi R. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels, thèse doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba, page66, 2014.
- Donzé JJ. Colorants textiles, Techniques de l'Ingénieur, K 350, 2008.
- Djennas-Chaker H. Synthèse et Modification post-synthétique de TiO<sub>2</sub> mésoporeux : Application à la dégradation de polluants organiques. Thèse doctorat, Université de Tlemcen, page10, 2015.

---

### -E-

---

- Eshraq AA, Abdul HA, Zulkarnain Z, et al. TiO<sub>2</sub>/Ag modified penta-bismuth hepta-oxide nitrate and its adsorption performance for azo dye removal. J. Environmental Sciences., 24(10), 1876–1884, 2012.

---

### -F-

---

- Fassi S, Djebbar K, Sehili T. Photocatalytic Degegradation of Bromocresol green by TiO<sub>2</sub>/UV in aqueous medium. J. Mater. Environ. Sci., 5 (4) 1093-1098, 2014.
- Fayoud N, Alami Younssi S, Tahiri S et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). J. Mater. Environ. Sci., 6 (11), 3295-3306, 2015.
- Feng J, Darren MD, You-Lo H. Adsorption and desorption of cationic malachite green dye on cellulose nanofibril aerogels, Carbohydrate. J. Polymers, 173: 286–294, 2017.
- Figueras FJ. Pillared Clays as Catalysts. Catal. Rev. Sci. Eng., 30, 457-499, 2007.
- Fitchett M, Gilbert BS, Wilison RL. Fragmentation reactions of radicals formed from sugar phosphates and the hydroxyl radical: an investigation by electron spin resonance spectroscopy and pulse radiolysis. J. Chem. Soc Perkins Transactions., 2, 673 – 689, 1988.
- Fujishima A, Zhang X, Tryk DA. TiO<sub>2</sub> photocatalysis and related surface phenomena. Surf Sci Rep., 63, 515-582, 2008.

## Références bibliographiques

---

- Fujishima A, Hashimoto K, Watanabe T.  $\text{TiO}_2$  Photocatalysis, fundamentals and applications; Eds.; BKC, Inc: Tokyo, page 176, 2001.

---

### -G-

---

- Garcia-Serrano J, Gómez-Hernández E, Ocampo-Fernández M, et al. Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. *J. Curr. Appl. Phys.*, 9, 1097-1105, 2009.

- Gaya UI, Abdullah AH. Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: a review. *J. Fundamentals, progress and problems. Photochem. Photobiol. C.*, 9, 1-12, 2008.

- Giles CH, D'Silva AP, Easton IA. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm part. II. Experimental interpretation, *J. Colloid Interface Sci.*, 47: 766–778, 1974.

- Girginov P, Stefchev P, Vitanov D, et al. Silver doped  $\text{TiO}_2$  photocatalyst for methyl orange degradation. A review. *J. Eng. Sci. Technol.*, 5,4, 14-17, 2012.

-Gole, JM, Stout JD, Burda C, et al. Highly Efficient Formation of Visible Light Tunable  $\text{TiO}_2$ -  $x\text{N}_x$  Photocatalysts and Their Transformation at the Nanoscale, *J. Physical Chemistry B.*, 108, 1230– 1237, 2003.

- Guettaï N, Ait Amar H. Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension. Part I: Parametric study. *J. Desalination.*, 185, 427–437, 2005.

- Guillard C. Photocatalytic degradation of butanoic acid. Influence of ionisation state on the degradation pathway. Comparison with  $\text{O}_3/\text{UV}$  process. *J. photochemistry and photobiology A: Chemistry.*, 135, 65 – 75, 2000.

- Guillard C, Théron P, Pichat P. Evaluation of 1-octanol degradation by photocatalysis and ultrasound using SPME . *J. Water Research.*, 36 ,4263-4272, 2002.

- Guillard CH, Lachheb H, Houas A, et al. Influence of chemical structure of dyes of pH and of inorganic salts on their photocatalytic degradation by  $\text{TiO}_2$  comparison of the efficiency of powder and supported  $\text{TiO}_2$ . *J. Photochem. Photobiol., A.*, 158 27–36, 2003.

- Guivacrch EZ. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancé "Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, 2004.

## Références bibliographiques

---

- Gumy D, Rincon AG, Hajdu R, et al. Solar photocatalysis for detoxification and disinfection of water: Different types of suspended and fixed TiO<sub>2</sub> catalysts study. *J. Solar Energy.*, 80 1376–1381, 2006
- Grzechulska J, Morawski AW. Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide. *J. Appl. Catal. B: Environ.*, 36,45-51, 2002.

---

### -H-

---

- Habibi M.H, Hassanzadeh A, Mahdavi S. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 172, 89-96, 2005.
- Hachem C, Bocquillon F, Zahraa O, et al. Decolourization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process. *J. Dyes Pigments.*, 49, 117- 125, 2001.
- Haque M1, Bahnemann D, Muneer M. Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants. *J. Mechanisms and Kinetics. Environmental and Analytical Update*, 2012.
- Hameed BH, Tan IAW, Ahmad AL. Adsorption isotherm, kinetic modelling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon. *J. Chem. Eng.*, 144, 235-244, 2008.
- Harada H. Isolation of hydrogen from water and/or artificial seawater by sonophotocatalysis using alternating irradiation method. *J. Hydrogen Energy.*, 26,303– 307, 2001.
- Hendricks SB. Lattice Structure of Clay Minerals and Some Properties of Clays. *J. Géol.*, 50 ,276-290,1942.
- Herrman JM, Guiard C, Pichat P. Heterogeneous photocatalysis: an emerging technology for water treatment. *J. Catalysis today.*, 17 ,7-20, 1993.
- Hermann JM. Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase systems. *J. Catalysis Today*, 24, 157,164, 1995.
- Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *J. Catalysis Today.*, 53,115-129, 1999.
- Herrmann JM. Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal.*, 34, 49-6, 2005.
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W, et al. Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. A review. *J. Chem. Rev.*, 95,69-96, 1995.
- Hofstadler K, Bauer R, Novalic S, et al. New Reactor Design for Photocatalytic Waste-Water Treatment with TiO<sub>2</sub>. *J. Environ. Sci. Techno.*, 28, 670-674, 1994.

## Références bibliographiques

---

- Horikoshi S, Satou Y, Hidaka H, et al. Enhanced photocurrent generation and photooxidation of benzene sulfonate in a continuous flow reactor using hybrid TiO<sub>2</sub> thin films immobilized on OTE electrodes. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 146, 109–119, 2001.
- Houas A, Lachheb H, Ksibi M, et al. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *J. Appl. Catal., B.*, 31, 145–157, 2001.
- Hou XG, Huang MD, Wu XL, et al. Preparation and studies of photocatalytic silver-loaded TiO<sub>2</sub> films by hybrid sol-gel method. *J. Chemical Engineering.*, 146, 42-48, 2009.
- Hsing J, Kameshima Y, Nishimoto SH. Preparation of carbon-modified N-TiO<sub>2</sub>/montmorillonite composite with high photocatalytic activity under visible light radiation. *J. Ceramic Society of Japan.*, 126(4), 230-235, 2018.

---

### -I-

---

- Ibadon AO, Greenway GM, Yue Y. Photocatalytic activity of surface modified TiO<sub>2</sub>/RuO<sub>2</sub>/ SiO<sub>2</sub> nanoparticles for azo-dye degradation. *J. Catal. Commun.*, 9 (1), 153-157, 2008.
- Iqbal SA, Saadiyah AD, Khulood AA. Adsorption study of rhodamin b dye on iraqi bentonite and modified bentonite by nanocompounds TiO<sub>2</sub>, ZnO, AlO<sub>3</sub> and sodium dodecyl sulfate. *J. environmental science.*, 9 (3), 269-279, 2013.
- Inel Y, Okte AN. Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide: An initial kinetic investigation of CO<sub>2</sub> photogeneration. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 96, 175, 1996.

---

### -J-

---

- Jain R, Mathur M, Sikarwar S, et al. Removal of the hazardous dye rhodamine B through photocatalytic and adsorption treatments. *J. Environmental Management.*, 85, 956-964, 2007.
- Jun W. Investigation on degradation of azo fuchsine using visible light in the presence of heat-treated anatase TiO<sub>2</sub> powder. *J. Dyes and Pigments.*, 75, 335-343, 2007.

---

### -K-

---

- Kavitha D, Namasivayam C. Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *J.Bioresource Technology.*, 98,14–21, 2007.
- Khataee AR, Kasiri MB. Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *A review. J. Molecular Catalysis A: Chemical.*, 328 , 8–26, 2010.
- Khan M, Cao W. Cationic (V, Y)-codoped TiO<sub>2</sub> with Enhanced Visible Light Induced Photocatalytic Activity: A Combined Experimental, Theoretical Study. *J. Applied Physics.*, 114, 183514, 2013.
- Khan M, Gul SR, Li J, et al. Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity of silver, nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *J.Mater. Res. Express.*, 2, 066201, 2015.
- Kim YS, Song DI, Jeon YW. Adsorption of Organic Phenols onto Hexadecyltrimethylammonium-Treated Montmorillonite. *J. Separation Science and Technology.*, 31,2815-2830,1996.
- Konstantinou IK, Albanis TA. TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigation. *J. Applied Catalysis B: Environmental.*, 49,1-14, 2004.
- Krejčíková S, Matějová L, Kočí K, et al. Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. *J. Appl. Catal., B.*111, 119-125, 2012.
- Ku Y, Leu RM, Lee KC. Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *J. Water. Res.*, 30, 2569-2578, 1996.

---

### -L-

---

- Lachheb H, Houas A, Herrmann JM. Photocatalytic Degradation of Polynitrophenols on Various Commercial Suspended or Deposited Titania Catalysts Using Artificial and Solar Light. *J. Photoenergy.*,9, 2008.
- Lee SH, Pumpreug S, Moudgil B, et al. *J.Colloids and Surfaces B: Biointerfaces.*, 40 ,93-98, 2005.

## Références bibliographiques

---

- Legrini O, Oliveros E, Braun AM. J.Photochemical Processes for Water-Treatment. J.Chem Rev., 93(2) , 671-698,1993.
- Lepluard L. Nanocomposites epoxy/amine/ montmorillonite: Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. Thèse matériaux, INSA de Lyon, page 252, 2002.
- Liao CH, Kang SF, Wu FA. Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> process. J.Chemosphere., 44, 1193-1200, 2001.
- Limousin G, Gaudet J-P, Charlet L. Sorption isotherms: A review. physical bases, modeling and measurement. Appl. Geochem., 22: 249-275, 2007.
- Litter MI.Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems. J. Applied Catalysis B : Environmental., 23, 89-114,1999.
- Liu S, Yang JH, Choy JH. Microporous SiO<sub>2</sub> TiO<sub>2</sub> nanosols pillared montmorillonite for photocatalytic decomposition methyl orange. J.photochemistry and photobiology A: Chemistry., 179 ,75-80, 2006.
- Liu I, Lawton LA, Bahnemann DW, et al. The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials. J.Chemosphere., 76(4), 549–553, 2009.
- Long RQ , Yang RT.Superior Pillared Clay Catalysts for Selective Catalytic Reduction of Nitrogen Oxides for Power Plant Emission Control. J. Air & Waste Manage. Assoc., 50,436-442, 2000.
- Low GKC, Mc Evoy SR, Matthews RW. Formation of nitrate and ammonium ions in titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of organic compound containing nitrogen atoms. J.Environmental Sciences and Technologies., 25,460-467, 1991.

---

### -M-

---

- Malati MA. The Photocatalysed Removal of Pollutants from Water. J. Environmental Technology., 15,1093-1099,1995.
- Malato S, Blanco J, Richter C,et al. Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale. An overview. J.Appl. Catal. B: Environ., 17,347-356, 2002.
- Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, et al. Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. J.Catalysis Today., 147, 1-59, 2009.

## Références bibliographiques

---

- Mall ID, Srivastava VCH, Agarwal NK. Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: Kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *J. Chemosphere.*, 61 , 492–501, 2005.
- Marshall CE. *Trans. 3rd Inter.Congr. Soil Sci., Oxford, Journal Language Unavailable.*, 3, 95, 1935.
- Matatov-Meytal Y, Sheintuch M. Catalytic abatement of water pollutants, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 37, 309 – 326, 1998.
- Matthews R. *Photocatalysis in water purification: possibilities*, 1993.
- Menesi J, K'ekesi RA, LK osi, et al. The Effect of Transition Metal Doping on the Photooxidation Process of Titania-Clay Composites. *J.Photoenergy.*, Article ID 846304, 9 pages, 2008.
- Mills A, Hunte SL. semiconductor photocatalysis. An overview. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 108,1-35, 1997.
- Mittal A, Mittal J, Malviya A, et al. Adsorption of hazardous dye crystal violet from wastewater by waste materials. *J. Colloid Interface Sci.*, 343, 463, 2010.
- Modestov AD, LEV O. Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO<sub>2</sub>. *J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 112 , 261-270, 1998.
- Mogal SI, Gandhi VG, Mishra M, et al. Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: influence of silver on Structural, textural, and photocatalytic properties. *J.Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(14), 5749–5758, 2014.
- Montgomery JM. Consulting Engineers, INC., *Water Treatment Principales and Desing*, Ed. J. Willey and Sons, New York, 1985.
- Moser J-E. *Processus phoyochimiques, Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions. IV Theoretical and experimental examination of the photooxidative mineralization of constituent bases in nucleic acids at titania/water interfaces.* *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 120, 63 – 74, 2001.
- Mounir LN, Elbariji S, Barouni K. Sorption of Cu (II) and Zn (II) on a Soil in the Absence and Presence of the Herbicide 2, 4-D. *J.Chemical, Biological and Physical Sciences.*, 5,3,3017-3032, 2015.
- Muggli DS, Ding L. Photocatalytic performance of sulfated TiO<sub>2</sub> and Degussa P-25 TiO<sub>2</sub> during oxidation of organics. *J.Appl. Catal. B.*, 32 ,181-194, 2001.

## Références bibliographiques

---

- Muller TS, Sun Z, kumar G, et al. The combinaison of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2,4- dichlorophenoxy acetic acid polluted water, J.Chemosphere., 36, 2045 – 2055, 1998.
- Murayama H, Shimizu K, Tsukada N, et al. Photocatalytic degradation of hexachloro cyclohexane (HCH) by TiO<sub>2</sub>-pillared fluorine mica. J.Chem. Commun., 2678, 2002.
- Muruganandham M, Swaminathan M. Solar photocatalytic degradation of a reactive azo dye in TiO<sub>2</sub>-suspension. J. Solar Energy Materials & Solar Cells., 81: 43.9-457, 2004.

---

### -N-

---

- Naib N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience. Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes. 2006.
- Nainani R, Thakur P, Chaskar M. Synthesis of silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of methyl orange. J.Mater. Sci. Eng. B., 2(1), 52-58, 2012.
- Needles HL. Textile fibers, dyes, finishes, and processes, Noyes Publications, New Jersey, 1986.
- Noll KE, Gouranis V, Hou W. Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control, LEWIS Publishers Ed., INC, USA , 1992.
- Noha A, El EssawySafa M, Ali Hassan A, et al. Green synthesis of graphene from recycled PET bottle wastes for use in the adsorption of dyes in aqueous solution. J.Ecotoxicol. Environ. Saf., 145-57, 2017.

---

### -O-

---

- Ochuma IJ, Fishwick RP, Wood J, et al. 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. J. Appl. Catal. B., 73, 259-268, 2007.
- Ohtani B.Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 3, 531 – 539, 1994.
- Ollis DF. Solar-assisted photocatalysis for water purification : issues, data, questions, Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy; Kluwer Academic Publishers, 1991.

## Références bibliographiques

---

---

- Ollis DF, Al-Ekabi H. Photocatalytic Purification, and Treatment of Water and Air. Elsevier, Amsterdam ,1993.
- O'Neill P, Fielden E M. Primary free radical processes in DNA. Advances in radiation biology. Academic Press, New York., 17, 53 – 120, 1993.
- Özcan A, Mine Öncü E, Safa Özcan A. Kinetics, isotherm and thermodynamic studies of adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto natural sepiolite. J.Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects., 277, 90–97, 2006.

---

### -P-

---

- Parra S, Olivero J, Pulgarin C. Relationships between physicochemical properties and photo reactivity of four biorecalcitrant phenyl urea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension. J. Appl. Catal. B., 36, 75-85, 2002.
- Pathania D, Sharma A, Zia-Mahmood S. Removal of congo red dye from aqueous system using Phoenix dactylifera seeds. J.Molecular Liquids., 219, 359–367, 2016.
- Piscopo A, Robert D, Weber JV. Influence of pH and chloride anion on the photocatalytic degradation of organic compounds: Part I. Effect on the benzamide and parahydroxybenzoic acid in TiO<sub>2</sub> aqueous solution. J.Applied Catalysis B: Environmental., 35 ,117-124, 2001.
- Piscopo A. Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse doctorat, Metz, 2002.

---

### -Q-

---

- Qin H, Zhang S, Liu H, et al. Photo-oxidative degradation of polyethylen/montmorillonite nanocomposite. J.Polymer., 46, 3149-3156, 2005.

---

### -R-

---

- Ragaini V, Selli E, Bianchi CL, et al. Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water : kinetic and energetic comparison with other techniques. J.Ultrasonics Sonochemistry., 8, 251 – 258, 2001.
- Rao KV, Lavedrine B, Boule, P. Influence of Metallic Species on TiO<sub>2</sub> for the Photocatalytic Degradation of Dyes and Dye Intermediates. J.Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 154, 189–195, 2003.

## Références bibliographiques

---

- Rengifo-Herrera JA, Pierzchała K, Sienkiewicz A, et al. Abatement of Organics and Escherichia coli by N, S co-Doped TiO<sub>2</sub> under UV and Visible Light. Implications of the Formation of Singlet Oxygen (1O<sub>2</sub>) under Visible Light. J. Applied Catalysis B: Environmental., 88, 398–406, 2009.
- Rengifo-Herrera JA, Kiwi J, Pulgarin C. N,S co-doped and N-doped Degussa P-25 powders with visible light response prepared by mechanical mixing of thiourea and urea. Reactivity towards E. coli inactivation and phenol oxidation. J.of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 205,109-115, 2009.
- Richardson SD, Wilson CS, Rusch KA, Use of rhodamine water tracer in the marshland upwelling system. J.Ground Water., 42 ,678-688, 2004.
- Rincon AG, Pulgarin C.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 waste water. J.Catal. Today., 101,331-344, 2005.
- Rochat J, Demenge P, Rerat JC. Toxicologic study of a fluorescent tracer: rhodamine B. J. Toxicological European Research., 1, 23-26.19, 1978.
- Rosenkranz HS, Klopman G. Structural basis of the mutagenicity of 1-amino-2-naphthol-based azo dyes. J. Mutagenesis., 5, 137-146,1990
- Rothenberg G, Moser J, Gratzel M, et al. Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles. J. American Chemical Society., 107,26, 8054,8059,1985.

---

-S-

---

- Sahoo A, Gupta K, Pal A. Photocatalytic degradation of Crystal Violet (C.I. Basic Violet 3) on silver ion doped TiO<sub>2</sub>. J. Dyes and Pigments., 66, 189-196, 2005.
- Sajid I, Mogal, Vimal G et al. Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: influence of silver on structural, textural, and photocatalytic properties.J.Industrial & Engineering Chemistry Research., 53, 5749–5758,2014.
- Saquib M, Muneer M. TiO<sub>2</sub>-mediated photocatalytic degradation of a triphenylmethane dye (gentian violet), in aqueous suspensions. J. Dyes and Pigments., 56, 37-49, 2003.
- Sarka P.Elaboration of photocatalytically active compositematerials for environmental applications , Thèse dedoctorat, Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II, 2014.
- Sarteep Z, Pirbazari AE, Aroon MA. Silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: preparation,

## Références bibliographiques

---

characterization and efficient degradation of 2,4-dichlorophenol under visible light. *J. Water Environ. Nanotechnol.*, 1,2, 135-144, 2016.

- Sayah I. Etude de revêtements photocatalytiques à base de dioxyde de titane nanostructuré élaborés par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactive. These doctorat. Université Abdel el melek Essaadi, Maroc. page1. 2017.

- Sclafani A, Herrmann JM. Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of various anatase and rutile forms of titania. *J. Phys Chem.*, 100, 13655-13661, 1996.

- Seery MK, Georeg R, Floris P, et al. Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *J.Photochem.Photobiol.*,189 (2-3), 258-263, 2007.

- Sen S, Mahanty S, Roy S, et al. Investigation on Sol–Gel Synthesized Ag-Doped TiO<sub>2</sub> Cermet Thin Films. *J.Thin Solid Films.*, 474, 245–253, 2005.

- Senthilkumaar S, Kalaamani P, Subburaam CV. Liquid phase adsorption of Crystal violet onto activated carbons derived from male flowers of coconut tree. *J. Hazard. Mater.*, 136, 800,2006.

- SenthilKumaar S, et al. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *J.Desalination.*, 261, 52–60,2010.

- Serpone N, Horikoshi S, Alexei V, et al.Microwaves in advanced oxidation processes forenvironmentalapplications.Areview.*J. Photochemistry and PhotobiologyC:Photochemistry.*, 11, 114–131, 2010.

- Schindler KM, Kunst M. Charge-carrier dynamics in titania powders. *J. Phys. Chem.*, 94, 8222-8226,1990.

- Sclafani A, Herrmann JH. Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *J.Photochem. Photobiol.*,113, 181-188,1998.

- Shan Z, Wu J, Xu F, et al.Highly effective silver/semiconductor photocatalytic composites prepared by a silver mirror reaction. *J.Phys. Chem. C.*, 112, 39, 15423–15428, 2008.

- Shimizu K,Kaneko T, Fujishima T,et al. Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays. *J.Appl.Catal. A : Gen.*, 225 , 185-191, 2002.

## Références bibliographiques

---

- Singh HK, Muneer M. Photodegradation of a herbicide derivative, 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. *J.Res.Chem.Intermed.*, 30(3), 317-329, 2004.
- Singh HK, Saquib M, Haque M, et al. Titanium dioxide mediated photocatalysed degradation of phenoxyacetic acid and 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid, in aqueous suspensions. *J.Molecular Catalysis A: Chemical.*, 264, 66–72, 2007.
- Smith AG, Gangolli SD. Organochlorine chemicals in seafood: occurrence and health concerns. *J.Food and Chemical Toxicology.*, 40, 767-779, 2002.
- Smith J, Jaffé P. Adsorptive selectivity of organic-cation-modified bentonite for nonionic organic contaminants. *J. Water Air and Soil Pollution.*, 72, 205-211, 1994.
- Sökmen M, Değeril S, Aslan A, et al. Photocatalytic disinfection of *Giardia intestinalis* and *Acanthamoebacastellani* cysts in water. *Int. J. Parasitol.*, 119, 44-48, 2008.
- Spinks J. W. T, Woods R. J, An introduction to radiation biology. 3<sup>rd</sup>ed. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1990.
- Srivastava VC, Swamy MM, Malli D, et al. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *J.Colloids Surfaces A: Physicochem.Eng. Asp.*, 272, 89-104, 2006.
- Stadtman E. Oxidation of free amino acids and amino acid residues in proteins by radiolysis and by metal-catalyzed reactions. *J. Annu Rev Biochem.*, 62, 797 – 821, 1993.
- Stefanis AD, Tomlinson AAG. Nano-structured materials for catalysis *J. Catalysis Today.*, 114,126-141, 2006.
- Stengl V, Velicka J, Marikova M, et al. New Generation Photocatalysts: How Tungsten Influences the Nanostructure and Photocatalytic Activity of TiO<sub>2</sub> in the UV and Visible Regions. *J.ACS Applied Materials & Interfaces.*, 3(10), 4014–4023, 2011.
- Storaro L, Lenarda M, Perissinotto M, et al. Incorporating zeolites and microporous materials. *J. Microporous and Mesoporous Materials.*, 20,317-331, 1998.
- Suhas PJ, Carrott MM, Ribeiro C. Lignin from natural adsorbent to activated carbon. *J. Biores. Technol.*, 98, 2301-2312, 2007.

## Références bibliographiques

---

- Sun S, Jiang Y, Yu L, et al. Synthesis and structural and photocatalytic properties of TiO<sub>2</sub>/montmorillonite nanocomposites. *J. Materials Chemistry and Physics.*, 98, 377-381, 2006.
- Sung-Suh HM, Choi JR, Hah HJ, et al. Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO<sub>2</sub> under visible and UV light irradiation. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry.*, 163, 37-44, 2004
- Sykora J. Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews.*, 159, 95-108, 1997.

---

### -T-

---

- Tanaka K, Capule, MFV, Hisanaga T. *Chemical physics Letters.*, 187, 73, 1991.
- Thu TNT, Thi NN, Quang VT, et al. Synthesis, characterization, and pH effect on degradation of copper-doped TiO<sub>2</sub>. *J. Exp. Nanosci.*, 11(3), 226-238, 2016.
- Tian H, Ma J, Li K, et al. Hydrothermal synthesis of S-doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and their photocatalytic ability for degradation of Methyl orange. *J. Ceram. Int.*, 35, 1289–1292, 2009.
- TKodom T, Dougna A, Tchakala I, et al.. TiO<sub>2</sub> PC500 Coated on Non Woven Paper with SiO<sub>2</sub> as a Binder-Assisted Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5 in Aqueous Solution. *J. Water Resource and Protection.*, 5, 1227-1234, 2013.
- Trabelsi H. Etude de la dégradabilité et de la toxicité des colorants par ozonation et photocatalyse, thèse doctorat, page 18-19, 2014.
- Trabelsi H, Atheba GP, Hentati O, et al. Solar Photocatalytic Decolorization and Degradation of Methyl Orange Using Supported TiO<sub>2</sub>. *J. Adv. Oxid. Technol.*, 19, 1, SSN 1203-8407, 2016.
- Tsuda S, Matsusaka N, Madarame H. The comet assay in eight mouse organs: result with 24 azo compounds. *J. Mutation Research.*, 465, 11-26, 2000.
- Turchi CS, Ollis DF. Photocatalytic degradation of organic water contaminants: Mechanisms involving hydroxyl radical attack. *J. Catal.*, 122, 178–192, 1990.

## Références bibliographiques

---

---

---

### -U-

---

- Umebayashi T, Yamaki T, Yamamoto S, et al. Sulfur-doping of rutile-titanium dioxide by ion implantation: Photocurrent spectroscopy and first-principles band calculation studies. *J. Appl. Phys.*, 93, 5156–5160, 2003.

---

### -V-

---

- Venkata Subba Rao K, Subrahmanyam M, Boule P. Immobilized TiO<sub>2</sub> photocatalyst during long-term use: decrease of its activity. *J. Applied Catalysis B: Environmental.*, 49, 239–249, 2004.

- Vulliet E. Thèse de Doctorat. Univ. Claude Bernard-Lyon 1, Ecole Doctorale de Chimie, Lyon, 2002.

---

### -W-

---

- Wael IM, Ibrahim M.M. Kenawy A. Determination of Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> in biological and food samples by FAAS after preconcentration with hydroxyapatite nanorods originated from eggshell. *J. Materials Science and Engineering C.*, 52, 288–296, 2015

- Wallace S. Enzymatic processing of radiation-induced free radical damage in DNA. *J. Radiat Res.*, 150, 60 – 79, 1998.

- Wang Y, Huang Y, Ho W, et al. Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C-N-Stridoped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, 169(1-3), 77-87, 2009.

- Weber WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption of carbon from solutions. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89, 31–63, 1963.

Weber WJ, Ginlet P, Ktz E. Sorption in subsurface systems concept, models and effects on contaminant fate and transport. *J. Water Research.*, 25, 499-528, 1991.

---

### -X-

---

- Xingwang Z, Minghua Z, Lecheng L. Preparation of photocatalytic TiO<sub>2</sub> coatings of nanosized particles on activated carbon by AP-MOCVD. *J. Mater. Chem. Phys.*, 43(8), 73-79, 2005.

## Références bibliographiques

---

- Xu Y, Langford CH. Variation of Langmuir adsorption constant determined for TiO<sub>2</sub>-photocatalyzed degradation of acetophenone under different light intensity. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 133,67-71, 2000.

---

-Y-

---

- Yamazaki S, Matsunaga S, Hori K. Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets. *J. Water Research.*, 35(4), 1022, 8, 2001.

- Yan LG, Wang J, Yu HQ, et al. Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite. *J. Applied Clay Science.*, 37,226-230,2007.

- Yilmaz N, Yapar S. Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyl trimethylammonium bentonites. *J. Applied Clay Science.*, 2, 223-228, 2004.

- Yin H, Wada Y, Kitamura T et al. Novel synthesis of phase-pure nano-particle anatase and rutile TiO<sub>2</sub> using TiCl<sub>4</sub> aqueous solutions. *J. Mater. Chem.*, 12, 378-383, 2002.

- Yu CH, Wu CH, Ho TH, et al. Decolorization of C.I. Reactive Black 5 in UV/TiO<sub>2</sub>, UV/oxidant and UV/TiO<sub>2</sub>/oxidant systems: A comparative study. *J. Chem. Eng., J.* 158(3), 578-583, 2010.

---

-Z-

---

-- Zang L, Macyk W, Lange C, et al. Visible-Light Detoxification and Charge Generation by Transition Metal Chloride Modified Titania.. *J. Chem. Eur.*, 6, 379, 2000.

- Zawlotz Kiguivarch E. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « électro-Fenton» Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée thèse doctorat, 2004.

- Zhao D, Chen C, Wang Y, et al. Enhanced Photocatalytic Degradation of Dye Pollutants under Visible Irradiation on Al(III)-Modified TiO<sub>2</sub> : Structure, Interaction, and Interfacial Electron Transfer. *J. Environ. Sci. Tech.*, 42(1), 308-314, 2007.

- Zhang H, Banfield JF. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B.*, 104 ,3481-3487, 2000.

## Références bibliographiques

---

- Zhenshi SA Yingxu CHA, Qiang KA et al .Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO<sub>2</sub>/bentonite nanocomposite. J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry., 149, 169–174, 2002.
- Zhenwang L, Zhenlu C, Jianyan L. The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. World Conference on Non-Destructive Testing., 15 ,15-21,2000.
- Zhu KR, Zhang MS, Hong JM,et al. Size effect on phase transition sequence of TiO<sub>2</sub> nanocrystal. J. Mater. Sci. Eng A., 403, 87-93, 2005.

# Publication

## Original Article

# Photocatalytic Efficiency of Silver Doped TiO<sub>2</sub>-PC500 for Dyes Removal from Water under UV and Solar Radiations: Comparative Study

Samira Mezbour, Mohammed Fouzi Ghorab

Laboratory of Water Treatment and Valorization of Industrial Wastes, Chemistry Department, Faculty of Sciences, University Badji Mokhtar Annaba, Annaba, Algeria

## ABSTRACT

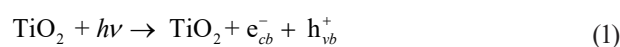
Silver doped TiO<sub>2</sub>-Millenium-PC500 (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500) was prepared by wet chemical reduction method and characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, X-ray fluorescence, fourier transformed infrared and Brunauer-Emmett-Teller techniques. Ultraviolet (UV) and solar photocatalytic efficiency of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 for the removal of congo red (CR) and crystal violet (CV) from water was investigated. The influence of several operational parameters (photocatalyst, dye concentrations, pH, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) was studied. Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 exhibits better performance under UV and solar irradiations for the discoloration of CR as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500. In the presence of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, at free pH, CR was completely discolored within 15 min under UV ( $k = 0.064 \text{ min}^{-1}$ ) and solar irradiation ( $k = 0.207 \text{ min}^{-1}$ ). The discoloration rates of CV markedly improved under UV and solar irradiation, with Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500 albeit not complete ( $R \leq 63.9\%$ ). Addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0.01 mol L<sup>-1</sup>) improved significantly the discoloration of CV ( $R \leq 99.3\%$ ) with both photocatalysts whatever the light source. The better performance of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (84.87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500 (287.09 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>) confirms the positive contribution of silver during the photocatalytic process through its ability to absorb UV and solar light and slow the electron-hole (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) recombination. The COD measurements show moderate mineralization rates for both dyes independently of the irradiation source.

**Keywords:** silver-doped-TiO<sub>2</sub>-Millenium-PC500, solar photocatalysis, congo red, crystal violet

## INTRODUCTION

It is firmly established that wastewaters produced by the ever increasing industrialization pose serious environmental and health problems to humans. Consequently, and in view of the growth of world population coupled with the scarcity of soft water, the decontamination of these wastewaters has become a necessity as well as a major challenge [1]. Several viable processes for wastewaters treatment have been developed. These include physical processes such as adsorption [2], electrochemical processes [3], coagulation, reverse osmosis and membrane processes [4] and chemical processes such as ozonation, ultraviolet (UV) ozonation, Fenton, photo-Fenton etc. [5]. Among these processes, the advanced oxidation processes (AOPs) have proven to be efficient for water

remediation [6–10]. Heterogeneous photocatalysis is which is one of these AOPs using semiconductors is most effective and attractive. Amongst the various semi-conductors used in heterogeneous photocatalysis titanium dioxide (TiO<sub>2</sub>) is the most widely studied as it presents several advantageous properties such as chemical stability in wide pH range, low toxicity, low cost and activation by solar radiations [11–13]. Heterogeneous photocatalysis is often used to degrade recalcitrant organic pollutants and is based on the use of light to activate semiconductors and trigger photoreactions. The product of this photoreaction is the powerful oxidizing hydroxyl radical species (HO<sup>•</sup>) generated in aqueous solutions as shown in equations (1), (2) and (3) [14].



Corresponding author: Mohammed Fouzi Ghorab, E-mail:fouzi.ghorab@univ-annaba.dz

Received: December 11, 2018, Accepted: March 20, 2019, Published online: August 10, 2019

Copyright © 2019 Japan Society on Water Environment



This generally results, under optimized conditions, in a complete mineralization of organic pollutants. The activity of  $\text{TiO}_2$  is strongly related to the light sources and the inherent recombination of the photo-induced electrons and holes. One drawback of the use of  $\text{TiO}_2$  is its large band gap (~3.2 eV) which restricts its use in the UV region even though its photoactivity is attracting considerable attention when used under solar light as it can be activated by the 5% of UV light reaching the earth surface [15]. In order to extend titanium dioxide's photo-response capacity towards solar radiation, several artifices have been adopted [16,17].

Over the past few years, solar-driven photocatalysts using doped  $\text{TiO}_2$  have been prepared using metal or non-metal in order to extend the photoresponse towards lower energy excitation [18,19]. These preparations include doping or photo-doping with transition metals, non-metals or/and the combination between them [20]. Solar driven photocatalysis is attracting more attention from researchers as solar irradiation is a low-cost source of energy, abundant, renewable and pollution-free. Because of its high stability, excellent electrical and thermal conductivity, biocompatibility and relatively lower cost [21,22] several researchers have used silver doped  $\text{TiO}_2$  to study the photocatalytic degradation, under natural solar irradiation, of numerous organic contaminants [23] and in the antibacterial activities [24].

To the best of our knowledge, among the various types of commercial  $\text{TiO}_2$  used for doping and degradation studies,  $\text{TiO}_2$ -Millenium-PC500 has not been reported despite its high surface area (>250  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ) and 100%-anatase structure. In this study, Ag-doped  $\text{TiO}_2$ -PC500 was prepared by wet chemical reduction method, characterized and used for the photocatalytic degradation of two dyes, an anionic dye congo red (CR) and a cationic dye crystal violet (CV) in aqueous suspensions under UV and solar light irradiations. The activity of the as-prepared photocatalyst was then compared to that of untreated  $\text{TiO}_2$ -PC500.

## MATERIALS AND METHODS

### Materials

Titanium dioxide 'PC500' was from Millenium Inorganic Chemicals (Lyon, France); sodium carbonate, sodium nitrate and silver nitrate were from Fluka (Munchen, Germany).

The two dyes used, CR and CV, were from Biochem (Cosne-Cours-sur-Loire, France). HCl,  $\text{HNO}_3$  and NaOH of analytical grade were from Fluka. Double distilled water was used through the experiments.

### Preparation of Ag/ $\text{TiO}_2$ -PC500

Silver doped  $\text{TiO}_2$ -PC500 was prepared by a wet chemical reduction method similar to that reported in the literature [25]. The method adopted here corresponds to a loading  $\leq 1$  wt.% which, according to several studies, gives the best photocatalytic performance [26,27]. Firstly, 5 g of  $\text{TiO}_2$ -PC500 powder was thoroughly mixed with 4.6 mL of a 0.1 M-solution of  $\text{AgNO}_3$  and 5 mL of a 1%-solution of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  as reducing agent then the suspension was dried at 100°C and finally heated at 400°C for 6 h.

### Characterization methods

X-ray diffraction (XRD) powder profiles of  $\text{TiO}_2$ -PC500 and Ag/ $\text{TiO}_2$ -PC500 were obtained using a D8 Advance A 25 BRUKER X-ray diffractometer; Bruker, Karlsruhe, Germany) with Cu  $K\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$ ) operated at 40 kV and 25 mA. The crystallite sizes of the photocatalysts were calculated using Scherrer's equation (4) [28].

$$D = \frac{k\lambda}{B\cos\theta} \quad (4)$$

where D is the crystallite size; k is a constant (0.89); B is the full width at half-maximum height (FWHM) of anatase (101) diffraction peak and  $\theta$  is the diffraction angle.

The (101) reflections of anatase and the Scherrer's equation were used for the estimation of average crystallite size. The analysis was carried out in the 5–80° (2 $\theta$ ) range. Scanning electron microscopy (SEM) images were taken using a Jeol JSM6360LV with Maximum resolution of 50 nm and maximum voltage of 30 kV. The chemical compositions of the photocatalysts were determined by X-ray fluorescence (XRF) (XEPOS/XEP01; Spectro Co., Kleve, Germany). Fourier transformed infrared (FT-IR) spectra of the two photocatalysts were recorded in the region 4000–400  $\text{cm}^{-1}$  (Shimadzu Co., Japan). The Brunauer-Emmett-Teller surface areas (SBET) of the samples were determined from a  $\text{N}_2$  adsorption-desorption isotherm study at liquid nitrogen temperature (77 K) using a Quantachrome Instruments V11.0. Before analysis, the samples were degassed under vacuum at 200°C for 14 h to evacuate the physisorbed moisture.

### Photocatalytic experiments

The photocatalytic experiments were carried out using two types of irradiations: artificial UV and natural solar light. The photocatalytic experiments under UV irradiation were carried out using an experimental set up as described in our previous work [29]: a Pyrex double jacket reactor kept under a metal enclosure of cylindrical shape (35 cm diameter and 50 cm in height), it presents two openings one to introduce the UV lamp (Phillips TLD15W) with  $\lambda_{\max}$  at 350 nm. The second opening allows the introduction of the reactor (150 mL) and sampling. The experiments under solar irradiation were carried out using 250 mL-Pyrex beakers open to the atmosphere in front of the chemistry department during the period June and July 2018. The intensities of solar radiation were measured at 365 nm with a radiometer VLX-3W (Vilber Loumart, Marne-la-Vallée, France) equipped with a 1-cm-diameter cell. During the period of experiments these were in the range 1.6 to 1.9 mW cm<sup>-2</sup>. Water evaporation during the solar experiments was estimated at 6% after 4 h of exposure. Due to the inherent non-reproducibility of solar radiations and in order to minimize experimental errors, the study of each parameter was performed simultaneously on a set of experiments. This is considered to be within experimental errors. In a separate trial, experiments were performed in triplicate under the same experimental conditions in order to evaluate the errors. All the results were reproducible within  $\pm 10\%$  variation.

### PZC determination

The point of zero charge (PZC) was determined for both photocatalysts using the salt addition method [30] where 0.200 g of the photocatalyst was added to 40.0 mL of 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> in ten 50-mL beakers. The pH was adjusted using a pH-meter to 2, 3, 4, 5, 6, 8, 9 and 10 ( $\pm 0.1$  pH units) with 0.1 mol L<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub> and 0.1 mol L<sup>-1</sup> NaOH as required in each beaker. These were shaken for 24 h in a revolving shaker to reach equilibrium. After this period of time the resulting pH was measured and the initial pH (pH<sub>0</sub>) vs. the difference between initial and final pH values ( $\Delta$ pH) was plotted. The PZC was taken as the point where  $\Delta$ pH = 0.

### Method of analysis

The discoloration of CR and CV were monitored using respectively a UV/Vis spectrophotometer (JENWAY 7315 series) at  $\lambda_{\max} = 499$  nm and  $\lambda_{\max} = 591$  nm. Prior to their analysis samples were filtered through a Millipore membrane (0.45  $\mu$ m). Calibration curves for dyes' concentrations measurements gave determination coefficients  $R^2 \geq 0.998$ .

Solutions pHs were monitored using a JENWAY pH-meter. The dark adsorption of dyes on photocatalysts, referred to as percentage removal, was calculated using equation (5):

$$\text{Removal}(\%) = \frac{(C_0 - C_f)}{C_0} \times 100 \quad (5)$$

where  $C_0$  and  $C_f$  are respectively the initial and final dyes concentrations.

The photodiscoloration of dyes after dark stirring, referred to as percentage discoloration, was calculated using equation (6):

$$\text{Discoloration}(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (6)$$

where  $C_0$  is the dye concentration at the end of the dark stirring and  $C_t$  the dye concentration at a given time. The mineralization of the dyes was measured by COD at regular intervals using closed reflux titrimetric method and calculated using equation (7):

$$\text{Mineralization}(\%) = \frac{\text{COD}_0 - \text{COD}_f}{\text{COD}_0} \times 100 \quad (7)$$

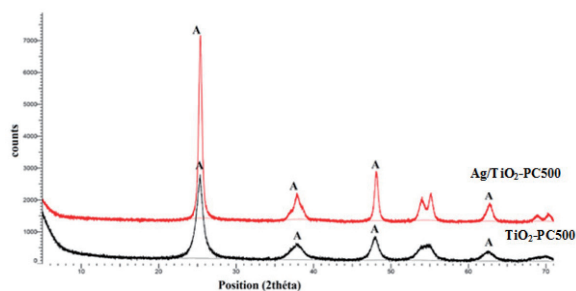
where  $\text{COD}_0$  and  $\text{COD}_f$  are respectively the initial and final substrate mineralization.

## RESULTS AND DISCUSSION

### Catalyst characterization

#### X-ray diffraction

**Figure 1** shows the XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. The relevant peaks of TiO<sub>2</sub>anatase phase are at  $2\theta$  equal to 25° (101), 37° (110), 48° (200), 54° (211), and 62° (204) [31]. No TiO<sub>2</sub> as rutile phase was observed in all samples. The absence of characteristic peaks corresponding to Ag can be due to the low proportion of deposited metal and to its more homogeneous dispersion onto TiO<sub>2</sub>-PC500 surface [32,33]. Although the presence of Ag does not seem to alter the crystalline structure of TiO<sub>2</sub> the XRD peaks of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 present a small shift as compared to untreated TiO<sub>2</sub>-PC500. This is illustrated by the shift of the (101) peak from  $2\theta = 25.356^\circ$  in the case of TiO<sub>2</sub>-PC500 to  $2\theta = 25.363^\circ$  for Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. This shift describes the expansion of the lattice by Ag doping [34]. The crystallite sizes of the two catalysts are reported in **Table 1**. It is found that pure TiO<sub>2</sub>-PC500 has an average size of 5.94 nm which



**Fig. 1** XRD patterns of TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (A = anatase).

increases to 18.85 nm for Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (**Table 1**). The increase in particle size may be explained by the fact that Ag radius (1.44 Å) is greater than that of Ti<sup>4+</sup> (0.60 Å) [35]. Furthermore, the calcination temperature may also contribute to this increase [36].

#### SEM analysis

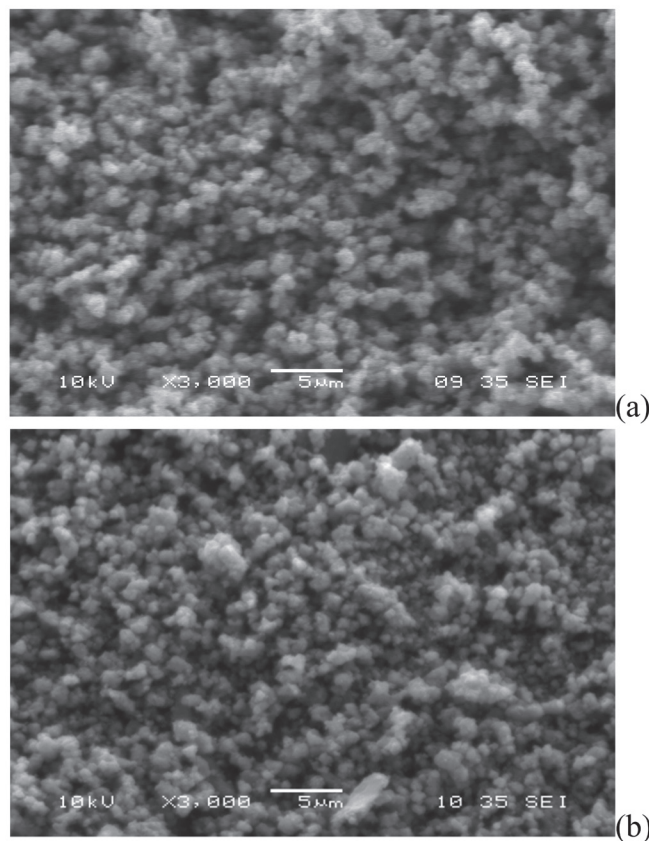
The SEM micrographs taken at 3000 times magnification are shown in **Fig. 2**. A comparison of micrographs reveals that the spherical shape of particles is conserved with the presence of relatively greater agglomerates on Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500. This is further confirmed by the increase in the particle size as shown in the XRD analysis (section *X-ray diffraction*).

#### XRF analysis

The elemental compositions of TiO<sub>2</sub> and Ag doped TiO<sub>2</sub> were determined by XRF. The results of XRF analysis of TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 are reported as numerical values in **Table 2**. The results of the chemical analysis of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 show the presence of Ag in the as-synthesized photocatalyst at 0.762 weight percent.

#### Surface area

The results of the surface area of TiO<sub>2</sub>-PC500 and the as-prepared Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 are presented in **Table 1** along with their crystallite sizes. The surface area of TiO<sub>2</sub>-PC500 is found to be 287.09 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, in good agreement with that specified by Liu *et al.* [37]. However, the surface area of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 has decreased to 84.87 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>. This sig-



**Fig. 2** SEM images of (a) TiO<sub>2</sub>-PC500 and (b) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

nificant decrease may be accounted for by the aggregation of nanoparticles as observed in SEM images and increase in the TiO<sub>2</sub> particle size. This trend is frequently found when doping TiO<sub>2</sub> with metals as reported by Thu *et al.* [38] for the Cu-doped TiO<sub>2</sub>.

#### FT-IR analysis

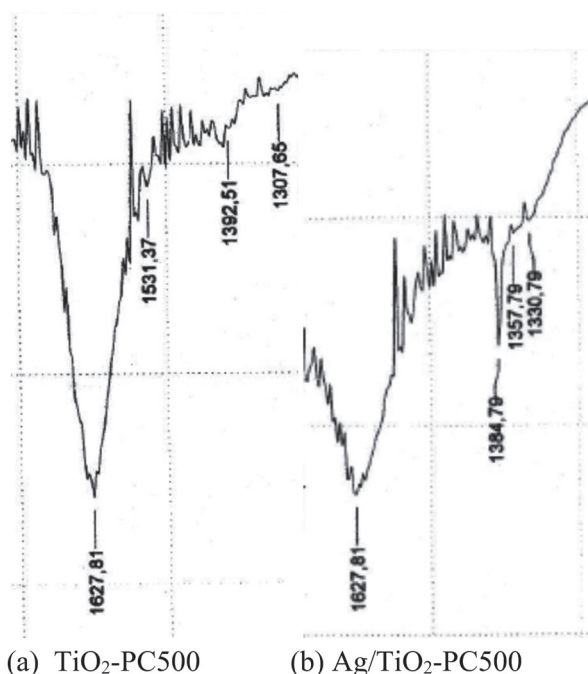
**Figure 3** shows the relevant regions to this study of FT-IR spectra of TiO<sub>2</sub>-PC500 (a) and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (b). The band at 1627 cm<sup>-1</sup> is assigned to the OH bending vibration of the chemisorbed and/or physisorbed water molecules on the surface of the catalysts. Of particular interest to the present study is the new band at ~1385 cm<sup>-1</sup> which is tentatively assigned to the interaction between Ag and TiO<sub>2</sub> particles [39]. Furthermore, there are bands at ~3430, 3390 and 3380 cm<sup>-1</sup> (**Fig. S1**) are assigned to Ti-OH stretching vibration [40] and

**Table 1** Elemental composition of TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

Element (wt%)	Si	P	S	Ca	Ti	Zr	Nb	Ag
TiO <sub>2</sub> -PC500	0.416	0.0501	0.172	0.037	58.9	0.0137	0.221	-
Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	0.377	0.0576	0.173	0.0343	58.4	0.0138	0.186	0.762

**Table 2** Surface area and Crystallite size of TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>PC500.

Photocatalyst	Metalloading (wt.% Ag)	Surface are (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> )	Crystallite size (nm)
TiO <sub>2</sub> -PC500	0	287.09	5.94
Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500	0.762	84.87	18.85

**Fig. 3** FT-IR spectra of (a) TiO<sub>2</sub>-PC500 and (b) Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

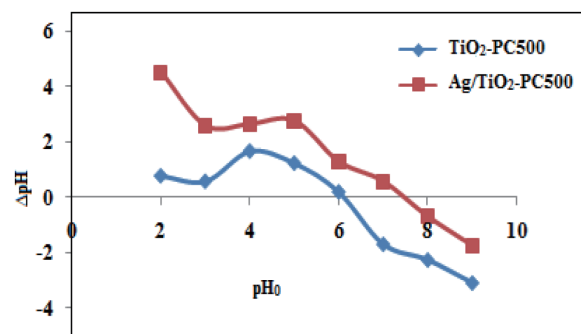
a strong band between 750 and 400 cm<sup>-1</sup> (**Fig. S1**) assigned to the stretching vibration of the Ti-O-Ti bond [41].

#### Determination of Point of Zero Charge (PZC or pH<sub>PZC</sub>)

PZC values are known to be very sensitive to experimental conditions (sample mass, ionic strength, temperature etc.) [42]. Under our experimental conditions the PZC value for TiO<sub>2</sub>-PC500 was found to be equal to 6.2 (**Fig. 4**). This is in good agreement with that reported by Aguedach *et al.* [43]. The PZC value of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 was found to be equal to 7.5 (**Fig. 4**) indicating a higher degree of hydration [42].

#### Adsorption and direct photolysis

Prior to the study of photocatalytic activities of both photocatalysts it was necessary to determine their dark adsorption behavior towards the two substrates. The results of adsorption expressed as % removal 'equation (5)' for CR (50 mg L<sup>-1</sup>) and CV (25 mg L<sup>-1</sup>) solutions with TiO<sub>2</sub>-PC500 (1 g L<sup>-1</sup>) and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (1 g L<sup>-1</sup>) respectively are shown in **Fig. 5**.

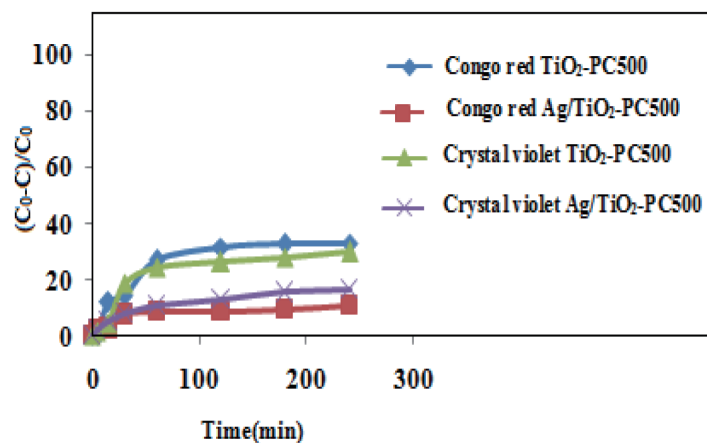
**Fig. 4** PZC determination for TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500.

Two distinct adsorption behaviors between the photocatalysts towards the dyes are observed. With TiO<sub>2</sub>-PC500 the removal rate is significantly higher for both dyes (32.9% for CR and 29.7% for CV) as compared with Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 (10.6% for CR and 16.50% for CV). The decrease of adsorption between TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 for both substrates can be accounted for by the decrease in the surface area of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 and increase in particle sizes as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500. As result of these changes, the number of adsorption sites available for the same amount of substrate used decreases which lead ultimately to a decrease in the removal rates with Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. For the subsequent studies a 30-minute period of dark stirring was adopted for all manipulations in order to reach equilibrium between the dyes' solutions and photocatalysts' surface. Furthermore, the results of photolysis (absence of the photocatalysts) of dyes solutions both under UV and solar irradiations gave negligible discoloration rates (<3% after 120 min).

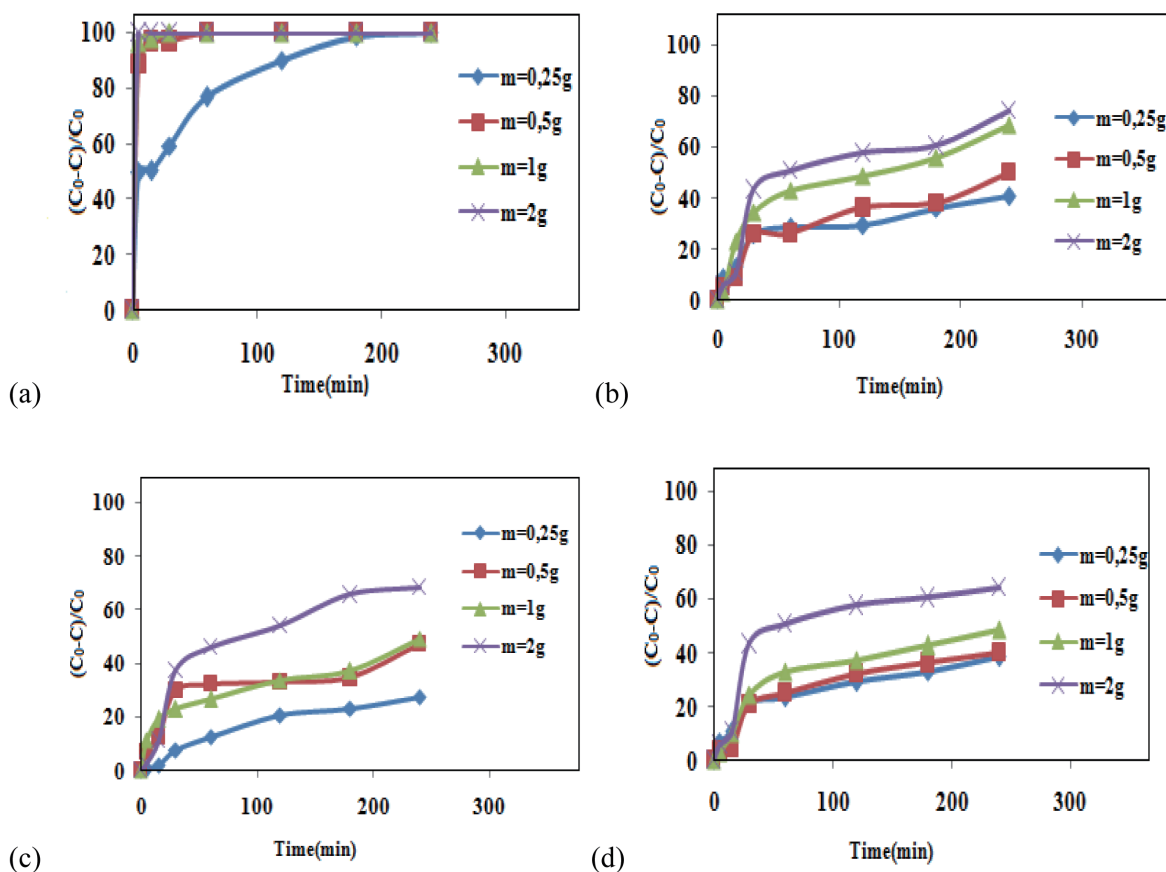
#### Photocatalytic activity

##### Effect of photocatalyst dose

The effect of photocatalysts doses was tested for TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 in the range 0.25 – 2 g L<sup>-1</sup> using dyes solutions of CR (50 mg L<sup>-1</sup>) and CV (25 mg L<sup>-1</sup>) under UV and solar irradiations for 240 min. **Figure 6** shows the percent discoloration obtained for both dyes using Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. In all cases, the percentage removal increases with increase in photocatalysts doses. However, it can be noticed



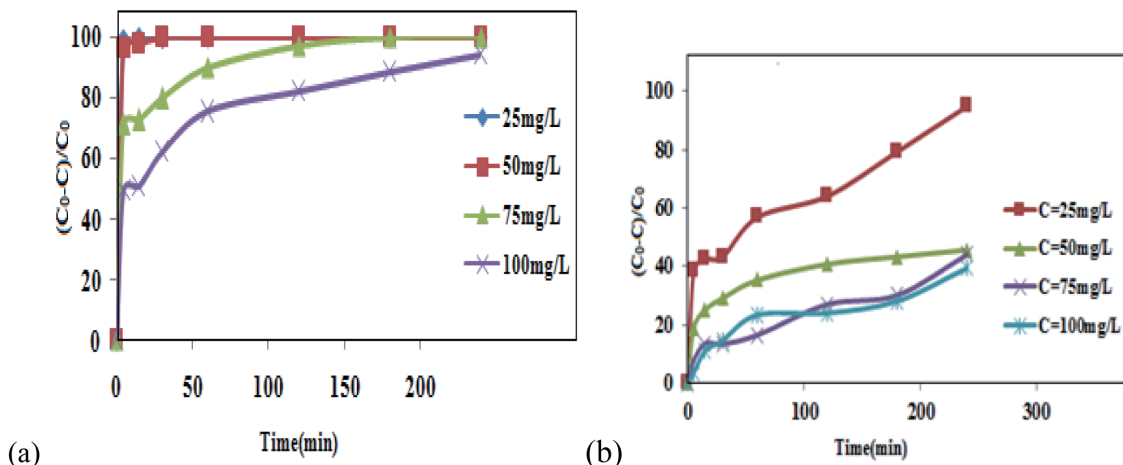
**Fig. 5** Adsorption of CR and CV  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  and  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ . Experimental conditions:  $[\text{CR}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{CV}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , free pH, photocatalyst dosage  $1 \text{ g L}^{-1}$ .



**Fig. 6** Effect of photocatalyst ( $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ ) dosage. Solar irradiation: CR (a), CV (b); UV irradiation: CR (c), CV (d). Experimental conditions:  $[\text{CR}] = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $[\text{CV}] = 25 \text{ mg L}^{-1}$ , free pH, irradiation time: 240 min.

from **Fig. 6 (b)** that a small difference in the removal rate of CV exists between  $1 \text{ g L}^{-1}$  and  $2 \text{ g L}^{-1}$ . Similar results were obtained using  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  under UV and solar irradiations

(**Fig. S2**). Since it is a comparative study of the performance of the photocatalysts under investigation, the same dose of  $1 \text{ g L}^{-1}$  was used for both catalysts for subsequent studies



**Fig. 7** Effect of initial dyes concentrations (CR, CV): (a) CR (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 /solar light), (b) CV (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 /solar light). Experimental conditions: photocatalyst dosage 1 g L<sup>-1</sup>, free pH, irradiation time: 240 min.

under UV and solar irradiations.

#### Effect of initial dye concentration

The effect of initial dye concentration was tested for both dyes in the range 25–100 mg L<sup>-1</sup> under UV and solar irradiations. **Figure 7** shows the percent discoloration at various initial dye concentrations under solar irradiation. The discoloration efficiency decreases with increase in dyes initial concentration, then decreases for higher concentrations. This decrease may be accounted for by the screen effect: at higher initial substrate concentrations the number of photons reaching the photocatalyst surface is hindered by the greater number of substrate molecules present in solution and those adsorbed on the surface. As result, a smaller number of hydroxyl radicals (HO) are produced and a decrease of discoloration efficiencies are observed [22]. In the present study, the optimal concentrations of 50 mg L<sup>-1</sup> and 25 mg L<sup>-1</sup> were used for CR and CV respectively for subsequent investigations.

#### Effect of pH

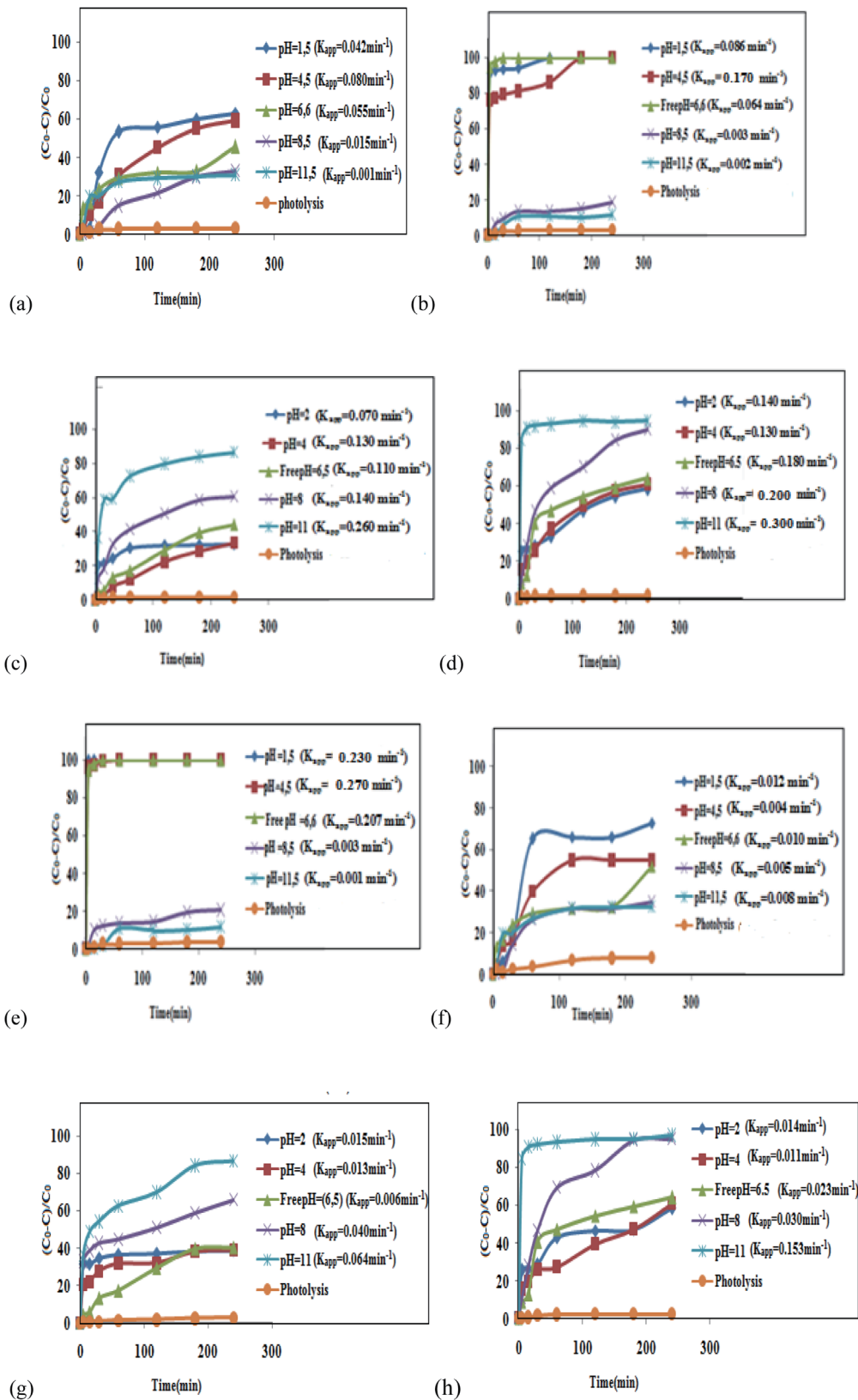
The solution pH is an important parameter for the photo-reaction taking place on the photocatalyst [14]. The surface charge properties of the latter and size of aggregates present depend strongly on this parameter. The effect of pH on the discoloration under UV and solar irradiations of CR and CV was studied in the pH range 1.5–11. The results presented in **Fig. 8 (a-h)** together with the kinetic rates constants calculated on the basis of a pseudo-first order mechanism ‘equa-

tion (8)’, show two distinct behaviors amongst the substrates.

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = k_{app} t \quad (8)$$

where  $C_0$  and  $C_t$  (mol L<sup>-1</sup>) are the dyes initial and at a given time,  $t$  is the reaction time (min) concentrations and  $k_{app}$  the apparent rate constant (min<sup>-1</sup>).

The removal rate of CR (anionic dye) increases with acidification of the solution in the presence of the two photocatalysts under UV and solar irradiations. However, the removal rate of CV (cationic dye) increases with increase in pH values. Indeed, for CR, under UV irradiation, removal rates reach a maximum value of 62.7% ( $k_{app} = 0.042$  min<sup>-1</sup>) in the presence TiO<sub>2</sub>-PC500 and 100% ( $k_{app} = 0.086$  min<sup>-1</sup>) with Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500. Under solar irradiation at the same pH (1.5), the removal rate of CR markedly increases through a more rapid process with Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 ( $R = 100\%$ ;  $k_{app} = 0.230$  min<sup>-1</sup>) as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500 ( $R = 72.7\%$ ;  $k_{app} = 0.012$  min<sup>-1</sup>). Conversely, in the case of CV, under UV irradiation and pH = 11, removal rates reach, after 240 min, maximum values of 86.2% ( $k_{app} = 0.260$  min<sup>-1</sup>) and 94.6% ( $k_{app} = 0.300$  min<sup>-1</sup>) with TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, respectively. Similar rates of discoloration are observed at pH = 11 for CV under solar irradiation ( $R = 86.2\%$ ;  $k_{app} = 0.064$  min<sup>-1</sup>) and solar irradiation ( $R = 96.6\%$ ;  $k_{app} = 0.153$  min<sup>-1</sup>) with TiO<sub>2</sub>-PC500 and Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 respectively. The difference in behavior between CR and CV dyes is accounted for by the amphoteric character of TiO<sub>2</sub> surface. At pH smaller than  $pH_{PZC}$  the photocatalyst surface acquires positive charges ‘equation (9)’



**Fig. 8** Effect of pH on the photodiscoloration of the dyes: (a) CR (TiO<sub>2</sub>-PC500/UV light), (b) CR (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV light), (c) CV (TiO<sub>2</sub>-PC500, UV light), (d) CV (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/UV light), (e) CR (TiO<sub>2</sub>-PC500/Solar), (f) CR (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/Solar), (g) CV (TiO<sub>2</sub>-PC500/Solar), (h) CV (Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500/Solar). Experimental conditions: photocatalysts dosage 1 g L<sup>-1</sup>, [CR] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [CV] = 25 mg L<sup>-1</sup>, irradiation time: 240 min.

which favors more electrostatic attractions with the negatively charged CR. Conversely, at pH greater than  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ , the catalyst surface is negatively charged due to the significant fraction of surface sites present as  $\text{TiO}^-$  'equation (10)'.



The difference in the photocatalysts behavior can be further argued upon by the difference of their respective  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  values and the dyes free pHs. In the case of CR, its free pH (6.6) being closer to  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  of  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  ( $\text{PZC} = 6.2$ ), the number of positive sites ( $\text{TiOH}_2^+$ ) generated at the surface is not sufficient to attract enough CR molecules due to the formation of clusters [41]. Consequently, a small discoloration rate and a slower process are observed under UV ( $R = 45.3\%$ ;  $k = 0.055 \text{ min}^{-1}$ ) and solar irradiations ( $R = 52.1\%$ ;  $k = 0.010 \text{ min}^{-1}$ ). On the other hand, the  $\text{PZC}$  of  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  (7.5) is significantly higher than CR free pH (6.6). This difference enables the generation of enough positive sites which achieve a complete discoloration under UV ( $R = 100\%$ ;  $k = 0.064 \text{ min}^{-1}$ ) which is faster under solar irradiation ( $R = 100\%$ ;  $k = 0.207 \text{ min}^{-1}$ ). In the case of CV, its free pH (6.5) being also closer to that of  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  the number of positive sites ( $\text{TiOH}_2^+$ ) generated at the surface is sufficient to restrain its discoloration. A partial discoloration is also observed with  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  ( $\text{pH}_{\text{PZC}} = 7.5$ ) both under UV and solar irradiation ( $R = 63.9\%$ ). The improvement in the rates of dyes discoloration with  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  under solar light is reasonably explained by the difference in the Fermi level position of  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  which is higher than that of metallic Ag [44]. As result, a Schottky barrier is formed at the metal-titania junction [45] which improves the charge separation and hence a slowing of the  $e^-/h^+$  recombination [27].

It is worth noting that in the case of CV no complete discoloration is observed, at  $\text{pH} \geq 6.5$ , after 240 minutes, neither with  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  ( $R_{\text{UV}} = 94.6\%$ ;  $R_{\text{sol}} = 96.6\%$ ) nor with  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  ( $R_{\text{UV}} = R_{\text{sol}} = 86.2\%$ ). This incomplete discoloration is probably due to the functional groups of CV (triarylmethane dye) which, under the present experimental conditions, seem to be more recalcitrant than those of CR (azo dye). The latter are known to be more readily discolored compared to molecules containing methyl groups [46]. These results may have repercussions when choosing photocatalysts for the treatment of industrial effluents depending

of the nature of dyes present. Under solar irradiation and natural pH,  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  is more efficient for effluents charged with anionic dyes.

#### Effect of $\text{H}_2\text{O}_2$

To possibly further improve the discoloration rate of the chosen dyes it was interesting to investigate the effect of addition of an electron acceptor, namely  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Its effect on the discoloration rate of dyes under UV and solar irradiations was studied in the concentration range  $10^{-3}$  to  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  under the following experimental conditions: free pH; photocatalysts dosage:  $1 \text{ g L}^{-1}$ ; dye concentrations  $\text{CR} = 50 \text{ mg L}^{-1}$ ,  $\text{CV} = 25 \text{ mg L}^{-1}$ . **Table 3** presents the results of discoloration rates where it can be noticed that for CR, with  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  under UV irradiation, the discoloration rate increases proportionally to  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations to reach a maximum value of  $R = 96.0\%$ . In the presence of  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$ , under UV irradiation a total discoloration is achieved. This process is even more efficient under solar irradiation in the presence of  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  ( $R = 100\%$  for all  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentrations) as compared to  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  ( $R = 53.0\%$  for  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  and  $R = 100\%$  for  $\text{H}_2\text{O}_2$   $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ ). The enhancement of the discoloration rate can be explained by the reaction of adsorbed  $\text{H}_2\text{O}_2$  with the  $e^-$  of the conduction band (CB) or with  $\text{O}_2^-$  according to equations (11) and (12) [46] to produce  $\text{HO}^\bullet$  radicals which are known to be the main species responsible for the photocatalytic degradation processes of organic dyes in the presence of  $\text{TiO}_2$  [47]:



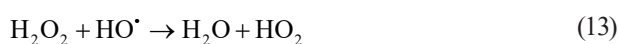
The higher rates and rapid discoloration obtained under solar irradiation can be accounted for by a further possible source of  $\text{HO}^\bullet$  generated by the photolysis of  $\text{H}_2\text{O}_2$ . This reaction takes place only at irradiations  $\lambda < 300 \text{ nm}$  which may be present in the solar irradiation used [47].

In the case of CV it can be noticed, from the same table, that in the presence of  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  under UV, the discoloration rates increase to reach a maximum value ( $R = 98.0\%$ ) with  $\text{H}_2\text{O}_2$  concentration of  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ . Beyond this concentration, no improvement of discoloration rate is observed ( $R = 98.0\%$ ). Similarly, no significant improvement is observed with  $\text{Ag/TiO}_2\text{-PC500}$  under UV irradiation ( $R = 99.1\%$ ). Under solar irradiation in the presence of  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  a maxi-

**Table 3** Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration on the discoloration of CR and CV in the presence of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 and TiO<sub>2</sub>-PC500. Experimental conditions: photocatalyst dosage 1 g L<sup>-1</sup>, free pH, irradiation sources: UV and solar; irradiation time: 240 min.

H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mol L <sup>-1</sup> )	Ag/TiO <sub>2</sub> -PC500				TiO <sub>2</sub> -PC500			
	CR		CV		CR		CV	
	Discoloration (%)		Discoloration (%)		Discoloration (%)		Discoloration (%)	
	UV	Solar	UV	Solar	UV	Solar	UV	Solar
0	100	100	63.91	63.92	45.26	52.05	43.91	39.90
10 <sup>-3</sup>	100	100	74.80	79.81	53.08	53.08	53.31	56.01
10 <sup>-2</sup>	100	100	99.11	99.30	96.04	96.04	98.02	99.01
10 <sup>-1</sup>	100	100	99.10	98.53	96.04	96.04	98.03	97.22

imum discoloration rate (R = 99.0%) is reached with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> followed by a slight decrease (R = 97.2%) at 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. The same trend is observed in the presence of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 where a maximum discoloration rate (R = 99.3%) is reached with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration of 10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup> followed by a slight decrease (R = 99.5%) at 10<sup>-1</sup> mol L<sup>-1</sup>. The slight decrease of the discoloration rate of CV at higher H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations can be accounted for by the consumption of hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>) by excess H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 'equations (13) and (14)' [48] and the scavenging of the photoproduced positive holes (h<sup>+</sup>) 'equation (15)' [23].



### COD Measurements

To investigate the extent of mineralization of the chosen dyes, COD measurements were carried out for both catalysts. The histograms in **Fig. 9** depict the COD removals of CR and CV with both photocatalysts under UV and solar irradiations. In all cases the results clearly indicate a better mineralization efficiency of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500. However, despite the total discoloration of CR its mineralization is partial but improves, in the presence of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, from 29.4% under UV to 42.0% under solar irradiation. This is the same order in the discoloration process observed under similar conditions. The COD of CV decreases, in the presence of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, from 50.3% under UV to 22.5% under solar light despite the fact that no

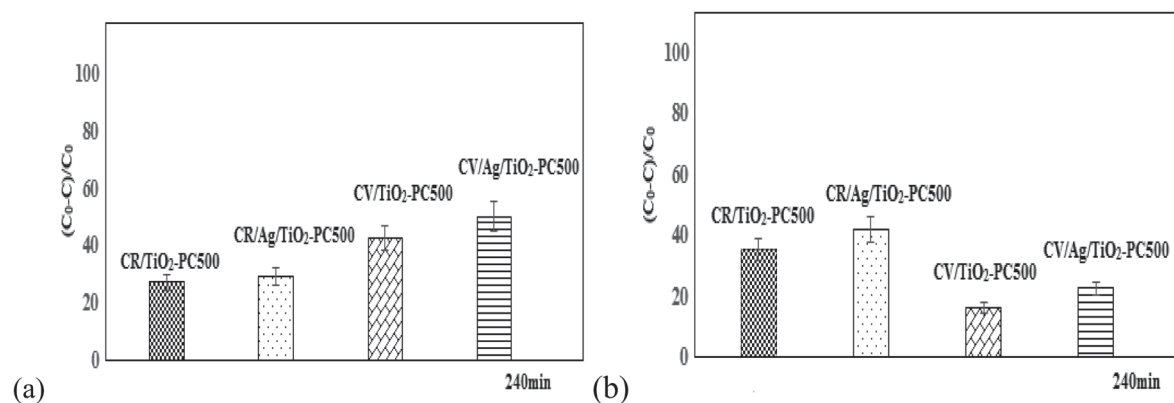
noticeable change in its discoloration rate is observed under similar conditions. The difference in the dyes mineralization reiterates the effect of their specific functional groups (section *Effect of pH*).

### CONCLUSIONS

Silver doped TiO<sub>2</sub>-PC500 was prepared by wet chemical reduction (0.76 wt.%) and characterized. It showed markedly better performances as compared to untreated TiO<sub>2</sub>-PC500 despite its small surface area as compared to that of untreated TiO<sub>2</sub>-PC500. At free pH, CR was completely discolored within 15 min in the presence of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 both under UV and solar lights. However, CV was partially discolored under similar conditions. Dyes discoloration fitted well with a pseudo-first order mechanism with respect to their concentrations. The difference in discoloration rates of dyes can be ascribed to their specific functional groups. The dyes discoloration was further improved by addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (10<sup>-2</sup> mol L<sup>-1</sup>). Moreover, even if the COD removal of both dyes was incomplete, Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 showed a better performance as compared to TiO<sub>2</sub>-PC500. The enhanced photoactivity of Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500 can be explained by a significant inhibition of e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup> recombination.

### ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to the Ministry of Higher Education and Scientific Research of Algeria for financial support.



**Fig. 9** COD for CR and CV with Ag/TiO<sub>2</sub>-PC500, TiO<sub>2</sub>-PC500 under UV (a) and solar irradiation (b). Experimental conditions: Dyes [CR] = 50 mg L<sup>-1</sup>, [CV] = 25 mg L<sup>-1</sup>, free pH, photocatalysts dosage 1 g L<sup>-1</sup>, irradiation time = 240 min. Each point is an average of triplicates.

## SUPPLEMENTARY MATERIALS

Supplementary Materials for this article are available on the journal website in a separate file.

[https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwet/17/4/17\\_18-099/\\_supplement/\\_download/17\\_18-099\\_1.pdf](https://www.jstage.jst.go.jp/article/jwet/17/4/17_18-099/_supplement/_download/17_18-099_1.pdf)

## REFERENCES

- [1] International Water Association: Global Trends & Challenges in Water Science, Research and Management: A compendium of hot topics and features from IWA Special Groups, 2nd ed., IWA, London, United Kingdom, 2016.
- [2] Gupta VK, Suhas K: Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review. *J. Environ. Manage.*, **90**(8), 2313–2342, 2009. PMID:19264388 doi:10.1016/j.jenvman.2008.11.017
- [3] Cong VH, Sakakibara Y, Komori M, Kishimoto N, Watanabe T, Mishima I, Ihara I, Tanaka T, Yoshida Y, Ozaki H: Recent developments in electrochemical technology for water and wastewater treatments. *J. Water Environ. Technol.*, **14**(2), 25–36, 2016. doi:10.2965/jwet.15-029
- [4] Hai FI, Yamamoto K, Nakajima F, Fukushi K: Removal of structurally different dyes in submerged membrane fungi reactor—Biosorption/PAC-adsorption, membrane retention and biodegradation. *J. Membr. Sci.*, **325**(1), 395–403, 2008. doi:10.1016/j.memsci.2008.08.006
- [5] Kazmi AA, Thul R: Colour and COD removal from pulp and paper mill effluent by q Fenton's oxidation. *J. Environ. Sci. Eng.*, **49**(3), 189–194, 2007. PMID:18476442
- [6] Amita S, Amita R: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology, 1st ed., Academic Press, London, United Kingdom, 2018.
- [7] Ameta R, Solanki MS, Benjamin S, Ameta SC: Chapter 6: Photocatalysis. In: Ameta SC, Ameta R (eds.): Advanced Oxidation Processes for Waste Water Treatment: Emerging Green Chemical Technology. Academic Press, London, United Kingdom, pp. 135–175, 2018.
- [8] Stefan MI: Advanced Oxidation Processes for Water Treatment: Fundamentals and Applications. IWA Publishing, London, United Kingdom, 2018.
- [9] Chong MN, Jin B, Chow CWK, Saint C: Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review. *Water Res.*, **44**(10), 2997–3027, 2010. PMID:20378145 doi:10.1016/j.watres.2010.02.039
- [10] Prihod'ko RV, Soboleva NM: Photocatalysis: Oxidative processes in water treatment. *J. Chem.*, **2013**, Article ID 168701, 2013. doi:10.1155/2013/168701
- [11] Demeestere K, Dewulf J, Van Langenhove H: Heterogeneous Photocatalysis as an advanced oxidation process for the abatement of chlorinated, monocyclic aromatic and sulfurous volatile organic compounds in air: State of the art. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, **37**(6), 489–538, 2007. doi:10.1080/10643380600966467

- [12] Lazar MA, Varghese S, Nair SS: Photocatalytic water treatment by titanium dioxide: recent updates. *J. Catal.*, **2**(4), 572–601, 2012.
- [13] Han F, Kambala VSR, Srinivasan M, Rajarathnam D, Naidu R: Tailored titanium dioxide photocatalysts for the degradation of organic dyes in wastewater treatment: A review. *Appl. Catal. A Gen.*, **359**(1-2), 25–40, 2009. doi:10.1016/j.apcata.2009.02.043
- [14] Herrmann JM: Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today*, **53**(1), 115–129, 1999. doi:10.1016/S0920-5861(99)00107-8
- [15] Fujishima A, Rao TN, Tryk DA: Titanium dioxide photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. Photochem. Rev.*, **1**(1), 1–21, 2000. doi:10.1016/S1389-5567(00)00002-2
- [16] Gutierrez-Mata AG, Velazquez-Martínez S, Álvarez-Gallegos A, Ahmadi M, Hernández-Pérez JA, Ghanbari F, Silva-Martínez S: Recent overview of solar photocatalysis and solar photo-Fenton processes for wastewater treatment. *Int. J. Photoenergy*, **2017**, Article ID 8528063, 2017. doi:10.1155/2017/8528063
- [17] Pelaez M, Nolan NT, Pillai SC, Seery MK, Falaras P, Kontos AG, Dunlop PSM, Hamilton JWJ, Byrne JA, O'Shea K, Entezari MH, Dionysiou DD: A review on the visible light active titanium dioxide photocatalysts for environmental applications. *Appl. Catal. B*, **125**, 331–349, 2012. doi:10.1016/j.apcatb.2012.05.036
- [18] Wen J, Li X, Liu W, Fang Y, Xie J, Xu Y: Photocatalysis fundamentals and surface modification of TiO<sub>2</sub> nanomaterials. *Chinese J. Catal.*, **36**(12), 2049–2070, 2015.
- [19] Zhang J, Tian B, Wang L: Chapter 7: Modifications of photocatalysts by doping methods. In: Zhang J, Tian B, Wang L, Xing M, Lei J (Eds.): *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer, Singapore, pp. 197–221, 2018.
- [20] Kumar SG, Devi LG: Review on modified TiO<sub>2</sub> photocatalysis under UV/visible light: selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics. *J. Phys. Chem. A*, **115**(46), 13211–13241, 2011. PMID:21919459 doi:10.1021/jp204364a
- [21] Chen Q, Shi W, Xu Y, Wu D, Sun Y: Visible-light-responsive Ag–Si codoped anatase TiO<sub>2</sub> photocatalyst with enhanced thermal stability. *Mater. Chem. Phys.*, **125**(3), 825–832, 2011. doi:10.1016/j.matchemphys.2010.09.049
- [22] Krejčíková S, Matějová L, Kočí K, Obalová L, Matěj Z, Čapek L, Šolcová O: Preparation and characterization of Ag-doped crystalline titania for photocatalysis applications. *Appl. Catal. B*, **111–112**, 119–125, 2012. doi:10.1016/j.apcatb.2011.09.024
- [23] Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J, Gernjak W: Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends. *Catal. Today*, **147**(1), 1–59, 2009. doi:10.1016/j.cattod.2009.06.018
- [24] Nigussie GY, Tesfamariam GM, Tegegne BM, Weldemichel YA, Gebreab TW, Gebrehiwot DG, Gebremichel GE: Antibacterial activity of Ag-doped TiO<sub>2</sub> and Ag-doped ZnO nanoparticles. *Int. J. Photoenergy*, **2018**, Article ID 5927485, 2018. doi:10.1155/2018/5927485
- [25] Sökmen M, Değerli S, Aslan A: Photocatalytic disinfection of *Giardia intestinalis* and *Acanthamoeba castellanii* cysts in water. *Exp. Parasitol.*, **119**(1), 44–48, 2008. PMID:18255065 doi:10.1016/j.expara.2007.12.014
- [26] Behnajad MA, Modirshahla N, Shokri M, Rad B: Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanoparticles by silver doping: photodeposition versus liquid impregnation methods. *Global NEST J.*, **10**(1), 1–7, 2008.
- [27] Seery MK, George R, Floris P, Pillai SC: Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **189**(2-3), 258–263, 2007. doi:10.1016/j.jphotochem.2007.02.010
- [28] Zak AK, Abd. Majid WH, Abrishami ME, Yousefi R: X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sci.*, **13**, 251–256, 2011. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024
- [29] Djellabi R, Ghorab MF: Solar photocatalytic decolorization of Crystal violet using supported TiO<sub>2</sub>: effect of some parameters and comparative efficiency. *Desalination Water Treat.*, **53**(13), 1–7, 2013.
- [30] Cardenas-Peña AM, Ibanez JG, Vasques-Medrano R: Determination of point zero charge for electrocoagulation precipitates from an iron anode. *Int. J. Electrochem.*, **7**, 6142–6153, 2012.

- [31] Mogal SI, Gandhi VG, Mishra M, Tripathi S, Shripathi T, Joshi PA, Shah DO: Single-step synthesis of silver-doped titanium dioxide: influence of silver on structural, textural, and photocatalytic properties. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**(14), 5749–5758, 2014. doi:10.1021/ie404230q
- [32] Girginov C, Stefchev P, Vitanov P, Dikov H: Silver doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst for methyl orange degradation. *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*, **5**(4), 14–17, 2012. doi:10.25103/jestr.054.03
- [33] Nainani R, Thakur P, Chaskar M: Synthesis of silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles for the improved photocatalytic degradation of methyl orange. *Mater. Sci. Eng. B*, **2**(1), 52–58, 2012.
- [34] Khan M, Gul SR, Li J, Cao W, Mamalis AG: Preparation, characterization and visible light photocatalytic activity of silver, nitrogen co-doped TiO<sub>2</sub> photocatalyst. *Mater. Res. Express*, **2**(6), 066201, 2015. doi:10.1088/2053-1591/2/6/066201
- [35] Sartep Z, Pirbazari AE, Aroon MA: Silver doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles: preparation, characterization and efficient degradation of 2,4-dichlorophenol under visible light. *J. Water Environ. Nanotechnol.*, **1**(2), 135–144, 2016.
- [36] Chen YF, Lee CY, Yeng MY, Chiu HT: The effect of calcination temperature on the crystallinity of TiO<sub>2</sub> nanopowders. *J. Cryst. Growth*, **247**(3-4), 363–370, 2003. doi:10.1016/S0022-0248(02)01938-3
- [37] Liu I, Lawton LA, Bahnemann DW, Liu L, Proft B, Robertson PKJ: The photocatalytic decomposition of microcystin-LR using selected titanium dioxide materials. *Chemosphere*, **76**(4), 549–553, 2009. PMID:19375779 doi:10.1016/j.chemosphere.2009.02.067
- [38] Thu TN, Thi NN, Quang VT, Hong KN, Minh TN, Hoai NL: Synthesis, characterisation, and effect of pH on degradation of dyes of copper-doped TiO<sub>2</sub>. *J. Exp. Nanosci.*, **11**(3), 226–238, 2016. doi:10.1080/17458080.2015.1053541
- [39] García-Serrano J, Gómez-Hernández E, Ocampo-Fernández M, Pal U: Effect of Ag doping on the crystallization and phase transition of TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Curr. Appl. Phys.*, **9**(5), 1097–1105, 2009. doi:10.1016/j.cap.2008.12.008
- [40] Wang Y, Huang Y, Ho W, Zhang L, Zou Z, Lee S: Biomolecule-controlled hydrothermal synthesis of C–N–S-tridoped TiO<sub>2</sub> nanocrystalline photocatalysts for NO removal under simulated solar light irradiation. *J. Hazard. Mater.*, **169**(1-3), 77–87, 2009. PMID:19398265 doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.071
- [41] Arbuj SS, Hawaldar RR, Mulik UP, Wani BN, Amalnerkar DP, Waghmode SB: Preparation, characterization and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> towards methylene blue degradation. *Mater. Sci. Eng. B*, **168**(1-3), 90–94, 2010. doi:10.1016/j.mseb.2009.11.010
- [42] Bertus LM, Carcel RA: Prediction of TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> nanopowders surface charge by the evaluation of point zero charge (PZC). *Environ. Eng. Manag. J.*, **10**(8), 1021–1026, 2011. doi:10.30638/eemj.2011.148
- [43] Aguedach A, Brosillon S, Morvan J, Lhadi EK: Influence of ionic strength in the adsorption and during photocatalysis of reactive black 5 azo dye on TiO<sub>2</sub> coated on non woven paper with SiO<sub>2</sub> as a binder. *J. Hazard. Mater.*, **150**(2), 250–256, 2008. PMID:17543449 doi:10.1016/j.jhazmat.2007.04.086
- [44] Sclafani A, Herrmann JM: Influence of metallic silver and of platinum-silver bimetallic deposits on the photocatalytic activity of titania (anatase and rutile) in organic and aqueous media. *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, **113**(2), 181–188, 1998. doi:10.1016/S1010-6030(97)00319-5
- [45] Shan Z, Wu J, Xu F, Huang FQ, Ding H: Highly effective silver/semiconductor photocatalytic composites prepared by a silver mirror reaction. *J. Phys. Chem. C*, **112**(39), 15423–15428, 2008. doi:10.1021/jp804482k
- [46] Khataee AR, Kasiri MB: Photocatalytic degradation of organic dyes in the presence of nanostructured titanium dioxide: Influence of the chemical structure of dyes. *J. Mol. Catal. Chem.*, **328**(1-2), 8–26, 2010. doi:10.1016/j.molcata.2010.05.023
- [47] Liao CH, Kang SF, Wu FA: Hydroxyl radical scavenging role of chloride and bicarbonate ions in the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process. *Chemosphere*, **44**(5), 1193–1200, 2001. PMID:11513408 doi:10.1016/S0045-6535(00)00278-2
- [48] Li X, Li J, Bai J, Dong Y, Li L, Zhou B: The inhibition effect of tert-butyl alcohol on the TiO<sub>2</sub> nano assays photoelectrocatalytic degradation of different organics and its mechanism. *Nano-Micro Lett.*, **8**(3), 221–231, 2016. PMID:30474033 doi:10.1007/s40820-015-0080-2