

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE  
SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ 20 AOUT 1955 – SKIKDA



Faculté des Sciences

Département de Chimie

## Mémoire de Master

Filière : Chimie - Spécialité : Chimie des matériaux

Présenté par :

**Mohamed Ben Ali Rayane**

Préparation d'un matériau composite  
 $\text{TiO}_2$ /Vermiculite. Application à la photodégradation  
du Bleu de méthylène

Soutenu le : 02/07/2023

Devant le jury :

Dr. Bouaoud Yasmina	MCB	Univ. de Skikda	Présidente
Pr. Halladja Sabrina	Pr	Univ. de Skikda	Encadreur
Dr. Benssassi M <sup>ed</sup> El Hadi	MCB	Univ. de Skikda	Examineur

Année Universitaire : 2022/2023

## Remerciements

D'abord je remercie **Dieu** le tout puissant de nous avoir donné la santé et la volonté d'entamer et de terminer ce mémoire.

Je voudrais dans un premier temps remercier, mon encadreur **Pr. Halladja Sabrina** ; je le remercie de m'avoir accepté de m'encadrer ainsi que pour sa confiance, son soutien et ces précieux conseils.

Je tiens à remercier particulièrement **Dr. Ayadi Hassan** pour son aide, son accueil, ses conseils. Pour ses efforts pour compléter ce travail à l'Université 20 Aout 1955 de Skikda en collaboration avec l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement Moléculaire Structurale « CHEMS ».

Je remercie également **Dr. Boudraa Issam**, pour sa confiance, et tous les conseils et conversation fortes utiles. Pour compléter ce travail à l'Unité de Recherche de Chimie de l'Environnement Moléculaire Structurale « CHEMS ».

J'exprime aussi mes vifs remerciements aux membres du jury, **Dr. Benssassi M<sup>ed</sup> El Hadi** et **Dr. Bouaoud Yasmina** à la faculté des sciences, pour l'intérêt qu'ils ont porté à notre recherche en acceptant d'examiner mon travail et de l'enrichir pour leurs remarques.

Ensuite, Je tiens à remercier l'ingénieur de laboratoire de Chimie analytique, département de chimie a la faculté des sciences **Melle Noura Abdennouri**, qu'elle trouve ici l'expression de mon profond respect et de ma totale gratitude pour m'avoir accepté comme stagiaire et de m'a beaucoup encouragé et conseillé sur l'importance de ce travail et le besoin de le terminer.

Pour conclure, je souhaite adresser mes remerciements à tout l'ensemble du personnel du département de chimie de la faculté de sciences, aussi tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à la réalisation de ce travail.

## **Dédicaces**

En témoignage de ma reconnaissance, je dédie cet humble ouvrage à ceux à qui je ne pourrai jamais communiquer mon amour sincère, quels que soient les mots utilisés.

### **À mes très chers parents,**

Je dédie ce mémoire à mes parents en remerciement de leur amour, de leur soutien et de leurs encouragements tout au long de ma carrière universitaire. Ils ont fait des sacrifices pour mon éducation et mon bien-être, et aucun mot ou acte ne pourrait traduire l'estime, la considération ou l'amour que j'ai pour eux. Vous trouverez dans ce petit ouvrage les résultats de mon dévouement et de mes sacrifices, ainsi que l'expression de mes remerciements et de mon profond amour, chers père et mère.

Afin que je puisse un jour remplir de joie leurs vieux jours, que Dieu leur assure santé, bonheur, prospérité et longue vie.

### **À mes très chers frères : Mohamed et Omar,**

Pour leur compréhension et leur grande tendresse, qui en plus de m'avoir encouragé tout le long de mes études, m'ont consacré beaucoup de temps et disponibilité, et qui par leur soutien, leurs conseils et leur amour, m'ont permis d'arriver jusqu'à ici car ils ont toujours cru en moi. Merci d'avoir toujours soutenu et merci pour tous les bons moments passé ensemble, et ce n'est pas fini.

### **À ma très chère sœur Khadidja, son mari Ahcen et leurs enfants : Meriem, Ranime et Adem.**

Pour témoigner de l'attachement, de l'amour et de l'affection que je te porte. Tu restes dans mon cœur malgré la distance qui nous sépare. Merci d'être dans ma vie et merci pour ses soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études. Que Dieu les protège avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

### **À tous les membres de ma famille, petits et grands.**

### **À mon meilleur ami : Romaiassa,**

Tu es une personne tellement magnifique. Tous ces moments à passer à tes côtés, ces moments si précieux qui restent gravé dans notre mémoire à toutes les deux. Je prendrais soin de toi tant que tu seras dans ma vie, et j'espère que tu ressens la même chose pour moi. J'aime à quel point notre relation est mystérieuse, fusionnelle et passionnée malgré toutes nos joies incompréhensibles pour les autres. C'est comme si on était des sœurs de cœur.

**À tous ceux que j'aime et qui m'aiment**

**Rayane**

# Sommaire

---

Remerciements

Dédicaces

Introduction générale..... 13

## Chapitre I Synthèse Bibliographique

I.1 Introduction ..... 4

I.2 Pollution..... 4

I.2.1 Définition..... 4

I.2.2 Types de pollution ..... 4

I.2.2.1 Pollution de l'eau..... 4

I.2.2.2 Pollution de l'air ..... 4

I.2.2.3 Pollution de sol ..... 5

I.3 Les sols ..... 5

I.3.1 Origine..... 5

I.3.2 Définition..... 5

I.3.3 Types des sols ..... 6

I.3.3.1 Sols sablonneux ..... 6

I.3.3.2 Sols argileux ..... 7

I.3.3.3 Sols limoneux ..... 7

I.4 Les argiles..... 8

I.4.1 Origine..... 8

I.4.2 Structure..... 8

I.4.3 Classification ..... 9

I.4.3.1 Minéraux à 7 Å..... 9

I.4.3.2 Minéraux à 10 Å..... 10

I.4.3.3 Minéraux à 14 Å..... 10

## Sommaire

---

I.4.3.4	Minéraux interstratifiés.....	11
I.4.4	Propriétés d'argiles .....	11
I.4.5	Applications d'argiles.....	11
I.5	Vermiculite.....	12
I.5.1	La structure .....	12
I.5.2	La morphologie.....	13
I.5.3	La composition chimique .....	14
I.5.4	Les propriétés de la vermiculite.....	14
I.5.5	Applications.....	15
I.6	Procédés d'oxydation avancée (POA).....	15
I.6.1	Généralités .....	15
I.6.2	La photocatalyse hétérogène .....	16
I.6.2.1	Définition.....	16
I.6.2.2	Principe de la photocatalyse .....	17
I.6.2.3	Les paramètres influençant l'efficacité de l'activité photocatalytique.....	18
I.6.2.3.1	Influence de la quantité de catalyseur.....	18
I.6.2.3.2	Influence du pH .....	18
I.6.2.3.3	Influence de la température .....	18
I.6.2.3.4	Influence de la surface spécifique et de la taille des particules .....	18
I.6.2.3.5	Influence de la structure cristalline.....	19
I.6.2.4	Applications de la photocatalyse .....	19
I.6.2.5	Avantages et Inconvénients de la photocatalyse.....	20
I.6.3	Généralités sur les Semi-conducteurs.....	21
I.6.3.1	Définition de l'oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	22
I.6.3.1.1	Les trois structures.....	22

# Sommaire

---

I.6.3.1.2	Aspect cinétique .....	23
I.6.3.1.3	Applications.....	24
I.7	Les colorants.....	24
I.7.1	Généralités .....	24
I.7.2	Classification des colorants .....	25
I.7.2.1	Le bleu de méthylène.....	26
I.7.2.2	Applications des colorants.....	26
I.7.2.3	Toxicité des colorants .....	27
I.8	Conclusion.....	27

## Chapitre II Partie Expérimentale

II.1	Introduction .....	36
II.2	Réactifs et matériels chimiques utilisés.....	36
II.2.1	Réactifs utilisés.....	36
II.2.1.1	Bleu de méthylène .....	36
II.2.1.2	TiO <sub>2</sub> .....	36
II.2.1.3	Vermiculite.....	37
II.2.2	Matériels utilisés.....	37
II.3	Méthodes de préparation .....	37
II.3.1	La méthode d'hydrothermale.....	37
II.3.2	Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450) .....	38
II.4	Traitement de la vermiculite .....	38
II.5	Préparation de la composite TiO <sub>2</sub> /Vm.....	38
II.6	Techniques de caractérisation .....	38
II.6.1	Diffraction des rayons X (DRX) .....	38
II.6.2	Spectrométrie de fluorescence X (XRF) .....	38

## Sommaire

---

II.7	Conclusion .....	38
------	------------------	----

### Chapitre III Résultats et Discussion

III.1	Introduction .....	48
III.2	Caractérisation du matériau synthétisé .....	48
III.2.1	Diffraction des rayons X (DRX) .....	48
III.2.2	Spectrométrie de fluorescence X (XRF) .....	48
III.2.2.1	TiO <sub>2</sub> .....	48
III.2.2.2	Vermiculite (Vm).....	48
III.2.2.3	TiO <sub>2</sub> /Vm .....	48
III.4	Photocatalyse du bleu de méthylène en solution aqueuse et en présence de TiO <sub>2</sub> /Vm 48	
III.4.1	Détermination la longueur d'onde d'absorption maximale.....	48
III.4.2	Courbe d'étalonnage.....	48
III.4.3	Suivi UV-Visible de la photodégradation .....	48
III.4.4	Suivi cinétique de la photodégradation de BM .....	48
III.4.5	Calcul des constantes de vitesse et estimation de l'énergie d'oxydation de BM par les photocatalyseurs .....	48
III.5	Conclusion .....	48
	Conclusion générale .....	48

Résumé

الملخص

---

## Liste des abréviations

---

**B.C** : Bande de conduction

**BM** : Bleu de méthylène

**B.V** : Bande de valence

**DRX** : Diffraction des rayons X

**Gap** : l'énergie du gap

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique

**h<sup>+</sup>** : Trou

**pH** : Potentiel hydrogène

**POA** : Procédés d'oxydation avancées

**TiO<sub>2</sub>** : L'oxyde de titane

**TiO<sub>2</sub>/Vm** : TiO<sub>2</sub>/Vermiculite

**UV** : Ultraviolet

**Vn** : Vermiculite oxydée

**XRF** : Spectrométrie de fluorescence X

**λ** : la longueur d'onde

## Liste des figures

N°	Figure	Page
<b>Chapitre I Synthèse Bibliographique</b>		
Figure I.1	Sols sablonneux	6
Figure I.2	Sols argileux	7
Figure I.3	Sols limoneux	7
Figure I.4	Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres	9
Figure I.5	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO	9
Figure I.6	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT	10
Figure I.7	Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO	10
Figure I.8	Structure des minéraux interstratifiés	11
Figure I.9	La vermiculite	12
Figure I.10	Structure de la vermiculite	13
Figure I.11	Schéma de la structure de la vermiculite : (a) Réseau expansé de la vermiculite avec des ions $Mg^{2+}$ (hydratés) en position intercalaire, (b) Réseau de vermiculite effondré après saturation en $K^+$ ou $NH_4^+$ , couche B-brucite	13
Figure I.12	Vue d'ensemble des procédés d'oxydation courants	16
Figure I.13	Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène	17
Figure I.14	Schéma de différents d'applications de la photocatalyse	20
Figure I.15	Solution du bleu de méthylène	26
<b>Chapitre II Partie Expérimentale</b>		
Figure II.1	Les étapes de préparation de vermiculite oxydée (Vn)	39

## Liste des figures

Figure II.2	Les étapes de préparation TiO <sub>2</sub> /Vn	40
Figure II.3	Schéma d'analyse DRX	41
Figure II.4	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	42
Figure II.5	Schéma du principe de la spectrométrie de fluorescence X	42
<b>Chapitre III Résultats et Discussion</b>		
Figure III.1	Spectre de diffraction de la vermiculite (Vm)	45
Figure III.2	Spectre de diffraction de TiO <sub>2</sub>	46
Figure III.3	Spectre de diffraction de la vermiculite oxydée (Vn)	47
Figure III.4	Spectre de diffraction de TiO <sub>2</sub> /Vm	47
Figure III.5	Spectre de fluorescence X d'un échantillon TiO <sub>2</sub>	48
Figure III.6	Spectre de fluorescence X d'un échantillon Vm	49
Figure III.7	Spectre de fluorescence X d'un échantillon TiO <sub>2</sub> /Vm	50
Figure III.8	Spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène à une concentration égale à 8 ppm, pH libre et température ambiante	51
Figure III.9	Courbe d'étalonnage de bleu méthylène	52
Figure III.10	Evolution UV-Vis de la photodégradation de BM en présence de TiO <sub>2</sub> /Vm. [BM] = 8 ppm, V <sub>sol</sub> = 250 mL, m <sub>TiO<sub>2</sub>/Vm</sub> = 0,5 g/L, Température ambiante et pH libre de la solution.	53
Figure III.11	Cinétiques de photodégradation du BM seul et en présence de TiO <sub>2</sub> et TiO <sub>2</sub> /Vm. [BM] = 8 ppm, V <sub>sol</sub> = 250 mL, m <sub>solide</sub> = 0,5 g/L, Température ambiante et pH libre de la solution	54
Figure III.12	Les constantes de vitesse de dégradation du BM	55
Figure III.13	Evolution de l'énergie électrique par ordre en l'absence et en présence ses catalyseurs	56

## Liste des tableaux

---

N°	Tableau	Page
<b>Chapitre I Synthèse Bibliographique</b>		
Tableau I.1	Les pourcentages de la composition de la vermiculite	14
Tableau I.2	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse	21
Tableau I.3	Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs	22
Tableau I.4	Les structures des trois formes cristallines du TiO <sub>2</sub>	23
Tableau I.5	Les noms des groupes chromophores et auxochromes des colorants	25
Tableau I.6	Classification standard des colorants	26
<b>Chapitre II Partie Expérimentale</b>		
Tableau II.1	Propriétés physico-chimiques du BM	36
Tableau II.2	Appareillages utilisés dans notre travail	37
<b>Chapitre III Résultats et Discussion</b>		
Tableau III.1	Concentrations des différents éléments dans TiO <sub>2</sub>	48
Tableau III.2	Concentrations des différents éléments dans Vm	49
Tableau III.3	Concentrations des différents éléments TiO <sub>2</sub> /Vm	50
Tableau III.4	Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de détermination obtenus à partir du BM via le procédé de la photocatalyse hétérogène	55

# Introduction générale

## Introduction générale

---

Au cours des dernières décennies, la présence de la dégradation chimique des produits toxiques contenus dans les eaux usées est actuellement l'un des sujets les plus importants de la lutte contre la pollution. En tant que méthode économiquement réalisable et respectueuse de l'environnement, la dégradation photocatalytique des polluants dans l'eau a récemment fait l'objet d'une grande attention. Les photocatalyseurs les plus utilisés sont les matériaux semi-conducteurs<sup>1</sup>.

Cependant, l'incapacité des méthodes conventionnelles à éliminer efficacement les polluants tels que les colorants a conduit au développement d'autres méthodes efficaces de traitement des eaux usées, telles que les procédés d'oxydation avancés (POA)<sup>2</sup>. Les POA sont des systèmes d'oxydation en phase aqueuse qui produisent des radicaux hydroxyle (OH•) très réactifs comme espèces principales, qui ont une capacité significative à détruire les polluants organiques persistants<sup>3</sup>.

L'un des procédés les plus prometteurs pour le traitement des eaux contaminées est la photocatalyse hétérogène basée sur les semi-conducteurs. La plupart des études photocatalytiques utilisent le TiO<sub>2</sub> comme photocatalyseur, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le photocatalyseur le plus étudié et il est utilisé parce qu'il est possédé les propriétés les plus appropriées : il est stable, facilement disponible et facile à produire<sup>4</sup> dans de nombreuses applications en raison de sa compatibilité avec les technologies modernes. Le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles utilisations du TiO<sub>2</sub> peut améliorer notre qualité de vie dans des domaines tels que la production d'énergie et la protection de l'environnement<sup>5</sup>.

Les minéraux argileux sont des composants majeurs des phases minérales des sols, des sédiments et des particules en suspension dans l'eau naturelles.

Compte tenu des propriétés physico-chimiques de l'argile, on peut s'attendre à ce que le type de pollution et les conditions environnementales soient de la plus haute importance. En raison du prix et de la disponibilité des minéraux argileux, l'accent a été mis sur la modification de leurs propriétés à la lumière de plusieurs applications technologiques<sup>6</sup>.

L'incorporation d'oxydes métalliques tels que TiO<sub>2</sub> dans l'argile pour produire des argiles semi-conductrices est apparue comme un sujet attrayant au cours de ces dernières années. Les avantages de cette combinaison sont les suivants :

- ♣ Contrôler la taille et la distribution des nanoparticules,
- ♣ Réduire l'agglomération des nanoparticules,

## Introduction générale

---

- ♣ Servir de support pour faciliter la récupération du catalyseur, un support pour faciliter la récupération du catalyseur, et un groupe hydroxyle élevé pour améliorer la structure et la stabilité du catalyseur et d'augmenter la photoactivité globale<sup>7</sup>.

Nous intéressons particulièrement dans ce contexte, au processus de photocatalyse hétérogène, qui dégrade les colorants comme le bleu de méthylène, un des colorants les plus utilisés. Dans un milieu hétérogène, le BM est mis en contact avec le semi-conducteur TiO<sub>2</sub> immobilisé sur la vermiculite.

Cette mémoire est divisée en trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à un résumé de la littérature sur la pollution, les argiles en particulier la vermiculite, la photocatalyse hétérogène et les composants du composite synthétisé.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes de la synthèse des composites ainsi nous décriront l'ensemble des techniques de caractérisation utilisées, notamment la diffraction des rayons X, la spectrométrie de fluorescence X.

Le troisième chapitre présente une discussion des résultats obtenus.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

## Références bibliographiques

---

- (1) Jin, L.; Dai, B. Preparation and Properties of Zn/Vermiculite Composite Particles. *Adv. Mater. Res.* **2012**, *455–456*, 265–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.455-456.265>.
- (2) Belessi, V.; Romanos, G.; Boukos, N.; Lambropoulou, D.; Trapalis, C. Removal of Reactive Red 195 from Aqueous Solutions by Adsorption on the Surface of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *170* (2–3), 836–844. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.045>.
- (3) Badmus, K. O.; Tijani, J. O.; Massima, E.; Petrik, L. Treatment of Persistent Organic Pollutants in Wastewater Using Hydrodynamic Cavitation in Synergy with Advanced Oxidation Process. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25* (8), 7299–7314. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-1171-z>.
- (4) Ismael, A. M.; El-Shazly, A. N.; Gaber, S. E.; Rashad, M. M.; Kamel, A. H.; Hassan, S. S. M. Novel TiO<sub>2</sub>/GO/CuFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanocomposite: A Magnetic, Reusable and Visible-Light-Driven Photocatalyst for Efficient Photocatalytic Removal of Chlorinated Pesticides from Wastewater. *RSC Adv.* **2020**, *10* (57), 34806–34814. <https://doi.org/10.1039/D0RA02874F>.
- (5) Nakata, K.; Fujishima, A. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis: Design and Applications. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2012**, *13*(3), 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- (6) Froehner, S.; Furukawa, W.; Maceno, M.; Cardoso Da Luz, E. Water Remediation by Columns Filled with Micelle–Vermiculite Systems. *Water. Air. Soil Pollut.* **2009**, *202* (1–4), 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9966-7>.
- (7) Koe, W. S.; Lee, J. W.; Chong, W. C.; Pang, Y. L.; Sim, L. C. An Overview of Photocatalytic Degradation: Photocatalysts, Mechanisms, and Development of Photocatalytic Membrane. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2020**, *27* (3), 2522–2565. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>.

# Chapitre I

## Synthèse Bibliographique

**I.1 Introduction**

Dans ce chapitre, nous avons présenté deux parties de façon générale, la première partie porte sur la pollution, les sols, l'origine et leurs différents types, ainsi nous présenterons les argiles, la vermiculite, propriétés et leurs applications. Dans la deuxième partie, on définira les procédés d'oxydation avancée (POA), leur classification, et la photocatalyse hétérogène, le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) et ces structures et domaine d'application. A la fin de cette partie, nous allons présenter les colorants.

**I.2 Pollution**

L'histoire de l'environnement et de sa chimie et avant tout l'histoire de sa pollution. Pour une grande part, ce sont les changements opérés dans l'air, l'eau et le sol par les êtres humains qui en sont à la base, à savoir la pollution due à la circulation, aux petites et grandes industries et à l'agriculture<sup>1</sup>.

**I.2.1 Définition**

La pollution est la conséquence de l'introduction de matières, en quantité suffisamment importante pour interférer avec le fonctionnement normal à court, moyen, ou long terme. La plupart du temps elle est due à l'activité de l'homme mais pas toujours.

En d'autres termes : modification de la composition physico-chimique ou biologique d'un écosystème provoquée par l'introduction d'un élément extérieur menaçant la vie telle que nous la connaissons<sup>2</sup>.

**I.2.2 Types de pollution****I.2.2.1 Pollution de l'eau**

La pollution de l'eau est le rejet dans de grandes masses d'eau de polluants qui rendent l'eau impropre à la consommation humaine et perturbent les écosystèmes aquatiques. Le terme "pollution de l'eau" fait référence à plusieurs types de contamination souvent provoqués par l'activité humaine, y compris la contamination des océans, des mers, des lacs, des rivières, des aquifères et des eaux de surface. Le terme "contamination" désigne toute modification des caractéristiques physiques, chimiques ou biologiques de l'eau ayant des effets négatifs, notamment sur les déchets toxiques et tous les micro-organismes<sup>3</sup>.

**I.2.2.2 Pollution de l'air**

La pollution de l'air peut être définie comme un phénomène nuisible au système écologique et aux conditions normales d'existence et de développement de l'homme lorsque certaines

substances présentes dans l'atmosphère dépassent une certaine concentration<sup>4</sup>. Dans ce contexte, la pollution atmosphérique affecte la vie d'une société et met même en danger la survie de l'humanité. L'utilisation du carbone par les usines et les ménages a augmenté de façon spectaculaire tout au long de la révolution industrielle, et le smog a entraîné une morbidité et une mortalité importantes, surtout lorsqu'il était associé à des conditions atmosphériques<sup>5</sup>.

La pollution atmosphérique due aux activités humaines résulte quant à elle de sources fixes (chaudières et foyers de combustion, activités industrielles, domestiques, agricoles, etc.) et mobiles (trafic automobile, avions, etc.)<sup>6</sup>.

### **I.2.2.3 Pollution de sol**

La pollution de l'environnement est une question reconnue comme très préoccupante, car un large éventail de contaminants a été trouvé dans l'environnement aquatique à des niveaux allant de  $\text{ng L}^{-1}$  à  $\mu\text{g L}^{-1}$ <sup>7</sup>.

L'un des éléments suivants est souvent la source principale de la pollution du sol :

- Agriculture (utilisation excessive/inappropriée de pesticides) ;
- Activité industrielle excessive ;
- Mauvaise gestion ou élimination inefficace des déchets.

## **I.3 Les sols**

### **I.3.1 Origine**

Le sol est un mélange non consolidé de particules solides avec des espaces entre elles qui contiennent soit de l'air, soit de l'eau, soit les deux.

Le sol est un assemblage non consolidé de particules solides entre lesquelles se trouvent des vides. Ceux-ci peuvent contenir de l'eau ou de l'air, ou les deux. Le sol provient de la dégradation des matériaux rocheux par les intempéries et/ou l'érosion et il peut avoir été transporté un peu avant d'être déposé. Il pourrait inclure également matières organiques.

Les méthodes les plus importantes de formation du sol sont probablement l'altération mécanique et chimique...etc<sup>8</sup>.

### **I.3.2 Définition**

Le sol est un mélange de particules solides pulvérisées, d'eau et d'air qui supporte les éléments nutritifs des plantes. Selon Joffe, le sol est un corps naturel constitué de composants organiques et minéraux différencié en horizons d'épaisseur variable, qui diffèrent du matériau sous-jacent par leur morphologie, leur constitution physique, leurs propriétés chimiques et leur composition biologique.

Cette définition insiste sur les points principaux suivants :

- L'individualité du sol (par opposition à la roche mère à partir de laquelle il est formé).
- La constitution à la fois organique et minérale.
- La morphologie.
- Des propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes de celles du matériau dont il est issu<sup>9</sup>.

La cartographie des sols de la région a orienté le choix des sites de parole pour l'étude de la distribution verticale des contaminants. Deux unités de sol ont été considérées sur la base de leurs origines lithologiques : les sols développés à partir de matériaux lœssiques (Agrudalf) et sols alluviaux (Epiacquoll) formés par les dépôts sédimentaires de deux rivières qui traversent la zone étudiée (la Deule et la Scar). Les sols lœssiques et alluviaux sont désignés respectivement par les lettres L et A<sup>10</sup>.

### I.3.3 Types des sols

Le type de sol est déterminé par la taille et la disposition des particules qui composent une variété donnée. On peut regrouper les sols en trois principaux types d :

#### I.3.3.1 Sols sablonneux

Ils sont les plus rependus dans le département. Ce sont des sols riches en silice et tendent à être acides. Ils sont plutôt pauvres et capables d'apprendre les cultures de mil, de maïs et de manioc. La culture de l'oseille et du maïs permet un apport d'engrais. Ces sols permettent la transmission de métaux traces comme le mercure, le cadmium et le nickel aux plantes légumineuses, notamment, et aux cultures céréalières comme le maïs. Ils sont simples à créer. Les composants chimiques des produits de traitement des minerais favorisent la contamination des cultures de métaux lourds sur ces types de sols<sup>11</sup>.



**Figure (I.1) : Sols sablonneux**

**I.3.3.2 Sols argileux**

On les retrouve particulièrement en zones de bas-fonds. Le sol argileux se décline en deux variétés. Il s'agit des sols limono-argileux (limon en surface et argile en profondeur) et des sols sablo-argileux (sable en surface et argile en profondeur). Les sols limono-argileux sont aptes à la culture du maïs, du sorgho, de l'igname et de la patate. Les sols sablo-argileux quant à eux se prêtent à toutes les cultures. Sur ces sous types de sols sont pratiqué la culture du riz et le maraîchage. Ils résistent mieux à l'érosion. Ces sols sont compacts rendant le fonçage plus difficile.

Les activités d'orpaillage du département ont tendance à favoriser les retours de sol, ce qui entraîne une modification locale de l'état des sols<sup>11</sup>.



**Figure (I.2) : Sols argileux**

**I.3.3.3 Sols limoneux**

Ces sols peuvent plus facilement former une croûte, souvent plus lourde, que les sols plus sableux. S'ils sont trop travaillés, ils peuvent se comprimer, ce qui réduit leur capacité de pénétration de l'eau pendant les périodes humides. Ils peuvent être difficiles à travailler et à supporter pendant les périodes calmes. Néanmoins, ils sont souvent plus faciles à travailler et peuvent retenir des quantités d'eau considérables. Ils nécessitent une bonne consolidation, bien qu'il soit préférable d'éviter de les travailler dans des conditions humides<sup>12</sup>.



**Figure (I.3) : Sols limoneux**

## I.4 Les argiles

### I.4.1 Origine

Argiles, matériaux argileux, substrat argileux, roches argileuses : les termes désignent un matériau d'origine naturelle qui peut se trouver sous forme de gisements ainsi qu'en quantités plus ou moins importantes dans le sol et les sédiments. Ce matériau est constitué soit d'un seul minéral, soit, plus fréquemment, d'un mélange de minéraux appelé minerai d'argile. Ces minéraux sont argileux, voire minéralogiquement argileux, tandis que d'autres sont des minéraux argileux, tels que les oxydes métalliques, les carbonates...etc. par exemple<sup>13</sup>. Principalement, dans la littérature pédologique, le terme "argile" ou "fraction argileuse" désigne une classe de minéraux dont les particules ont une taille équivalente à 2 mm qui s'appellent argiles granulométriques<sup>14</sup>.

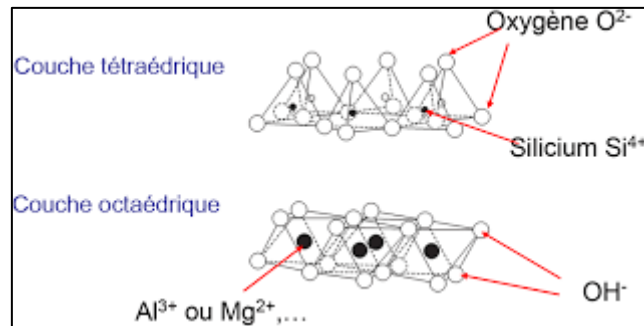
D'une manière générale, le mot "argile" a deux significations lorsqu'il s'agit de la taille des particules, la majorité des minéraux argileux sont des silicates, tels que le quartz et le feldspath, qui sont formés à partir de silicium et d'oxygène. L'expression "minéral" argileux fait référence aux phyllosilicates, également appelés silicates lamellaires<sup>15</sup>.

### I.4.2 Structure

Les minéraux argileux sont des phyllosilicates (silicates en couches) qui constituent principalement la fraction à grains fins des sols et des sédiments. Ce concept ne remonte pas à la fin des années 1930, après la cristallinité et les structures des principaux groupes.

L'élément de base de la structure des phyllosilicates est une couche d'aluminosilicate composée d'un feuillet tétraédrique de silice et d'un feuillet octaédrique d'alumine.

- Une feuille tétraédrique : est formée lorsque des tétraèdres individuels sont liés en partageant trois pièces (Le tétraèdre est constitué d'un cation central  $\text{Si}^{4+}$  et coordonné à quatre oxygènes).
- Une feuille octaédrique : est liée par le partage de l'oxygène est relié par des arêtes communes (L'octaèdre est constitué d'un cation central  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$  et coordonné à six hydroxyles)<sup>14</sup>.



**Figure (I.4) :** Eléments structuraux : les tétraèdres et les octaèdres

### I.4.3 Classification

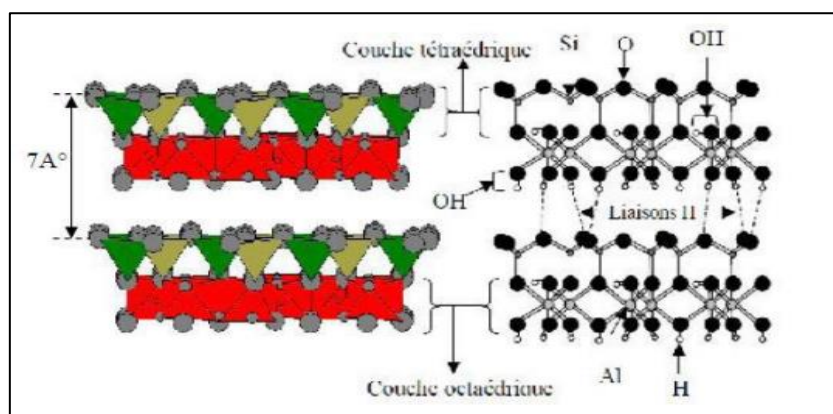
Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) et Pédro (1994) ont permis d'aboutir à une classification sur l'utilisation des critères suivants :

- Type de feuillets 2/1 ou 1/1 ;
- Charge globale du feuillet ;
- Nature des cations interfoliaires.

Il existe différentes catégories pour des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes :

#### I.4.3.1 Minéraux à 7 Å

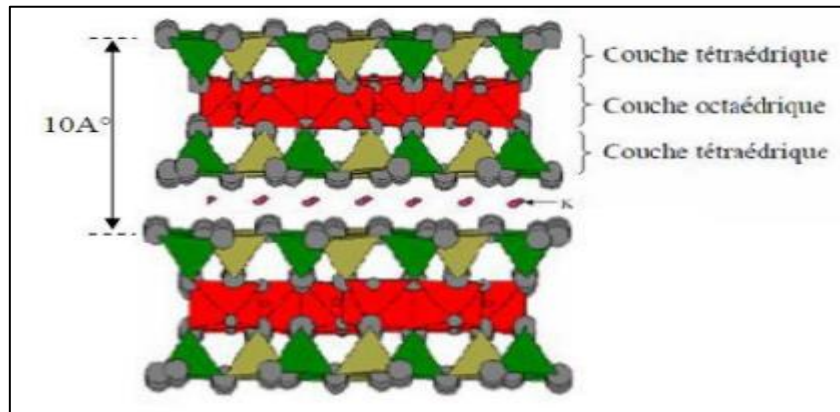
Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O ou de type 1/1. Son épaisseur est d'environ 7 Å.



**Figure (I.5) :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TO

### I.4.3.2 Minéraux à 10 Å

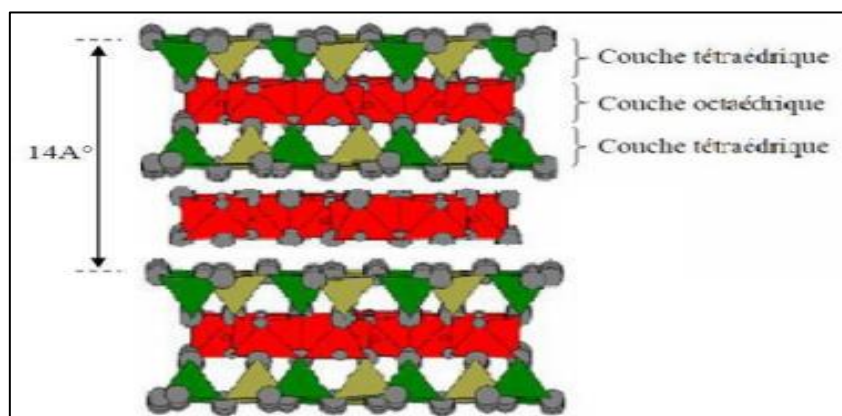
Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T/O/T ou de type 2/1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.



**Figure (I.6) :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOT

### I.4.3.3 Minéraux à 14 Å

Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires ;



**Figure (I.7) :** Représentation des empilements de tétraèdres siliceux et d'octaèdres alumineux d'un minéral de type TOTO

#### I.4.3.4 Minéraux interstratifiés

L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus<sup>16</sup>.

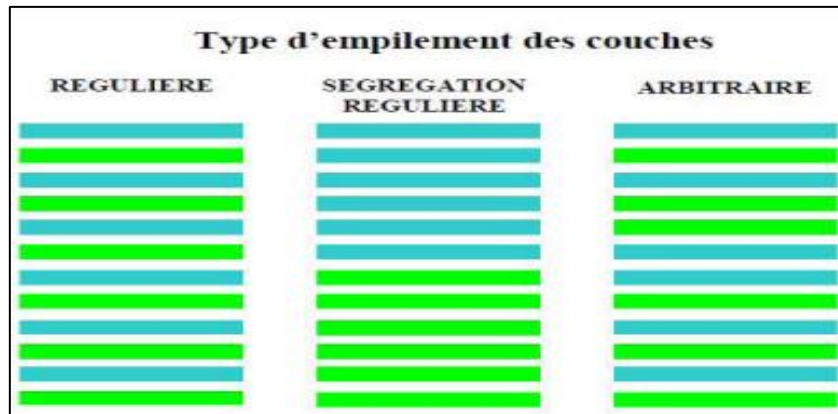


Figure (I.8) : Structure des minéraux interstratifiés

#### I.4.4 Propriétés d'argiles

Au vu des propriétés physico-chimiques de l'argile, on peut s'attendre à ce que le type de polluant et les facteurs environnementaux jouent un rôle crucial dans le processus d'adsorption. En raison du prix et de la disponibilité des minéraux argileux, une réflexion a été menée pour modifier leurs propriétés. Une énorme attention a été accordée à la modification de leurs propriétés à la lumière de diverses utilisations technologiques (telles que leurs propriétés)<sup>17</sup>.

Les réseaux cristallins ont une sensibilité très variable aux conditions physico-chimiques qui les entourent. Ceux des argiles ont précisément une sensibilité très grande en raison :

- De leur petite taille, c'est-à-dire de leur rapport élevé surface-volume,
- De leur structure feuilletée qui facilite les échanges d'ions entre le cristal et son entourage par l'intermédiaire des espaces interfoliaires<sup>18</sup>.

#### I.4.5 Applications d'argiles

Les applications des minéraux argileux dans divers secteurs de transformation, y compris l'ingénierie, la découverte, la récupération et le raffinage du pétrole, sont liées à leur composition et à leurs caractéristiques structurales. La taille des particules, la chimie des surfaces, et d'autres propriétés physiques et chimiques propres à une application donnée sont importantes.

Les applications les plus importantes de chaque catégorie (kaolins ; vermiculites ; smectites ; palygorskite ; et divers) sont décrites de manière générale, et les détails plus spécifiques nécessitent dans les communications<sup>19</sup>.

L'un des argiles l'utilisée et on va étudiée dans ce travail, c'est l'argile de type vermiculite, de type de micas, qui connue sous le nom la silicate d'aluminium hydraté et de magnésium.

### I.5 Vermiculite

Le nom "vermiculite" est dérivé du latin *vermieularis* (vermiforme) en raison des colonnes allongées, incurvées et tordues produites lorsque les cristaux sont soudainement chauffés à haute température<sup>20</sup>.

La vermiculite est un minéral naturel de couleur beige, qui se présente sous la forme de feuillets très fins et légers<sup>21</sup>. Elle est composée de silicate d'aluminium hydraté et de magnésium, de la famille des micas, et se argileux très utilisé au Brésil et dans de nombreux endroits du monde, y compris aux États-Unis, en Afrique du Sud, en Chine et en Australie<sup>17</sup>.

La vermiculite désigne une classe de silicates hydratés de Ferro-magnésium-aluminium contenant divers groupes de minéraux. Elle ressemble au mica et possède une couche de treillis de  $Mg^{2+}$  ou de  $K^+$  avec des molécules d'eau. Les couches intermédiaires sont les ions échangeables de la vermiculite<sup>22</sup>.



Figure (I.9) : La vermiculite

#### I.5.1 La structure

La vermiculite est une des minéraux qui a résulté de l'altération des micas, peut être des chlorites. Leur structure est construite par deux feuillets de mica tri octaédriques séparés l'un de l'autre par deux molécules d'eau à l'origine d'une distance interfoliaire  $\delta$  de 0,498 nm. La substitution de  $Al^{+3}$  par  $Si^{+4}$  est principalement responsable du déficit de charge électrique. Malgré les compensations du réseau, il y a un déficit de 1 à 1,4 mole par maille<sup>13</sup>.

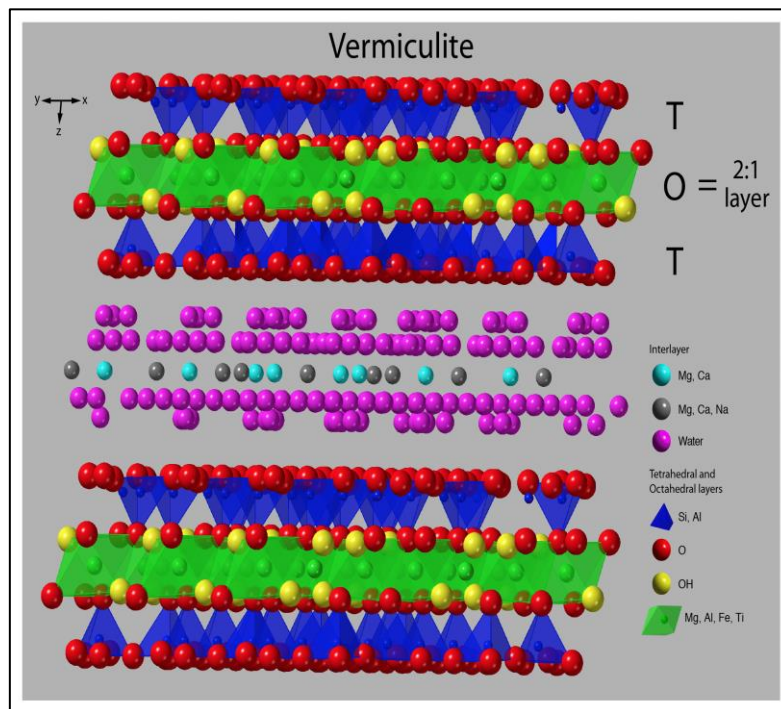


Figure (I.10) : Structure de la vermiculite

### I.5.2 La morphologie

La morphologie et la structure uniques du VMT offrent un potentiel d'applications diverses au-delà de l'amélioration des mécaniques, comme les supports de catalyseurs et les absorbants environnementaux<sup>23</sup>.

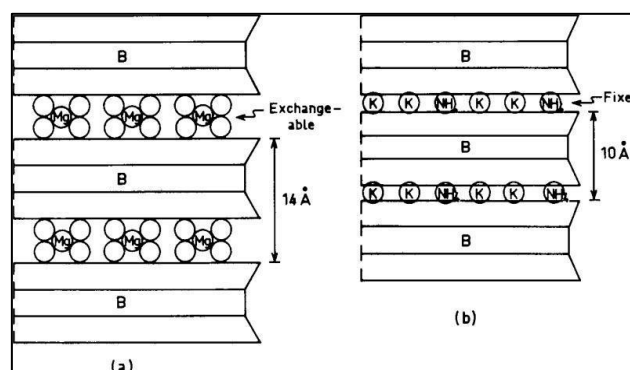


Figure (I.11) : Schéma de la structure de la vermiculite : (a) Réseau expansé de la vermiculite avec des ions  $Mg^{2+}$  (hydratés) en position intercalaire, (b) Réseau de vermiculite effondré après saturation en  $K^+$  ou  $NH_4^+$ , couche B-brucite

### I.5.3 La composition chimique

La formule générale de la vermiculite est  $(Mg, Ca_x)(Si_{8-x}, Al_x)(Mg, Fe)6O_{20}.yH_2O$  avec  $x=1$  à 1,4 et  $y$  de l'ordre de 8.  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  sont les cations compensateurs très facilement échangeables<sup>13</sup>. La vermiculite présentait les caractéristiques suivants (composition donnée par le fournisseur) :

**Tableau (I.1) :** Les pourcentages de la composition de la vermiculite<sup>17</sup>

Composition	Pourcentage (%)
SiO <sub>2</sub>	43
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13
CaO	1
MgO	28
Na <sub>2</sub> O	0,3
K <sub>2</sub> O	0,1

### I.5.4 Les propriétés de la vermiculite

La vermiculite est caractérisée par plusieurs propriétés telles que :

La vermiculite définie par un épaisseur qui variée entre 1 à 1,5 nm. Et aussi la vermiculite est une capacité d'échange de cations élevée en raison de la substitution de leurs principaux cations, à savoir  $Si^{4+}$  et  $Al^{3+}$ , par des cations de valence inférieure, tels que  $Al^{3+}$  au lieu de  $Si^{4+}$  et  $Mg^{2+}$  au lieu de  $Al^{3+}$ . L'étendue et l'emplacement (c'est-à-dire tétraédrique ou octaédrique) de ces substitutions donnent naissance à des minéraux argileux aux propriétés physicochimiques uniques<sup>24</sup>.

Présente d'excellentes propriétés réfractaires, avec un point de fusion à 1315°C et une température de frittage de 1260°C. La vermiculite calcinée est thermiquement stable. Du point de vue de la séparation et de la récupération du catalyseur et de l'amélioration de la dégradation de la contamination par le catalyseur, il est très important des catalyseurs dont le support possède des caractéristiques de bonne adsorption et de stabilité thermique<sup>17</sup>.

Roy et ROMO ont mené des études en laboratoire sur les vermiculites en milieu hydrothermal dans les années 1955 et 1957. Ils ont observé une partiel déshydratation à 550°C et uniquement des structures non expansives au-dessus de 650°C sous une pression d'eau de 10000 Ibjin.2. Un mouvement de Mg à partir des sites octaédriques du silicate a été observé à 300°C<sup>20</sup>.

Il s'agit d'un éco-matériau très léger, respectueux de l'environnement, peu coûteux, inerte et incombustible. La vermiculite est stable et présente une bonne résistance mécanique. Elle est également employée dans la construction comme isolant thermique.

### **I.5.5 Applications**

La vermiculite est également largement utilisée dans l'horticulture et l'architecture. Dans la protection de l'environnement, la vermiculite a été utilisée pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées et le traitement des eaux huileuses par ion échange/sorption<sup>17</sup>.

L'application des vermiculites est très courante en tant que charges organiques dans les matrices polymères<sup>25</sup>, nano composites à base de biopolymères<sup>26</sup>, catalyseurs<sup>27</sup>, supports de matériaux ayant des propriétés de photodégradation<sup>28</sup> et céramiques<sup>29</sup>.

En raison de son faible coût et de sa grande disponibilité, la vermiculite a été largement exploitée au cours des 50 dernières années ou plus et utilisée pour l'adsorption d'ions de métaux lourds<sup>30</sup>, d'huiles<sup>31</sup> et de pesticides<sup>32</sup>.

## **I.6 Procédés d'oxydation avancée (POA)**

### **I.6.1 Généralités**

Les procédés d'oxydation chimique sont considérés comme des technologies propres pour le traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs qui appliquent le concept de production de radicaux hydroxyle (HO<sup>•</sup>). L'efficacité des POA est basée sur la génération de ces radicaux hautement réactifs qui sont des espèces oxydantes non sélectives et puissantes ( $E_0 = 2,80$  V), capables de dégrader indistinctement les micropolluants.

Le radical hydroxyle est l'oxydant le plus puissant et il peut être produit par une variété de méthodes (c'est-à-dire, divers POA basés sur divers principes fondamentaux).

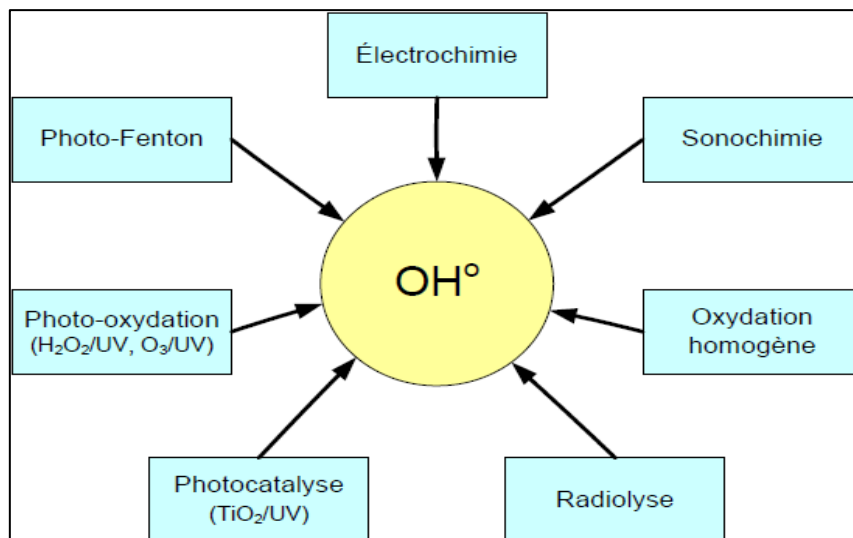
Parmi les POA hétérogènes, les plus couramment employées sont les suivantes :

- ♣ La photocatalyse hétérogène, où un photocatalyseur semi-conducteur est irradié par la lumière UV et/ou Vis ;
- ♣ L'oxydation catalytique du peroxyde humide (CWPO), mettant en œuvre des catalyseurs hétérogènes à des températures comprises entre 323 et 353 K ;
- ♣ L'ozonation catalytique (COz), où un catalyseur hétérogène augmente la production d'espèces hautement réactives, conduisant à des taux de minéralisation plus élevés ;
- ♣ Les processus hétérogènes de type Fenton (par exemple, H<sub>2</sub>O) ;
- ♣ L'ozonation catalytique (COz), qui est un cas particulier du procédé CWPO ;

- ♣ L'oxydation catalytique par voie humide où le catalyseur permet des températures de fonctionnement (400-520 K) et des pressions (5-50 bar) moins sévères que dans le cas de l'oxydation non catalytique par voie humide par rapport à la voie d'oxydation humide non catalytique<sup>7</sup>.

Les POAs présentent plusieurs avantages :

- ✓ Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent ensuite être traités par des méthodes de traitement biologique moins coûteuses.
- ✓ Ils assurent une minéralisation complète de la majorité des polluants en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O.
- ✓ Ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes telle que l'incinération.
- ✓ Ils évitent l'emploi de désinfectants et d'oxydants comme le chlore car leurs résidus peuvent avoir des effets nocifs sur la santé humaine<sup>33</sup>.



**Figure (I.12) :** Vue d'ensemble des procédés d'oxydation courants

Parmi les différentes classes de POAs, la photocatalyse hétérogène que l'intéresse pour étudier.

## I.6.2 La photocatalyse hétérogène

### I.6.2.1 Définition

La photocatalyse hétérogène est le deuxième traitement le plus utilisé pour détruire les polluants définis dans la directive<sup>7</sup>.

Elle est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_c - E_v$ ), qui permet de faire passer des électrons de la bande de valence ( $E_v$ ) à la bande de conduction ( $E_c$ )<sup>34</sup>.

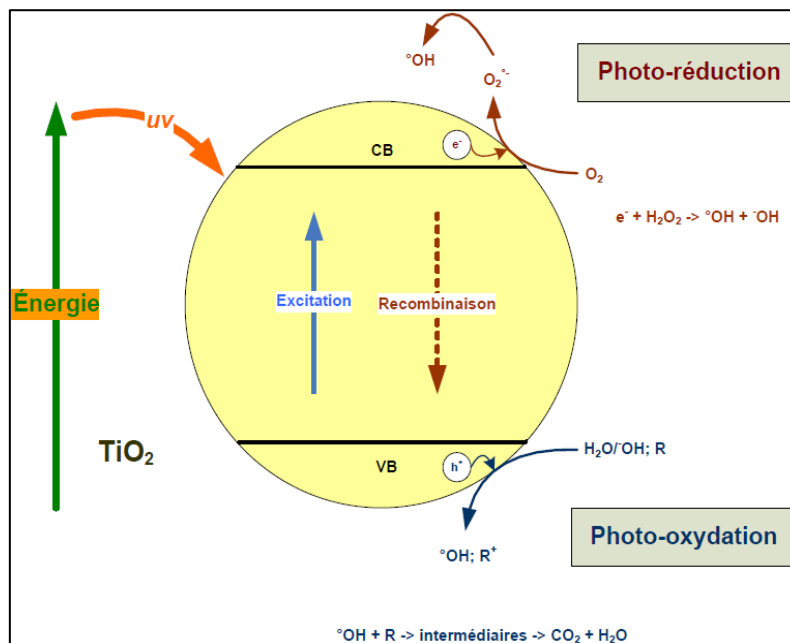
Le processus de la photocatalyse hétérogène peut se décomposer en 5 étapes indépendantes comme tout procédé de catalyse hétérogène :

1. Transfert du ou des réactifs de la phase fluide vers la surface du catalyseur ;

2. Adsorption d'au moins d'un réactif ;
3. Réactions en phase adsorbée ;
4. Désorption des produits intermédiaires et/ou finals ;
5. L'évacuation des produits<sup>35</sup>.

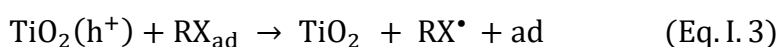
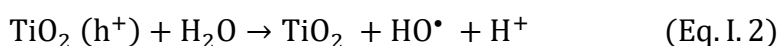
### I.6.2.2 Principe de la photocatalyse

La base du processus photocatalytique est l'excitation du  $\text{TiO}_2$  à une longueur d'onde inférieure à 385 nm, ce qui correspond à une énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite de 3,2 eV<sup>36</sup>.



**Figure (I.13) :** Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène

Les premières étapes de ce processus sont l'absorption du rayonnement et la photo-excitation des électrons de la bande de valence, ce qui se traduit par des paires d'électrons piégés (Eq. I.1). Ensuite, les électrons et les trous se séparent et se déplacent vers la surface du semi-conducteur. Les trous génèrent des radicaux hydroxyles réactifs (Eq. I.2), ou peuvent réagir directement avec des espèces adsorbées (Eq. I.3), tandis que les électrons réduisent l'oxygène dissous, ce qui entraîne la production de radicaux superoxydes (Eq. I.4) et plus tard de radicaux hydroxyles. Tous ces radicaux provoquent une variété de réactions ultérieures<sup>7</sup>.



Les réactions hétérogènes photocatalytiques sont réalisées soit dans un réacteur à boue, où le catalyseur est mis en suspension dans l'eau contaminée, soit dans un réacteur immobilisé, où le catalyseur est immobilisé à la surface de divers substrats inertes de divers types et configurations<sup>37</sup>.

### **I.6.2.3 Les paramètres influençant l'efficacité de l'activité photocatalytique**

Il existe plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur l'efficacité de l'activité photocatalytique, tels que le pH, la température, la quantité de catalyseur, l'intensité lumineuse, le peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale en polluant.

#### **I.6.2.3.1 Influence de la quantité de catalyseur**

La quantité optimale de catalyseur dépend des paramètres expérimentaux et de la géométrie des photoréacteurs. Selon Herrmann, la vitesse initiale de dégradation d'une large gamme de matériaux organiques à l'aide d'un photoréacteur statique ou dynamique est directement proportionnelle à la concentration du catalyseur à faible concentration avant de devenir indépendante de  $[\text{TiO}_2]$ . Le maximum est atteint lorsque tous les électrons sont complètement absorbés par le  $\text{TiO}_2$ , la solution devient opaque et un effet d'écran apparaît, ce qui empêche la pénétration de la lumière au centre de la réaction et par conséquent, réduit performances photocatalytiques<sup>35</sup>.

#### **I.6.2.3.2 Influence du pH**

La structure des charges de surface portées par le  $\text{TiO}_2$ , l'état ionique des molécules de colorant, l'adsorption du colorant et la concentration du produit en radicaux hydroxyles contribuent à l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique. Sont des caractéristiques dépendent du pH<sup>36</sup>.

#### **I.6.2.3.3 Influence de la température**

Dû au fait que le système photocatalytique utilise un mécanisme d'activation photonique, la chaleur n'est pas nécessaire. La majorité des photoréactions ne sont pas sensibles aux légers changements de température. Un phénomène spontanément exothermique qui est facilité par une baisse de température. En contraste, exothermique l'absorption des polluants est affectée par des augmentations de température supérieures à  $80^\circ\text{C}$ <sup>38</sup>.

#### **I.6.2.3.4 Influence de la surface spécifique et de la taille des particules**

Dans la production de photocatalyseurs, la taille des particules, qui est inversement proportionnelle à leur surface particulière. La surface est d'une importance fondamentale, ont

proposé qu'une réduction de la taille des particules réduise la probabilité de recombinaison de paires d'électrons piégés ( $e^-/h^+$ )<sup>39</sup>.

#### I.6.2.3.5 Influence de la structure cristalline

Les performances varient considérablement en fonction de sa structure cristalline, qui se décline en trois variétés principales : anatase, rutile et brookite. L'utilisation de la brookite comme photocatalyseur. La structure de l'anatase est plus compacte, sa bande interdite a une longueur d'onde de 3,0 eV, contre 3,2 eV pour le rutile. L'activité photocatalytique du rutile et de l'anatase ont montré que l'importance de la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase<sup>40</sup>.

Généralement, considéré comme ayant une faible activité photocatalytique, alors que l'anatase est considéré comme le type le plus photoactif. Comme TiO<sub>2</sub> Degussa P-25, composé d'environ 80 % d'anatase et 20 % de rutile, est meilleur que celui de l'une ou des deux phases, car raisons qui n'ont pas encore été entièrement expliquées<sup>41</sup>.

L'activité de l'anatase est supérieure à celle du rutile TiO<sub>2</sub>. Le rutile et l'anatase réduisent ensemble la quantité d'électrons et de trous photogénérés qui se recombinent, elle présente donc une plus grande activité que l'anatase, comme dans le cas de Degussa P-25<sup>42</sup>.

#### I.6.2.4 Applications de la photocatalyse

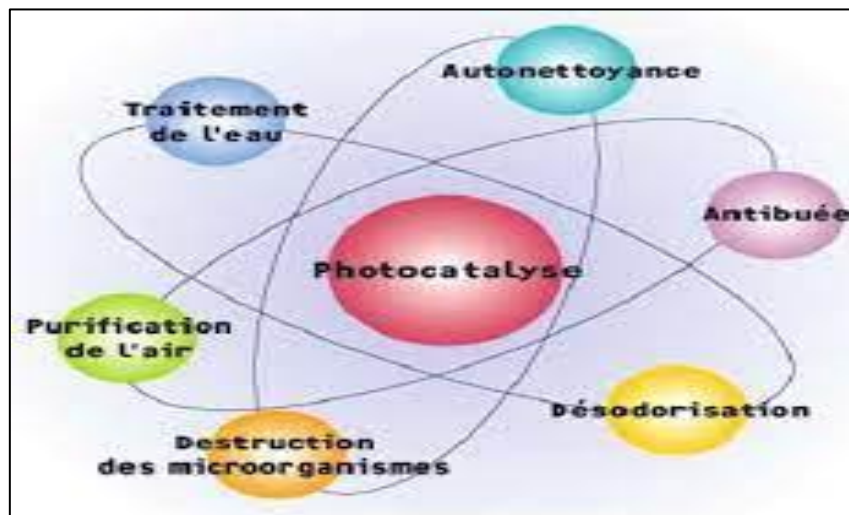
Le domaine de la photocatalyse hétérogène s'est rapidement développé au cours des quatre dernières décennies. Développement, notamment dans le domaine de l'énergie et de l'environnement. Elle peut être définie comme l'accélération de la photoréaction en présence d'un catalyseur. Les deux applications les plus importantes de la photocatalyse ont été la division solaire de l'eau et la purification de l'air et de l'eau contenant de faibles concentrations de polluants, contenant de faibles concentrations de polluants. La nature pluridisciplinaire du domaine s'est également accrue et comprend la physique des semi-conducteurs, les sciences des surfaces, la photochimie et la chimie physique, la science des matériaux et le génie chimique<sup>43</sup>. La photocatalyse hétérogène peut être définie comme l'accélération de la photoréaction en présence d'un catalyseur. Dans le cadre de l'histoire et de la recherche, intérêt pour la photocatalyse hétérogène remonte à plusieurs décennies.

Fujishima et Honda ont découvert en 1972 la division photochimique de l'eau en oxygène et en hydrogène, qui a permis à l'eau de s'évaporer. Variété de catalyseurs semi-conducteurs, des recherches approfondies ont été menées sur la conversion photochimique de l'eau en hydrogène et en oxygène en présence de TiO<sub>2</sub><sup>44</sup>.

Depuis lors, un nombre considérable de travaux liés à la photocatalyse hétérogène ont été publiés pour des applications de traitement de l'eau et des eaux usées et également dans les domaines de la conversion énergétique et de la purification de l'air<sup>7</sup>.

La photocatalyse peut également être utilisée dans plusieurs domaines telles que : pour détruire les bactéries et les virus<sup>45</sup>, pour détruire les agents pathogènes<sup>46</sup>, la photodésinfection sensibilisée par le  $\text{TiO}_2$  a été utilisée pour dégrader les algues vertes, traiter les substances humiques qui agissent comme des sous-produits de l'agriculture<sup>47</sup>, l'élimination des odeurs<sup>48</sup>, l'application dans les revêtements auto-nettoyant de surfaces (verre<sup>49</sup>, métaux<sup>50</sup>, bétons<sup>51</sup>, ciments<sup>52</sup>, etc.)

La photocatalyse est aussi utilisée pour le traitement du cancer<sup>53</sup>, la production d'hydrogène<sup>54</sup> et la synthèse de composés organiques<sup>55</sup>.



**Figure (I.14) :** Schéma de différents d'applications de la photocatalyse

#### I.6.2.5 Avantages et Inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse présente plusieurs avantages et inconvénients (tableau I.2) parmi lesquelles on peut citer<sup>56</sup> :

Tableau (I.2) : Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

Les avantages	Les inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minéralisation totale possible : formation de H<sub>2</sub>O et CO<sub>2</sub> et autres espèces.</li> <li>• Elle fonctionne à température et pression ambiante.</li> <li>• Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques, bon marché.</li> <li>• Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. Colmatage des filtres.</li> <li>• Efficacité et durée de vie de la lampe limitée.</li> <li>• Eaux usées troubles posent des problèmes.</li> </ul>

### I.6.3 Généralités sur les Semi-conducteurs

Dans les réactions de photocatalyse, les semiconducteurs jouent le rôle de catalyseurs, et ne sont donc pas consommés dans la réaction globale. Ils sont appelés « photocatalyseurs ».

Un bon photocatalyseur doit posséder les propriétés suivantes :

- Être photoactif,
- Être en mesure d'être excité en présence d'UV et/ou de lumière visible,
- Être biologiquement et chimiquement inerte,
- Être photo stable (non photocorrosif),
- Être peu couteux et non toxique.

Pour qu'un semi-conducteur soit photochimiquement actif, le potentiel redox des électrons de la bande de valence photogénérée doit être suffisamment négatif pour réduire la quantité d'oxygène adsorbée à la surface de l'anion superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup>, et le potentiel redox des électrons de la bande doit être suffisamment positive pour produire des radicaux OH<sup>•</sup> capables d'oxyder le polluant organique ciblé. Le tableau (I.3) donne l'énergie et la position de la bande gap de certains photocatalyseurs<sup>57</sup>.

**Tableau (I.3) :** Energie de la bande gap de plusieurs photocatalyseurs

Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)	Photocatalyseur	Energie de la bande gap (eV)
Si	1,1	TiO <sub>2</sub> (anatase)	3,2
TiO <sub>2</sub> (rutile)	3,0	ZnO	3,2
WO <sub>3</sub>	2,7	CdS	2,4
ZnS	3,7	SrTiO <sub>3</sub>	3,4
SnO <sub>2</sub>	3,5	WSe <sub>2</sub>	1,2
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,2	α -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,1

### I.6.3.1 Définition de l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

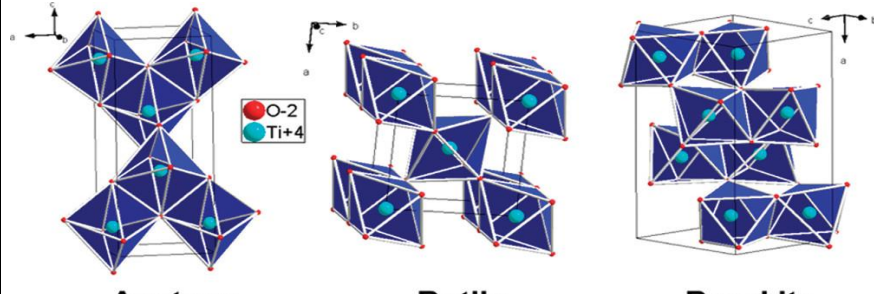
L'oxyde de titane est le photocatalyseur qui a été globalement le plus étudié dans la littérature. Il peut permettre d'obtenir de très hauts rendements dans les réactions de dégradation photocatalytique des composés organiques<sup>58,59</sup>. Le TiO<sub>2</sub> peut être cristallisé en trois polymorphes différentes : anatase (quadratique), rutile (tétraogonale) et métastable brookite (orthorhombique).

La photoactivité du rutile est inférieure à celui d'anatase. L'anatase de TiO<sub>2</sub> est un polymorphe stable dans la gamme des basses températures, mais il se retransforme en rutile à des températures supérieures à 500–600 °C. La taille des noyaux critiques pour la formation du rutile est estimée dans la plage 40-50 nm<sup>60</sup>.

#### I.6.3.1.1 Les trois structures

Comme cela est souvent décrit, il existe trois principaux types de structures de TiO<sub>2</sub> rutile, anatase et brookite. La dépendance de la taille de la stabilité des différentes phases de TiO<sub>2</sub> a été récemment rapportée<sup>61</sup>. La stabilité des différentes phases de TiO<sub>2</sub> a été récemment rapportée<sup>62</sup>. Le rutile est la phase la plus stable pour les particules d'une taille supérieure à 35 nm. L'anatase est la phase la plus stable pour les nanoparticules inférieures à 11 nm. La brookite s'est avérée être la phase la plus stable pour les nanoparticules dont la taille est comprise entre 11 et 35 nm<sup>63</sup>.

**Tableau (I.4) :** Les structures des trois formes cristallines du  $\text{TiO}_2$ <sup>64</sup>

Nom	Dioxyde de titane $\text{TiO}_2$		
Masse molaire	79,89		
Phase cristalline	Anatase	Rutile	Brookite
Système cristallin	Quadratique	Quadratique	Orthorhombique
Densité	3,89	4,27	4,12
Maille élémentaire			

Le  $\text{TiO}_2$  absorbe de la lumière à  $\lambda < 385$  nm. Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, une bonne performance et un prix intéressant. L'étape initiale dans ce procédé photocatalytique est l'absorption des radiations UV avec formation des paires électrons-trous positif<sup>66</sup>.

### I.6.3.1.2 Aspect cinétique

Le mécanisme réactionnel de la photo catalyse est caractérisé par deux processus : l'un chimique et l'autre physique. Le processus chimique consiste en une réaction de dégradation chimique spécifiquement désignée, tandis que le processus physique implique le transport vers la surface solide où le changement a lieu. Les étapes décrivant la cinétique peuvent être résumées comme suit :

- Diffusion de la matière polluante du liquide jusqu'à l'interface du catalyseur ;
- Adsorption sur le catalyseur ;
- Réaction photocatalytique des molécules adsorbées (oxydation des substances adsorbées) ;
- Réduction des trous - électrons (réaction chimique) ;
- Désorption du produit de la réaction ;
- Diffusion du produit vers le milieu liquide (dans la phase homogène)<sup>65</sup>.

### I.6.3.1.3 Applications

Le  $\text{TiO}_2$  est un matériau semi-conducteur multifonctionnel utilisé pour son excellente stabilité, et de remarquables propriétés physiques et chimiques<sup>66</sup>, et de son faible coût<sup>67</sup>, son inertie, et sa non-toxicité en font un bon ingrédient pour de nombreux produits<sup>68</sup>, colorants<sup>69</sup>, écrans solaires<sup>70</sup>, et de nombreux autres produits commerciaux<sup>71</sup>.

Le  $\text{TiO}_2$  peut diviser l'eau sous l'effet de la lumière ultraviolette, permettant des recherches intensives sur les combustibles solaires, photovoltaïques et la dépollution de l'environnement<sup>72,73</sup>.

## I.7 Les colorants

### I.7.1 Généralités

On situe généralement le début de l'histoire des colorants de synthèse en 1856 avec la découverte de la mauvéine par W. Perkin. Mais les colorants de synthèse sont originaires de la fin du 18<sup>-ème</sup> siècle (l'acide picrique Woulfe, 1771) et du début du 19<sup>-ème</sup> siècle (l'acide rosolique Runge 1834). Leur usage thérapeutique n'a vraiment été mis en œuvre qu'au début du 20<sup>-ème</sup> siècle, principalement par usage externe et par voie orale. Ce n'est que les années 1930 que l'usage parentérale de ces produits se développe. Par exemple, les colorants méthylène bleu et violet sont utilisés pour traiter respectivement la lèpre et la filariose<sup>74</sup>.

Le terme "colorants" désigne des substances qui, lorsqu'elles sont appliquées sur une surface, produisent une couleur en subissant un processus qui modifie au moins temporairement la structure cristalline des substances colorées<sup>75</sup>.

Les colorants sont utilisés dans de nombreux secteurs industriels tels que les teintures du textile, du papier, du cuir et dans les industries alimentaires et cosmétiques<sup>76</sup>. Ils ont la réputation d'être des substances toxiques et persistantes dans l'environnement, les techniques physico-chimiques sont importantes pour les dégrader<sup>77</sup>.

Dans le domaine de la chimie, les chromophores et les auxochromes sont les principaux éléments constitutifs de la molécule de colorant. Les colorants contiennent un groupe insaturé essentiellement responsable de la couleur et l'ont désigné comme chromophore (« chroma » signifie couleur et « phore » signifie porteur) et pour les auxochromes (« auxo » signifie augment) sont des groupes caractéristiques qui intensifient la couleur et/ou améliorent l'affinité du colorant avec le substrat.

Tableau (I.5) : Les noms des groupes chromophores et auxochromes des colorants

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH <sub>2</sub> : Amino
N = O : groupe nitroso	NHCH <sub>3</sub> : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH : Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR : Alkoxy
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

On estime que plus de 10000 colorants différents sont utilisés industriellement et que plus de 7.10 tonnes de colorants synthétiques sont produites chaque année dans le monde<sup>75</sup>.

### I.7.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats (tableau I.6).

Tableau (I.6) : Classification standard des colorants

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique	Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application
- Colorants acides - Colorants directs - Colorants à mordants	- Colorants de cuves - Colorants au soufre - Colorants azoïque
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique	Classe spéciale des colorants
- Colorants basiques	- Colorants dispersés - Colorants solubles - Pigments - Colorants naturels

### I.7.2.1 Le bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le colorant le plus couramment utilisé dans la teinture du coton, du bois et de la soie. Son inhalation peut donner lieu à des difficultés respiratoires et son ingestion produit une sensation de brûlure, provoquant des nausées, vomissements, transpiration et sueurs froides abondantes<sup>78</sup>.

Le colorant bleu de méthylène est un colorant cationique d'indice CI 52015, sa formule est  $C_{16}H_{18}N_3SCl$  et sa masse molaire est de 319,85 mol/g<sup>79</sup>.



Figure (I.15) : Solution du bleu de méthylène

### I.7.2.2 Applications des colorants

Les applications de ces colorants peuvent être trouvées dans de nombreux domaines différents, telles que :

- La teinture de matériaux naturels et synthétiques, la médecine, les cosmétiques, l'alimentation<sup>80</sup> ;
- Le textile, l'imprimerie, la fabrication du papier<sup>81</sup> ;

- Le cancer et les activités pharmacologiques<sup>82</sup> ;
- Domaines biologiques<sup>83</sup> ;
- Les applications de haute technologie telles que : les lasers et les systèmes optiques non linéaires<sup>84</sup>, les imprimantes à transfert thermique systèmes optiques non linéaires, les imprimantes à transfert thermique et les piles à combustible<sup>85</sup>.

### **I.7.2.3 Toxicité des colorants**

La résistance des azoïques due à l'exposition aux colorants 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. Depuis, les composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal<sup>86</sup>.

La plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, mais la partie significative de leurs métabolites l'est. Les effets mutagènes, tératogènes ou cancérigènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation<sup>87,88</sup>. La liaison azo est la partie la plus labile de ces molécules et se rompt, chez des organismes mammifères incluant l'homme, sous l'action enzymatique d'une azoréductase P 450 exprimée au niveau du foie<sup>86</sup>.

La toxicité des azoïques et de leurs dérivés est accrue par les substituants sur le noyau aromatique, notamment des groupes méthyles<sup>89</sup>, nitro (-NO<sub>2</sub>), halogènes, particulièrement le chlore<sup>90</sup>. Celles des groupes sulfonates (SO<sub>3</sub>H) permettent d'augmenter, d'une part, l'hydrosolubilité du colorant et sa fixation sur le tissu et, d'autre part, de réduire la puissance (mutagénicité) aussi bien des colorants d'origine que des métabolites issus de l'azoréduction<sup>91</sup>.

## **I.8 Conclusion**

Les données bibliographiques montrent d'une part les propriétés exceptionnelles de vermiculite et celle de dioxyde de titane, il est donc possible de créer un nouveau matériau composite basé sur ces deux nanomatériaux qui combine et améliore ces propriétés, et d'autre part, les colorants sont des polluants que l'on retrouve dans les déchets des eaux. Suite à nos recherches, la photocatalyse hétérogène sera la méthode utilisée pour éliminer ce polluant.

## Références bibliographiques

---

- (1) Claus Bliefert, Robert Perraud. Partie 1 Environnement, substances. In *Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets*; Paris: france, 2008.
- (2) AMARA, Nacira; DAHMANI, Amira. Elimination d'un Polluant Pharmaceutique Par Photocatalyse Hétérogène Sur Des Oxydes Métalliques, 2020. <http://dspace.univ-bouira.dz:8080/jspui/handle/123456789/9296>.
- (3) Nathanson, Jerry A. "pollution de l'eau"., 2023.
- (4) Bai, L.; Wang, J.; Ma, X.; Lu, H. Air Pollution Forecasts: An Overview. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **2018**, *15* (4), 780. <https://doi.org/10.3390/ijerph15040780>.
- (5) Ferreira, J.; Guevara, M.; Baldasano, J. M.; Tchepel, O.; Schaap, M.; Miranda, A. I.; Borrego, C. A Comparative Analysis of Two Highly Spatially Resolved European Atmospheric Emission Inventories. *Atmos. Environ.* **2013**, *75*, 43–57. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2013.03.052>.
- (6) Elichegaray, C.; Bouallala, S.; Maitre, A.; Ba, M. État et Évolution de La Pollution Atmosphérique. *Rev. Mal. Respir.* **2009**, *26* (2), 191–206. [https://doi.org/10.1016/S0761-8425\(09\)71596-7](https://doi.org/10.1016/S0761-8425(09)71596-7).
- (7) Ribeiro, A. R.; Nunes, O. C.; Pereira, M. F. R.; Silva, A. M. T. An Overview on the Advanced Oxidation Processes Applied for the Treatment of Water Pollutants Defined in the Recently Launched Directive 2013/39/EU. *Environ. Int.* **2015**, *75*, 33–51. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2014.10.027>.
- (8) F. G. Bell. *Engineering Properties of Soils and Rocks*; Elsevier, 2013.
- (9) B. DABIN, P. SEGALLEN. Le Sol, Sa Définition, Ses Constituants PDF.
- (10) T. Sterckeman a,\*, F. Douay b, N. Proix a; , H. Fourrier b. Vertical Distribution of Cd, Pb and Zn in Soils near Smelters in the North of France. **107AD**. [https://doi.org/doi:10.1016/s0269-7491\(99\)00165-7](https://doi.org/doi:10.1016/s0269-7491(99)00165-7).
- (11) SAWADOGO. L'impact Sanitaire de l'exploitation Artisanale de l'or : Cas Du Site de Fofora Dans La Province Du Poni. MEMOIRE DE MAITRISE, UNIVERSITE DE OUAGADOUGOU, 2009.
- (12) Väderstad France. Caractéristiques des différents types de sol.
- (13) Raoul Calvet. *Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces*, Agricole Editions.; France, 2003.
- (14) Theng, B. K. G. The Clay Minerals. In *Developments in Clay Science*; Elsevier, 2012; Vol. 4, pp 3–45. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53354-8.00001-3>.

## Références bibliographiques

---

- (15) Guerou Zohra, Harbi, Fouzia. Etude comparative d'un matériau composite à base de deux types d'argiles l'une naturelle et l'autre activée, 2020. <http://dspace.univ-tiaret.dz/handle/123456789/7529>.
- (16) Adel benchabane. Etude Du Comportement Rhéologique de Mélanges Argiles-Polymères : Effets de l'ajout de Polymères. doctorat, louis pasteur, Strasbourg, 2006.
- (17) Froehner, S.; Furukawa, W.; Maceno, M.; Cardoso Da Luz, E. Water Remediation by Columns Filled with Micelle–Vermiculite Systems. *Water. Air. Soil Pollut.* **2009**, *202* (1–4), 161–168. <https://doi.org/10.1007/s11270-008-9966-7>.
- (18) Gilbert dunoyer de segonzac. Les Minéraux Argileux Dans La Diagenèse. Passage Au Métamorphisme, Strasbourg, 1969.
- (19) Murray, H. H. Overview — Clay Mineral Applications. *Appl. Clay Sci.* **1991**, *5* (5–6), 379–395. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90014-Z](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90014-Z).
- (20) Walker, G. F. Vermiculites. In *Soil Components*; Gieseking, J. E., Ed.; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1975; pp 155–189. [https://doi.org/10.1007/978-3-642-65917-1\\_6](https://doi.org/10.1007/978-3-642-65917-1_6).
- (21) B. Theng,. *Formation and Properties of Clay-Polymer Complexes*, 2nd Edition.; Elsevier, 2012.
- (22) Das, N. C.; Bandyopadhyay, M. Removal of Copper (II) Using Vermiculite. *Water Environ. Res.* **1992**, *64* (7), 852–857. <https://doi.org/10.2175/WER.64.7.2>.
- (23) Barabaszová, K. Č.; Valášková, M. Characterization of Vermiculite Particles after Different Milling Techniques. *Powder Technol.* **2013**, *239*, 277–283. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2013.01.053>.
- (24) Abollino, O.; Giacomino, A.; Malandrino, M.; Mentasti, E. Interaction of Metal Ions with Montmorillonite and Vermiculite. *Appl. Clay Sci.* **2008**, *38* (3–4), 227–236. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2007.04.002>.
- (25) Valášková, M.; Simha Martynková, G.; Matějka, V.; Barabaszová, K.; Plevová, E.; Měřínská, D. Organovermiculite Nanofillers in Polypropylene. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *43* (1), 108–112. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.07.017>.
- (26) Valášková, M.; Tokarský, J.; Barabaszová, K. Č.; Matějka, V.; Hundáková, M.; Pazdziora, E.; Kimmer, D. New Aspects on Vermiculite Filler in Polyethylene. *Appl. Clay Sci.* **2013**, *72*, 110–116. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.12.005>.
- (27) Chen, Q.; Wu, P.; Dang, Z.; Zhu, N.; Li, P.; Wu, J.; Wang, X. Iron Pillared Vermiculite as a Heterogeneous Photo-Fenton Catalyst for Photocatalytic Degradation of Azo Dye Reactive

## Références bibliographiques

---

- Brilliant Orange X-GN. *Sep. Purif. Technol.* **2010**, *71* (3), 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.017>.
- (28) Jin, L.; Dai, B. TiO<sub>2</sub> Activation Using Acid-Treated Vermiculite as a Support: Characteristics and Photoreactivity. *Appl. Surf. Sci.* **2012**, *258* (8), 3386–3392. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.11.017>.
- (29) Valášková, M.; Martynková, G. S.; Smetana, B.; Študentová, S. Influence of Vermiculite on the Formation of Porous Cordierites. *Appl. Clay Sci.* **2009**, *46* (2), 196–201. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2009.08.003>.
- (30) Álvarez-Ayuso, E.; García-Sánchez, A. Removal of Heavy Metals from Waste Waters by Vermiculites. *Environ. Technol.* **2003**, *24* (5), 615–625. <https://doi.org/10.1080/09593330309385596>.
- (31) Mysore, D.; Viraraghavan, T.; Jin, Y. Treatment of Oily Waters Using Vermiculite. *Water Res.* **2005**, *39* (12), 2643–2653. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.034>.
- (32) Abate, G.; Masini, J. C. Adsorption of Atrazine, Hydroxyatrazine, Deethylatrazine, and Deisopropylatrazine onto Fe(III) Polyhydroxy Cations Intercalated Vermiculite and Montmorillonite. *J. Agric. Food Chem.* **2005**, *53* (5), 1612–1619. <https://doi.org/10.1021/jf048556j>.
- (33) Azrague, K.; Osterhus, S. W.; Biomorgi, J. G. Degradation of PCBA by Catalytic Ozonation in Natural Water. *Water Sci. Technol.* **2009**, *59* (6), 1209–1217. <https://doi.org/10.2166/wst.2009.078>.
- (34) Sylvie Lacombe, Thu-hoa Tran-thi, Chantal Guillard,. Photocatalysis Used against Pollutants. **2007**, No. n° 308-309.
- (35) Herrmann, J.-M. Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* **1999**, *53* (1), 115–129. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(99\)00107-8](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(99)00107-8).
- (36) Nadjat HADJ SALAH. Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. doctorat, Université de Grenoble et l'Université Mentouri de Constantine, 2012.
- (37) Chen, D.; K. Ray, A. Removal of Toxic Metal Ions from Wastewater by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56* (4), 1561–1570. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00383-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00383-3).
- (38) HELALI Sihem. Application de La Photocatalyse Pour La Dégradation Des Polluants Chimiques et Bactériologiques Dans l'eau En Utilisant Des Catalyseurs Irradiés Par Des

## Références bibliographiques

---

Photons de Lumière Naturelle Ou Artificielle (UV-A /UV-B). doctorat, Université Claude Bernard, Lyon I français, 2012.

(39) Rothenberger, G.; Moser, J.; Graetzel, M.; Serpone, N.; Sharma, D. K. Charge Carrier Trapping and Recombination Dynamics in Small Semiconductor Particles. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107* (26), 8054–8059. <https://doi.org/10.1021/ja00312a043>.

(40) Schindler, K. Michael.; Kunst, Marinus. Charge-Carrier Dynamics in Titania Powders. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (21), 8222–8226. <https://doi.org/10.1021/j100384a045>.

(41) Rincón, A. G.; Pulgarin, C. Photocatalytical Inactivation of E. Coli: Effect of (Continuous–Intermittent) Light Intensity and of (Suspended–Fixed) TiO<sub>2</sub> Concentration. *Appl. Catal. B Environ.* **2003**, *44* (3), 263–284. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00076-6).

(42) Agustina, T. E.; Ang, H. M.; Vareek, V. K. A Review of Synergistic Effect of Photocatalysis and Ozonation on Wastewater Treatment. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2005**, *6* (4), 264–273. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2005.12.003>.

(43) Teoh, W. Y.; Scott, J. A.; Amal, R. Progress in Heterogeneous Photocatalysis: From Classical Radical Chemistry to Engineering Nanomaterials and Solar Reactors. *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3* (5), 629–639. <https://doi.org/10.1021/jz3000646>.

(44) Ibadon, A.; Fitzpatrick, P. Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications. *Catalysts* **2013**, *3* (1), 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.

(45) Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium Dioxide Photocatalysis. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2000**, *1* (1), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).

(46) Dhuha H. Fadhil. Titanium Oxide Nanoparticles: Analysis and Photodegradation Activity for Hexamethylpararosaniline Chloride. *Al-Nahrain Univ. Baghdad Iraq* **2017**, 685–689.

(47) Eggins, B. Photocatalytic Treatment of Humic Substances in Drinking Water. *Water Res.* **1997**, *31* (5), 1223–1226. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(96\)00341-7](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(96)00341-7).

(48) Paz, Y. Application of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis for Air Treatment: Patents' Overview. *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *99* (3–4), 448–460. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.011>.

(49) Rathouský, J.; Kalousek, V.; Kolář, M.; Jirkovský, J.; Barták, P. A Study into the Self-Cleaning Surface Properties—The Photocatalytic Decomposition of Oleic Acid. *Catal. Today* **2011**, *161* (1), 202–208. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.030>.

(50) Madaeni, S. S.; Ghaemi, N. Characterization of Self-Cleaning RO Membranes Coated with TiO<sub>2</sub> Particles under UV Irradiation. *J. Membr. Sci.* **2007**, *303* (1–2), 221–233. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2007.07.017>.

## Références bibliographiques

---

- (51) Ding, X.; Zhou, S.; Wu, L.; Gu, G.; Yang, J. Formation of Supra-Amphiphilic Self-Cleaning Surface through Sun-Illumination of Titania-Based Nanocomposite Coatings. *Surf. Coat. Technol.* **2010**, *205* (7), 2554–2561. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.10.002>.
- (52) Yuranova, T.; Mosteo, R.; Bandara, J.; Laub, D.; Kiwi, J. Self-Cleaning Cotton Textiles Surfaces Modified by Photoactive SiO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> Coating. *J. Mol. Catal. Chem.* **2006**, *244* (1–2), 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.08.059>.
- (53) Blake, D. M.; Maness, P.-C.; Huang, Z.; Wolfrum, E. J.; Huang, J.; Jacoby, W. A. Application of the Photocatalytic Chemistry of Titanium Dioxide to Disinfection and the Killing of Cancer Cells. *Sep. Purif. Methods* **1999**, *28* (1), 1–50. <https://doi.org/10.1080/03602549909351643>.
- (54) Kudo, A. Photocatalysis and Solar Hydrogen Production. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79* (11), 1917–1927. <https://doi.org/10.1351/pac200779111917>.
- (55) Hubbard, J. S.; Hardy, J. P.; Voecks, G. E.; Golub, E. E. Photocatalytic Synthesis of Organic Compounds from CO and Water: Involvement of Surfaces in the Formation and Stabilization of Products. *J. Mol. Evol.* **1973**, *2* (2–3), 149–166. <https://doi.org/10.1007/BF01653995>.
- (56) Nicolas petit. Couplage Des Procédés d'adsorption Sur Charbon Actif et de Photocatalyse TiO<sub>2</sub> / UV Pour l'élimination de Composés Organiques Volatils. doctorat, Rennes, 2007.
- (57) Bhatkhande, D. S.; Pangarkar, V. G.; Beenackers, A. A. Photocatalytic Degradation for Environmental Applications - a Review. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2002**, *77* (1), 102–116. <https://doi.org/10.1002/jctb.532>.
- (58) Bahnemann, D. Photocatalytic Detoxification of Polluted Waters. In *Environmental Photochemistry*; Boule, P., Ed.; Hutzinger, O., Series Ed.; The Handbook of Environmental Chemistry; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1999; Vol. 2 / 2L, pp 285–351. [https://doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3\\_11](https://doi.org/10.1007/978-3-540-69044-3_11).
- (59) Zielińska, B.; Grzechulska, J.; Grzmil, B.; Morawski, A. W. Photocatalytic Degradation of Reactive Black 5. *Appl. Catal. B Environ.* **2001**, *35* (1), L1–L7. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00230-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00230-2).
- (60) Calza, P.; Pelizzetti, E.; Mogyorósi, K.; Kun, R.; Dékány, I. Size Dependent Photocatalytic Activity of Hydrothermally Crystallized Titania Nanoparticles on Poorly Adsorbing Phenol in Absence and Presence of Fluoride Ion. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *72* (3–4), 314–321. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2006.10.019>.

## Références bibliographiques

---

- (61) Fujishima, A.; Zhang, X.; Tryk, D. TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and Related Surface Phenomena. *Surf. Sci. Rep.* **2008**, *63* (12), 515–582. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2008.10.001>.
- (62) Ranade, M. R.; Navrotsky, A.; Zhang, H. Z.; Banfield, J. F.; Elder, S. H.; Zaban, A.; Borse, P. H.; Kulkarni, S. K.; Doran, G. S.; Whitfield, H. J. Energetics of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2002**, *99* (suppl\_2), 6476–6481. <https://doi.org/10.1073/pnas.251534898>.
- (63) Zhang, H.; Banfield, J. F. Understanding Polymorphic Phase Transformation Behavior during Growth of Nanocrystalline Aggregates: Insights from TiO<sub>2</sub>. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104* (15), 3481–3487. <https://doi.org/10.1021/jp000499j>.
- (64) Karkmaz, M.; Puzenat, E.; Guillard, C.; Herrmann, J. M. Photocatalytic Degradation of the Alimentary Azo Dye Amarant. *Appl. Catal. B Environ.* **2004**, *51* (3), 183–194. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.02.009>.
- (65) S. Chergui – Bouafia\*; et R. Alloune. Procédé d'oxydation Avancée Pour Le Traitement Des Eaux Usées: Principe et Applications. *Cent. Dév. Energ. Renouvelables* **2007**, 163–170.
- (66) Liu, L.; Chen, X. Titanium Dioxide Nanomaterials: Self-Structural Modifications. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (19), 9890–9918. <https://doi.org/10.1021/cr400624r>.
- (67) Xu, H.; Ouyang, S.; Liu, L.; Reunchan, P.; Umezawa, N.; Ye, J. Recent Advances in TiO<sub>2</sub>-Based Photocatalysis. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *2* (32), 12642. <https://doi.org/10.1039/C4TA00941J>.
- (68) Braun, J. H.; Baidins, A.; Marganski, R. E. TiO<sub>2</sub> Pigment Technology: A Review. *Prog. Org. Coat.* **1992**, *20* (2), 105–138. [https://doi.org/10.1016/0033-0655\(92\)80001-D](https://doi.org/10.1016/0033-0655(92)80001-D).
- (69) Phillips, L. G.; Barbano, D. M. The Influence of Fat Substitutes Based on Protein and Titanium Dioxide on the Sensory Properties of Lowfat Milks. *J. Dairy Sci.* **1997**, *80* (11), 2726–2731. [https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302\(97\)76234-9](https://doi.org/10.3168/jds.S0022-0302(97)76234-9).
- (70) Salvador, A.; Pascual-Martí, M. C.; Adell, J. R.; Requeni, A.; March, J. G. Analytical Methodologies for Atomic Spectrometric Determination of Metallic Oxides in UV Sunscreen Creams. *J. Pharm. Biomed. Anal.* **2000**, *22* (2), 301–306. [https://doi.org/10.1016/S0731-7085\(99\)00286-1](https://doi.org/10.1016/S0731-7085(99)00286-1).
- (71) Braun, J. H. J. Coat. Technol. Titanium Dioxide. **1997**, *69* (868), 59–72.
- (72) Chen, X.; Mao, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (7), 2891–2959. <https://doi.org/10.1021/cr0500535>.

## Références bibliographiques

---

- (73) Linsebigler, A. L.; Lu, G.; Yates, J. T. Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> Surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chem. Rev.* **1995**, *95* (3), 735–758. <https://doi.org/10.1021/cr00035a013>.
- (74) Bonnemain, Bruno. Les Colorants Injectables Ou plus de 70 Ans d'usage Thérapeutique Parentéral Des Colorants. *Villeparisie* **2005**, No. 347, 371–384.
- (75) Melih Gunay. *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*; 2013.
- (76) Batzias, F. A.; Sidiras, D. K. Dye Adsorption by Prehydrolysed Beech Sawdust in Batch and Fixed-Bed Systems. *Bioresour. Technol.* **2007**, *98* (6), 1208–1217. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2006.05.020>.
- (77) Tan, I. A. W.; Hameed, B. H.; Ahmad, A. L. Equilibrium and Kinetic Studies on Basic Dye Adsorption by Oil Palm Fibre Activated Carbon. *Chem. Eng. J.* **2007**, *127* (1–3), 111–119. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.09.010>.
- (78) Ghosh, D.; Bhattacharyya, K. G. Adsorption of Methylene Blue on Kaolinite. *Appl. Clay Sci.* **2002**, *20* (6), 295–300. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3).
- (79) Karim, A. B.; Mounir, B.; Hachkar, M.; Bakasse, M.; Yaacoubi, A. Élimination Du Colorant Basique « Bleu de Méthylène » En Solution Aqueuse Par l'argile de Safi. *Rev. Sci. Eau* **2010**, *23* (4), 375–388. <https://doi.org/10.7202/045099ar>.
- (80) Bafana, A.; Devi, S. S.; Chakrabarti, T. Azo Dyes: Past, Present and the Future. *Environ. Rev.* **2011**, *19* (NA), 350–371. <https://doi.org/10.1139/a11-018>.
- (81) Benkhaya, B.; El Harfi, S.; El Harfi, A. Classifications, Properties and Applications of Textile Dyes: A Review. *Appl. J. Environ. Eng. Sci.* **2017**, *Vol 3*, Appl.00000J. *Envir. Eng. Sci.* *3 N°3(2017)* 311-320 Pages. <https://doi.org/10.48422/IMIST.PRSM/AJEES-V3I3.9681>.
- (82) Dembitsky, V. M.; Glorizova, T. A.; Poroikov, V. V. Pharmacological and Predicted Activities of Natural Azo Compounds. *Nat. Prod. Bioprospecting* **2017**, *7* (1), 151–169. <https://doi.org/10.1007/s13659-016-0117-3>.
- (83) Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, M. S. Classification of Dye and Pigments. In *Dyes and Pigments*; SpringerBriefs in Molecular Science; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 31–45. [https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7\\_3](https://doi.org/10.1007/978-3-319-33892-7_3).
- (84) Masaru Matsuoka. *Infrared Absorbing Dyes*; Japan, 2013.
- (85) Gregory, P. Modern Reprographics. *Rev. Prog. Color. Relat. Top.* **1994**, *24* (1), 1–16. <https://doi.org/10.1111/j.1478-4408.1994.tb03763.x>.
- (86) Mansour, H. B.; Boughzala, O.; Dridi, D.; Barillier, D.; Chekir-Ghedira, L.; Mosrati, R. Les Colorants Textiles Sources de Contamination de l'eau : CRIBLAGE de La Toxicité et Des

## Références bibliographiques

---

Méthodes de Traitement. *Rev. Sci. L'eau* **2011**, *24* (3), 209–238.  
<https://doi.org/10.7202/1006453ar>.

(87) Brown, M. A.; De Vito, S. C. Predicting Azo Dye Toxicity. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* **1993**, *23* (3), 249–324. <https://doi.org/10.1080/10643389309388453>.

(88) Chung, K. T.; Fulk, G. E.; Andrews, A. W. Mutagenicity Testing of Some Commonly Used Dyes. *Appl. Environ. Microbiol.* **1981**, *42* (4), 641–648.  
<https://doi.org/10.1128/aem.42.4.641-648.1981>.

(89) Sandhu, P.; Chipman, J. K. Bacterial Mutagenesis and Hepatocyte Unscheduled DNA Synthesis Induced by Chrysoidine Azo-Dye Components. *Mutat. Res. Toxicol.* **1990**, *240* (3), 227–236. [https://doi.org/10.1016/0165-1218\(90\)90062-7](https://doi.org/10.1016/0165-1218(90)90062-7).

(90) Guivrach E. et M.A. Oturan. Le Problème de La Contamination Des Eaux Par Les Colorants Synthétiques : Comment Les Détruire? *Société Chim. Fr.* **2004**, No. 277/238, 65-68.

(91) Jung, R.; Steinle, D.; Anliker, R. A Compilation of Genotoxicity and Carcinogenicity Data on Aromatic Aminosulphonic Acids. *Food Chem. Toxicol.* **1992**, *30* (7), 635–660.  
[https://doi.org/10.1016/0278-6915\(92\)90199-U](https://doi.org/10.1016/0278-6915(92)90199-U).

# Chapitre II

## Partie Expérimentale

---

## II.1 Introduction

Ce chapitre est consacré à l'élaboration de photocatalyseurs destinés à l'élimination des polluants organiques. Tout d'abord, nous discuterons des produits chimiques et de l'équipement qui seront utilisés. Ensuite, nous présenterons une étude sur la synthèse précise du composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  ainsi que sa caractérisation à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX), de la spectrométrie de fluorescence X (XRF).

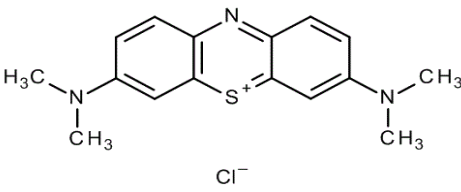
## II.2 Réactifs et matériels chimiques utilisés

### II.2.1 Réactifs utilisés

#### II.2.1.1 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est le polluant étudié dans cette étude. Il est utilisé dans diverses applications. La structure chimique et les caractéristiques physico-chimiques de ce colorant sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau (II.1) : Propriétés physico-chimiques du BM**

Nom usuel	Bleu de méthylène
Formule moléculaire	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$
Masse molaire (g/mol)	$319,852 \pm 0,022$
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,9
$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	665
Structure	 <p>The chemical structure of Methylene Blue (BM) is shown as a central heterocyclic ring system consisting of a benzothiazine ring fused to two benzene rings. The nitrogen atom in the heterocyclic ring is double-bonded to one of the benzene rings and single-bonded to the sulfur atom, which carries a positive charge. The sulfur atom is also double-bonded to the other benzene ring. Two dimethylamino groups (<math>\text{N}(\text{CH}_3)_2</math>) are attached to the benzene rings. A chloride counterion (<math>\text{Cl}^-</math>) is shown below the structure.</p>

#### II.2.1.2 $\text{TiO}_2$

Dans cette étude, Nous avons utilisé une poudre de dioxyde de titane commercial (Degussa, P-25), qui est un matériau standard dans le domaine des réactions photocatalytiques, a été utilisé

pour la modification. Ce dioxyde de titane a une surface spécifique de  $50 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$  et est composé de 80 % d'anatase et de 20 % de rutil<sup>1</sup>. Les tailles moyennes des particules élémentaires d'anatase et de rutil sont respectivement de 25 et 85 nm<sup>2</sup>.

### II.2.1.3 Vermiculite

La vermiculite qui utilisé pour ce travail, c'est un minéral naturel de couleur beige, qui se composée de silicate d'aluminium hydraté et de magnésium.

## II.2.2 Matériels utilisés

Le tableau présenté l'équipement utilisé pour contrôler la dégradation de BM à l'aide de la méthode photocatalyse hétérogène.

**Tableau (II.2) :** Appareillages utilisés dans notre travail

Appareillages	Type
Spectrophotomètre (UV-Visible)	Agilent Cary 60 UV-vis
Balance analytique	SCALTEC (SBA/SBC)
Etuve	Universalscgrank UF30 Memmert
Agitateur magnétique	IKRAMAG RCT basic
Agitateur à pince	RS lab
Centrifugeuse	SIGMA 1-16
pH- mètre de paillasse	ino lab pH 7110
Papier de membrane	VCWP 047 00, Diamètre 47 mm
DRX	PANalytical EMPYREAN
XRF	HORIBA scientific MESA-50

## II.3 Méthodes de préparation

Pour synthétiser le composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ , on va étudier la méthode hydrothermale et les irradiations polychromatiques que les suivants :

### II.3.1 La méthode d'hydrothermale

La définition des réactions hydrothermales est la réaction ou la transformation de composés chimiques dans un système fermé en présence d'un solvant<sup>3</sup>.

En général, cette méthode consiste à contrôler les facteurs thermodynamiques appropriés (température, pression et composition) afin de provoquer la cristallisation des matériaux directement à partir de solutions aqueuses<sup>4,5</sup>.

Jusqu'à récemment, les solutions aqueuses étaient les solvants les plus souvent utilisés, d'où le terme de "synthèse hydrothermale". En utilisant des autoclaves spécifiques, la voie hydrothermale permet de contrôler la forme et la taille des particules. Les précurseurs sont mélangés uniformément en solution au niveau moléculaire, de sorte que des matériaux à plusieurs composants peuvent être formés à basse température. Les basses températures et l'utilisation de l'eau comme solvant font de la synthèse hydrothermale une méthode privilégiée pour la production de produits purs et bien cristallisés<sup>6</sup>.

### **II.3.2 Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450)**

Les irradiations polychromatiques ont été réalisées dans une enceinte équipée d'une lampe de type TLAD 15 W05 Philips (Eindhoven, The Netherland), présentant un maximum d'émission à 365 nm. Afin de limiter le rayonnement reçu par les solutions au domaine de longueur d'onde (300 - 450 nm), les irradiations ont été réalisées dans un réacteur en pyrex.

### **II.4 Traitement de la vermiculite**

La vermiculite traitée à l'acide, qui est composée de silice inorganique, est un support prometteur matériel. Elle présente une très grande surface et des pores finement dispersés. Voici la procédure de traitement de la vermiculite à l'acide : La vermiculite naturelle a été lavée à l'eau, distillée, séchée, broyée et tamisée avec un tamis métallique de diamètre 80 MeSH. La vermiculite a ensuite été traitée pendant 24 heures avec une solution aqueuse d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 20% et à température ambiante. Après avoir été filtrée (par décantation) et lavée avec l'eau distillée (afin d'ajuster le pH de la solution à 6), la vermiculite a été séchée dans l'étuve pendant 4 heures à 80 °C avant d'être exposée à un processus de calcination pendant une heure à 600 °C.

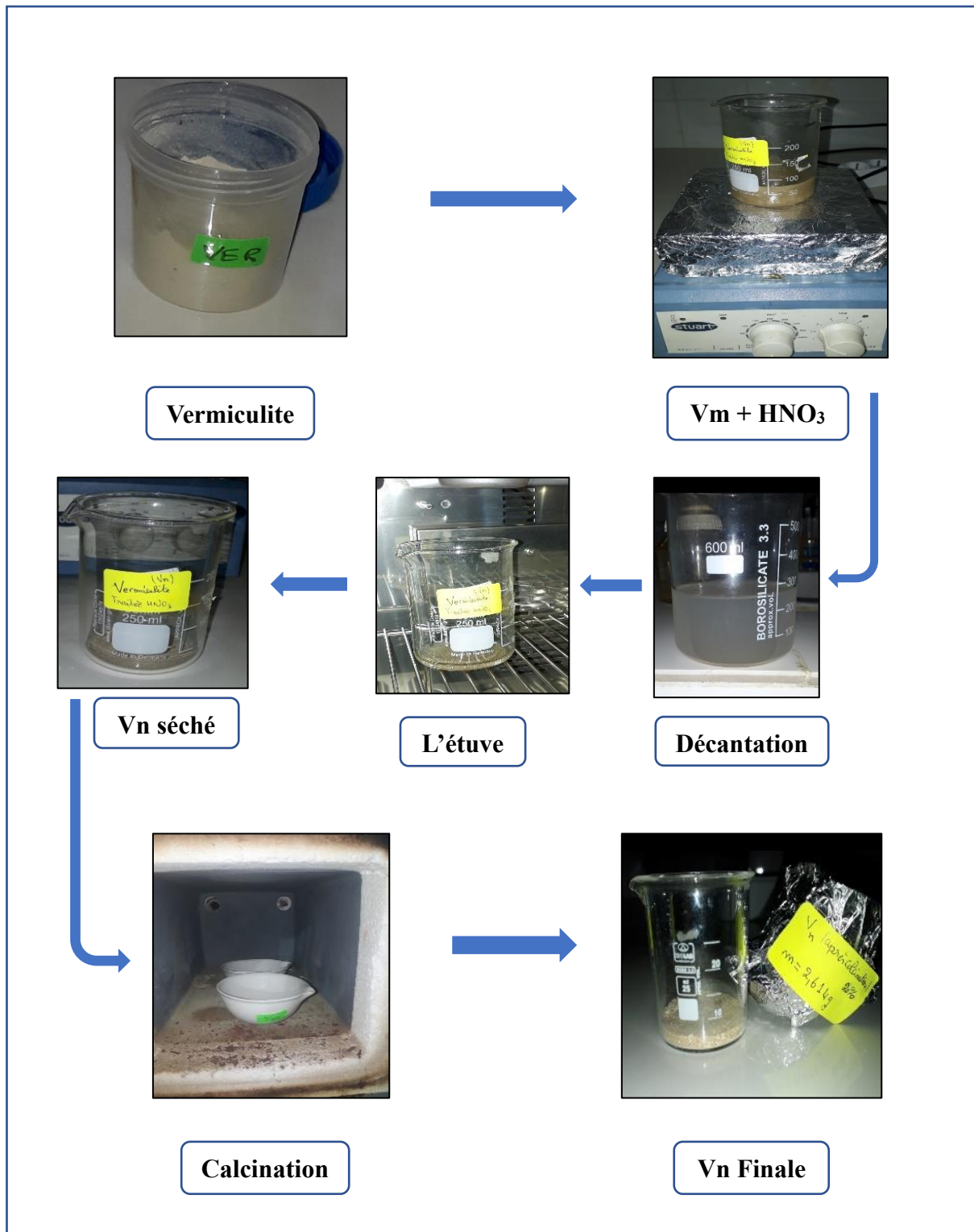


Figure (II.1) : Les étapes de préparation de vermiculite oxydée (Vn)

## II.5 Préparation de la composite TiO<sub>2</sub>/Vm

Le TiO<sub>2</sub> supporté par de la vermiculite traitée à l'acide a été créé en utilisant la méthode suivante :

L'oxyde de titane a été ajouté à raison de 0,25 g à 10 mL d'eau distillée. Pour créer une bouillie de  $\text{TiO}_2$  (une solution limpide), 1 g de vermiculite traitée à l'acide a été remué dans un récipient pendant 24 heures avec un agitateur magnétique avant d'être filtré à travers une membrane de diamètre égale à  $45 \mu\text{m}$  et séché dans une étuve pendant 3 heures à  $80^\circ\text{C}$ . La masse du composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  obtenue est égale à 1,106 g.

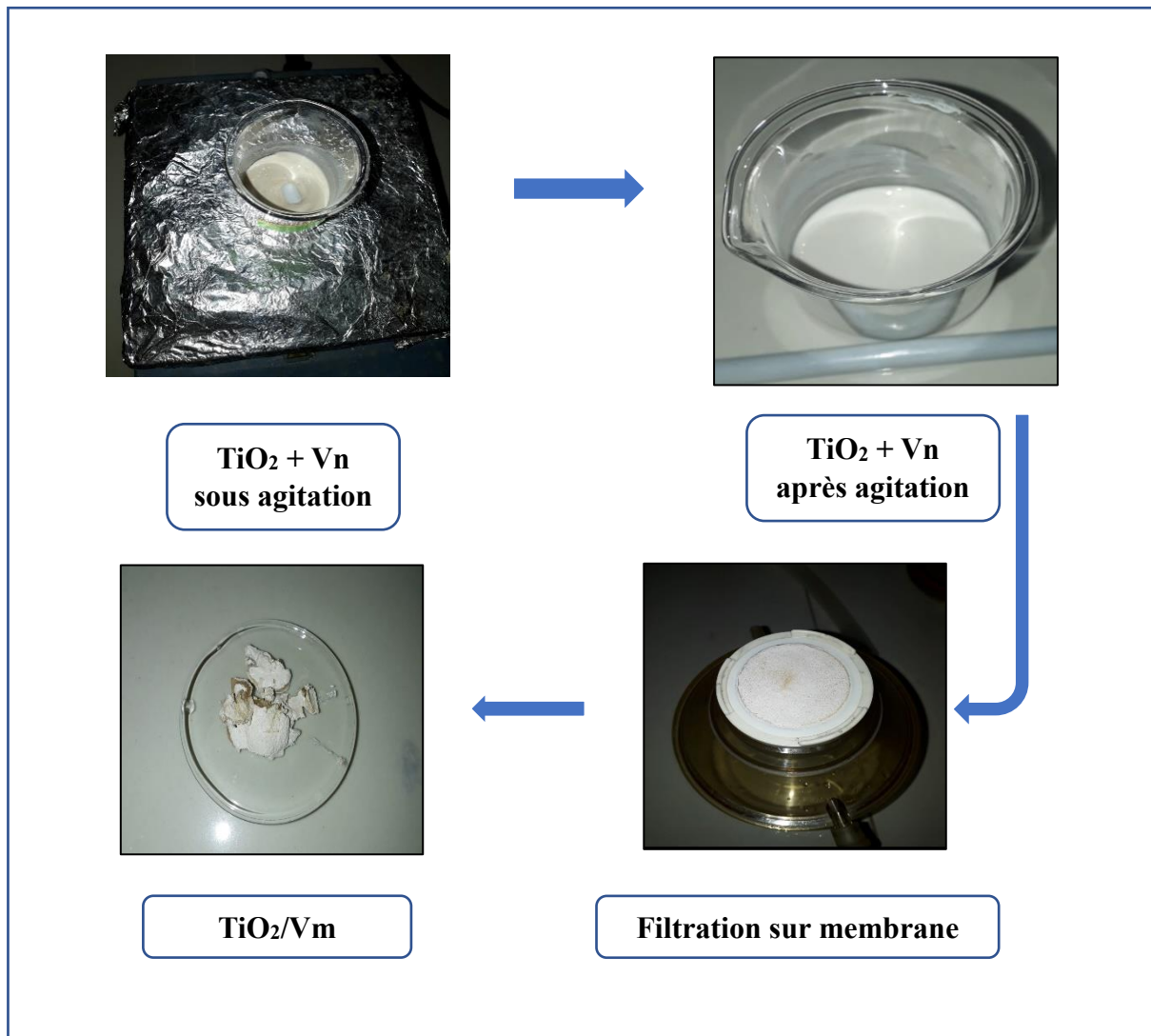


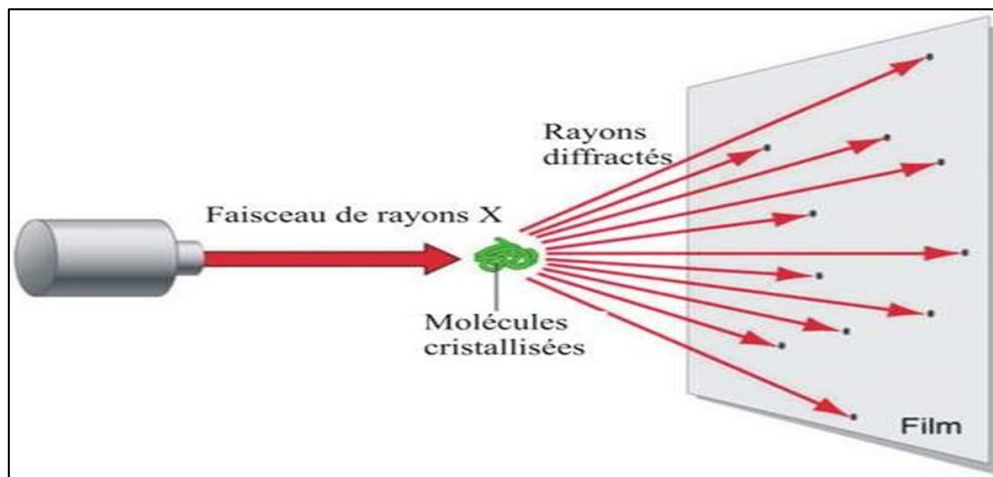
Figure (II.2) : Les étapes de préparation du composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$

## II.6 Techniques de caractérisation

Les techniques nécessaires pour caractériser ces matériaux afin d'améliorer nos matériaux et prévoir comment ils se comporteront dans le futur. Parmi ces techniques, nous avons utilisés la diffraction des rayons X, et la spectrométrie de fluorescence X.

### II.6.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) permet d'étudier la cristallinité d'un matériau, sa structure et sa composition cristallographiques et de déterminer la taille moyenne des domaines de diffraction cohérents ou cristallites<sup>7</sup>.

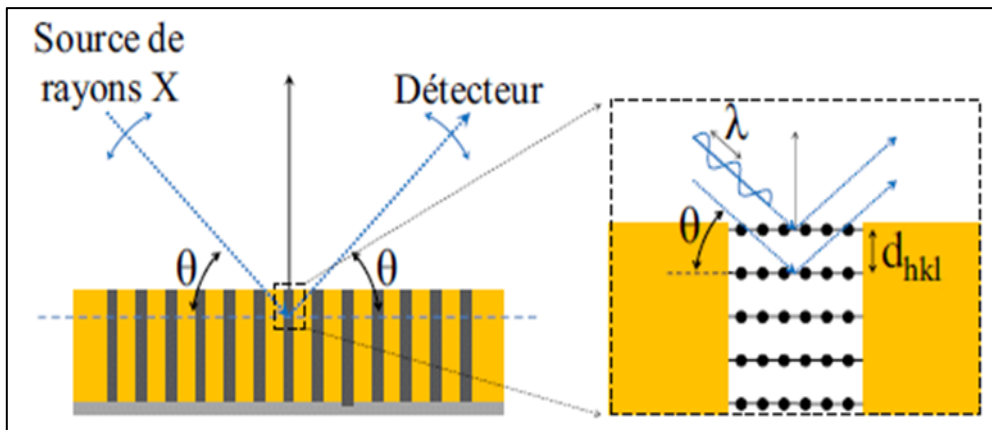


**Figure (II.3) :** Schéma d'analyse DRX

La diffraction des rayons X permet de caractériser avec précision les matériaux massivement cristallisés ou sous forme de poudre. Elle est utilisée pour déterminer la structure cristallographique, la phase et les orientations des matériaux mono- ou polycristallins. Un faisceau incident monochromatique de rayons X est focalisé sur l'échantillon à caractériser et interagit avec le nuage électronique de ces atomes. Le principe de cette technique est que les cristaux du matériau étudié diffractent les rayons X monochromatiques à l'échelle atomique (figure II.4). La diffraction se produit lorsque la relation de Bragg est confirmée (Eq. II.1) :

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

- $d(hkl)$  : Distance interréticulaire ;
- $\theta$  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg) ;
- $n$  : Ordre de la réfraction ;
- $\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X<sup>7</sup>.

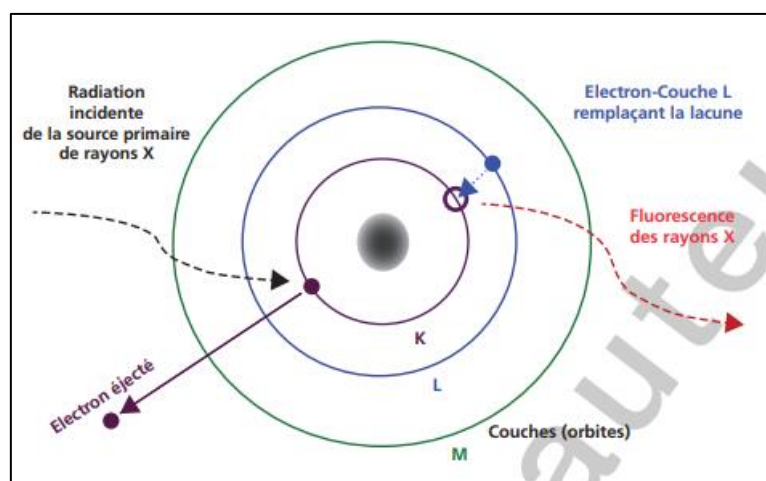


**Figure (II.4) :** Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices  $h, k$  et  $l$

Les résultats des expériences de diffraction des rayons X fournissent une liste de pics de diffraction (ou raies), où chaque pic correspond à une famille de plans d'indexation réticulaire ( $hkl$ ). L'identification de la phase et de ses paramètres de maille s'effectue alors par comparaison avec les dépôts de données sur les fichiers J.C.P.D<sup>8</sup>.

### II.6.2 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

La spectrométrie de fluorescence X (XRF) est une technique d'analyse élémentaire globale permettant d'identifier et de déterminer la plupart des éléments chimiques qui composent un échantillon. Cette méthode peut être appliquée à une large gamme de matériaux, y compris les minéraux solides ou liquides, les céramiques, les ciments, les métaux, les huiles, l'eau et le verre. Elle permet d'analyser tous les éléments chimiques, du béryllium (Be) à l'uranium (U), dans des gammes de concentration allant de quelques ppm à 100 %, avec des résultats précis et surtout reproductibles<sup>9</sup>.



**Figure (II.5) :** Schéma du principe de la spectrométrie de fluorescence X<sup>10</sup>

L'échantillon est analysé sous un faisceau de rayons X, ce qui provoque la transition des atomes de leur état fondamental à un état excité. Ces atomes libèrent de l'énergie sous forme de

photons, la fluorescence étant une émission secondaire caractéristique des atomes. L'analyse de ce rayonnement X secondaire permet de comprendre les éléments chimiques et leur concentration massique<sup>9</sup>.

### **II.7 Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons décrit les étapes de préparation du matériau TiO<sub>2</sub>/Vermiculite tout en soulignant les nombreuses méthodes de caractérisation qui s'y appliquent et qui sont employées dans ce travail.

## Références bibliographiques

---

- (1) Ohno, T.; Sarukawa, K.; Tokieda, K.; Matsumura, M. Morphology of a TiO<sub>2</sub> Photocatalyst (Degussa, P-25) Consisting of Anatase and Rutile Crystalline Phases. *J. Catal.* **2001**, *203* (1), 82–86. <https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3316>.
- (2) Janus, M.; Morawski, A. New Method of Improving Photocatalytic Activity of Commercial Degussa P25 for Azo Dyes Decomposition. *Appl. Catal. B Environ.* **2007**, *75* (1–2), 118–123. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2007.04.003>.
- (3) Yamabi, S.; Imai, H. Growth Conditions for Wurtzite Zinc Oxide Films in Aqueous Solutions. *J. Mater. Chem.* **2002**, *12* (12), 3773–3778. <https://doi.org/10.1039/b205384e>.
- (4) Simine, L.; Segal, D. Vibrational Cooling, Heating, and Instability in Molecular Conducting Junctions: Full Counting Statistics Analysis. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14* (40), 13820. <https://doi.org/10.1039/c2cp40851a>.
- (5) Chanan, N.; Kusumandari; Saraswati, T. E. Water Treatment Using Plasma Discharge with Variation of Electrode Materials. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *333*, 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/333/1/012025>.
- (6) Yacoubi, Kahina. Synthèse des nanoparticules de cuivre par la méthode hydrothermale (Application : Dégradation de bleu de méthylène), 2018.
- (7) Peter J. T. Morris, Royal Society of Chemistry (Great Britain). *From Classical to Modern Chemistry: The Instrumental Revolution*, Thomas Graham House, science Park, Milton Road. Cambridge CB4 0WF. UK.; Mc Graw- Hill book company: London, 1980.
- (8) Frédéric Bernard; Frédéric Demoisson. Synthèse hydrothermale de nanoparticules de ZnO au-delà du point critique : compréhension des étapes de germination et de croissance, 2014.
- (9) Valérie Thirion-Merle. Spectrométrie de Fluorescence X, 2014.
- (10) Kascakova S, Kewish C, Guettier C, Le Naour F. La fluorescence des rayons X, un nouvel outil pour diagnostiquer la maladie de Wilson. **2017**, *24* (n8 5), 544–550. <https://doi.org/10.1684/hpg.2017.1464>.

# Chapitre III

## Résultats et Discussion

---

### III.1 Introduction

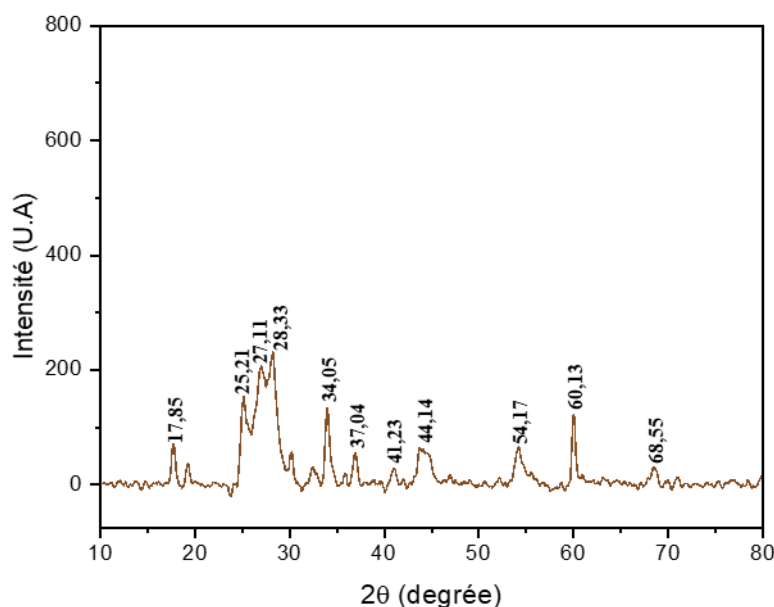
Ce chapitre résume les résultats obtenus à savoir caractérisation du matériau  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  par diffraction des rayons X (DRX) et spectrométrie de fluorescence X (XRF). Nous présenterons également l'activité photocatalytique du matériau sur la dégradation du colorant : bleu de méthylène (BM).

### III.2 Caractérisation du matériau synthétisé

#### III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre Empyrean Panalytical utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$  du cuivre ( $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$  : 1,54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ$  à  $80^\circ$ . Les données de diffraction ont été analysées à l'aide du logiciel Panalytical X'Pert High Score Plus. Les phases cristallines ont été déterminées par rapport aux modèles enregistrés de la base de données PDF4 (Powder diffraction files).

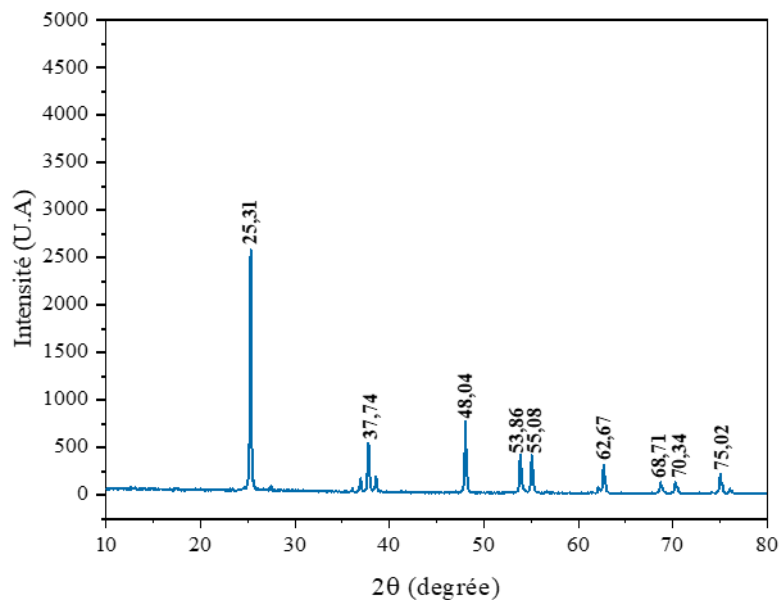
La figure III.1 représente le spectre de diffraction de la vermiculite (Vm). La comparaison du diagramme avec les spectres de la base de données PDF 4 confirme qu'il s'agit bien de la vermiculite (PDF : 96-900-0209).



**Figure (III.1) :** Spectre de diffraction de la vermiculite (Vm)

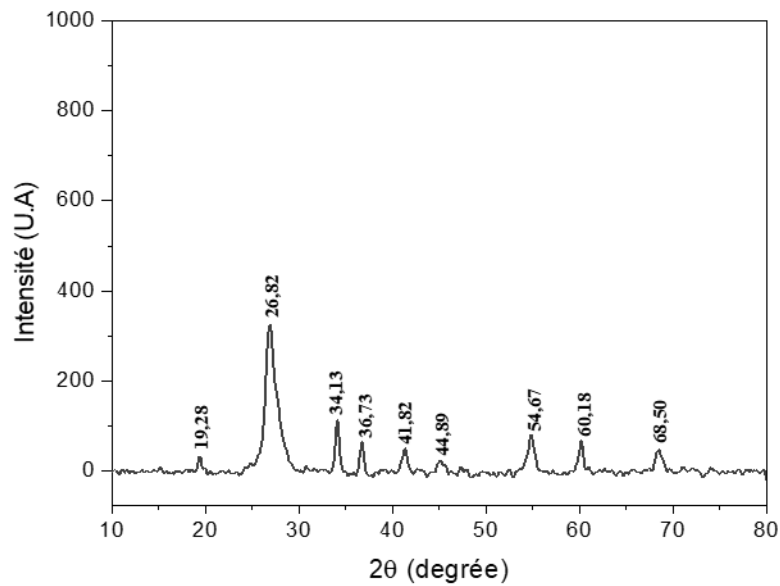
La figure III.2 montre le spectre de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  la présence des pics aux positions  $2\theta = 25,31^\circ$  ;  $36,91^\circ$  ;  $37,74^\circ$  ;  $38,20^\circ$  ;  $48,04^\circ$  ;  $53,86^\circ$  ;  $55,08^\circ$  ;  $62,67^\circ$  ;  $68,71^\circ$

0,34° ; et 75,02° correspondants aux plans de diffraction (hkl) suivants : (101), (103), (004), (112) (200), (105), (211), (204), (116), (220) et (215) respectivement, confirme la structure anatase de TiO<sub>2</sub> (PDF : 96-901-5930).



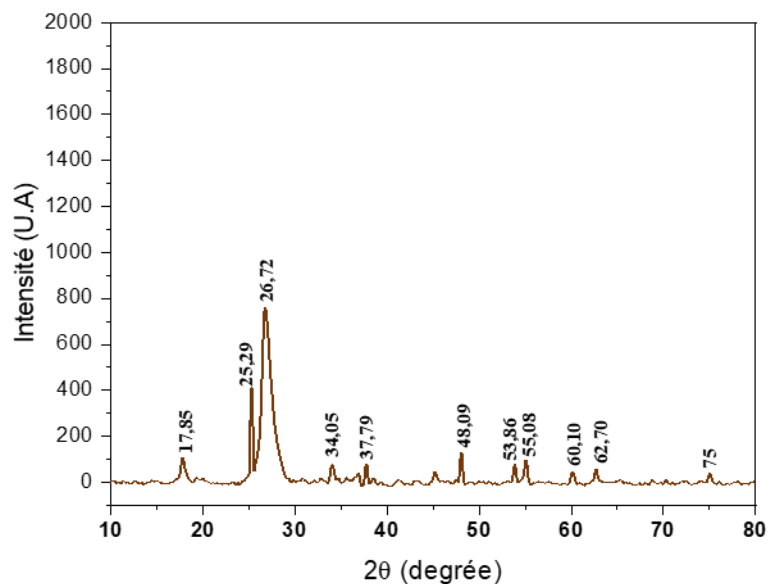
**Figure (III.2) :** Spectre de diffraction de TiO<sub>2</sub>

La figure III.3 représente le diagramme de diffraction de la vermiculite traitée. L'activation acide favorise généralement un changement de la structure cristalline de la vermiculite en élargissant des pics et en diminuant l'intensité d'autres pics. Pour cela l'ajout de l'acide nitrique doit être bien contrôlé pour éviter la destruction totale de la vermiculite. Dans notre cas l'intensité de toutes les réflexions a diminué avec le traitement acide, en gardant les principaux pics significatifs de la vermiculite.



**Figure (III.3) :** Spectre de diffraction de vermiculite oxydée (Vn)

Le spectre de diffraction du composite confirme l'imprégnation du  $\text{TiO}_2$  dans la vermiculite avec l'apparition des principaux pics de la phase anatase  $\text{TiO}_2$  aux position  $2\theta = 25,29^\circ$  ;  $37,79^\circ$  ;  $48,09^\circ$  ; et  $62,70^\circ$ . Les autres pics présents dans le diagramme sont attribués à la vermiculite.



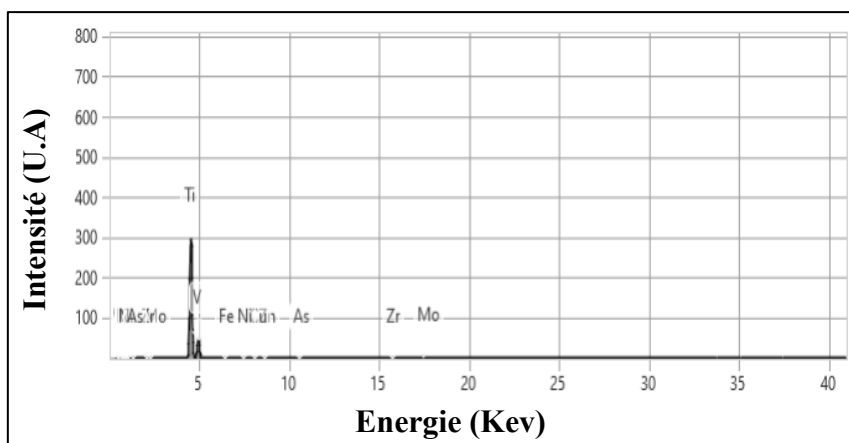
**Figure (III.4) :** Spectre de diffraction de  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$

### III.2.2 Spectrométrie de fluorescence X (XRF)

L'analyse chimique des différents échantillons, par cette technique, permet de donner une idée sur la composition de Vm,  $\text{TiO}_2$  et du composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ .

### III.2.2.1 TiO<sub>2</sub>

La surface du pic est proportionnelle à la concentration des éléments du pic, ce qui permet de quantifier la concentration (Figure III.5). L'analyse de fluorescence X de TiO<sub>2</sub> a révélé la pureté de ce dernier à 98,5% (Tableau III.1). Nous avons aussi identifié d'autres éléments mais en faible concentration.



**Figure (III.5) :** Spectre de fluorescence X d'un échantillon TiO<sub>2</sub>

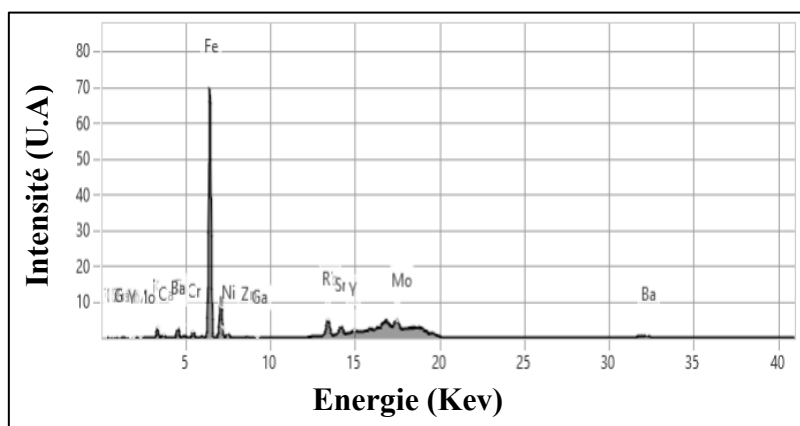
**Tableau III.1 :** Concentrations des différents éléments dans TiO<sub>2</sub>

Elément	Concentration	Intensité
Ti	98,4469	20923,53
V	1,0094	353,78
Mo	0,3335	297,95
Fe	0,1029	20,16
Zn	0,0552	45,08
Zr	0,0268	57,43
Cu	0,0162	9,45
Ni	0,0079	3,33
As	0,0011	1,90

### III.2.2.2 Vermiculite (Vm)

L'analyse par fluorescence X a montré la présence de nombreux métaux dans la vermiculite. La position des pics dans les spectres de fluorescence X enregistrés nous a permis d'identifier

les éléments suivants : Al, Si, Fe, K, Ti, Ca, Cr, Mo, Ni, Ba, Rb, Sr, Zn, Ga et Y. La position des pics sur le spectre nous renseigne sur la composition des matériaux étudiés (Figure III.6).



**Figure (III.6) :** Spectre de fluorescence X d'un échantillon Vm

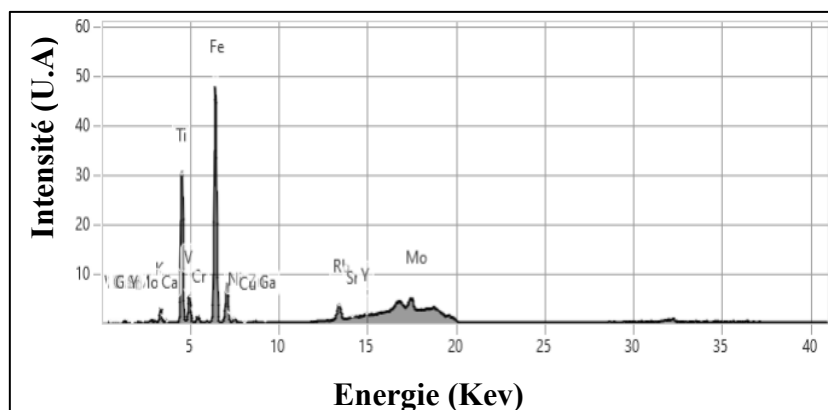
Les résultats d'analyse sont illustrés dans le tableau III.2.

**Tableau III.2 :** Concentrations des différents éléments dans Vm

Elément	Concentration	Intensité
Al	33,6726	2,63
Si	26,5572	4,23
Fe	18,8397	5397,73
K	13,4546	187,63
Ti	3,0541	177,22
Ca	2,2010	43,74
Cr	0,9291	135,52
Mo	0,3642	298,05
Ni	0,2822	107,00
Ba	0,2747	129,67
Rb	0,1907	492,31
Sr	0,0944	242,14
Zn	0,0584	43,12
Ga	0,0182	18,34
Y	0,0090	21,03

### III.2.2.3 TiO<sub>2</sub>/Vm

L'analyse par fluorescence X du composite a confirmé la réussite de l'ajout du TiO<sub>2</sub>. Le spectre de fluorescence est représenté sur la figure III.7.



**Figure (III.7) :** Spectre de fluorescence X d'un échantillon  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$

L'interprétation des spectres indique le changement de la concentration des autres éléments présent dans la vermiculite à cause de l'ajout du  $\text{TiO}_2$ , les résultats sont rassemblés dans le tableau III.3.

**Tableau III.3 :** Concentrations des différents éléments  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$

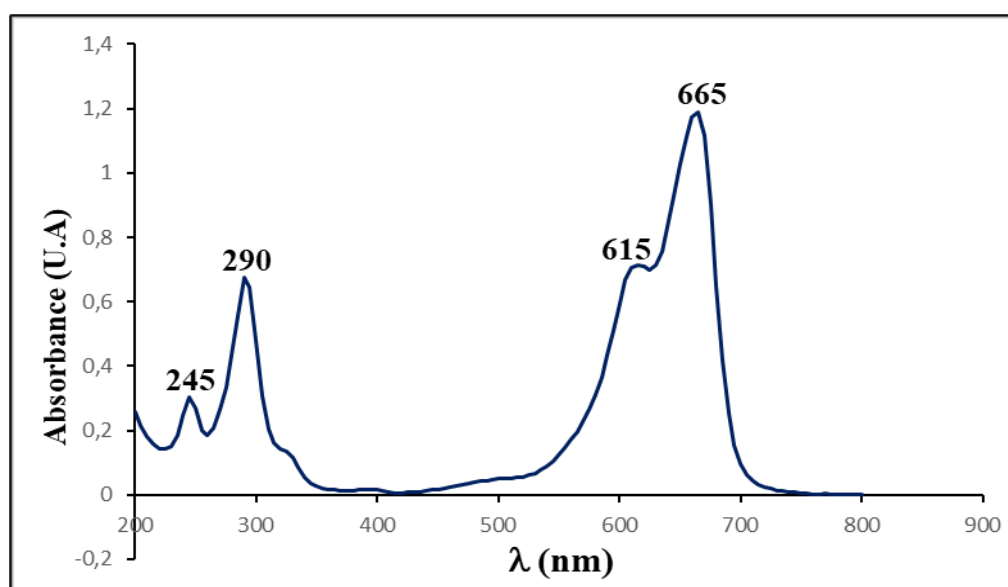
Elément	Concentration	Intensité
Ti	34,8382	2155,91
Fe	23,9894	3710,29
Al	16,7063	0,79
Si	10,8953	1,70
K	10,0963	168,54
Cr	1,1693	90,28
Mo	0,6592	305,94
V	0,6492	68,03
Ni	0,3312	72,71
Ca	0,2932	7,07
Rb	0,2277	334,56
Zn	0,0857	36,44
Cu	0,0207	6,31
Ga	0,0200	11,59
Sr	0,0146	21,37
Y	0,0037	4,91

### III.4 Photocatalyse du bleu de méthylène en solution aqueuse et en présence de TiO<sub>2</sub>/Vm

#### III.4.1 Détermination la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant de débiter les études cinétiques de dégradation de ce colorant sur le composite TiO<sub>2</sub>/Vm, il est nécessaire de déterminer  $\lambda_{\max}$  du colorant.

La figure III.8 ci-dessous représente le spectre d'absorption de bleu méthylène (BM) à une concentration égale à 8 ppm. Un balayage de 200 nm à 800 nm révèle l'existence de quatre bandes d'absorption, dont deux bandes dans le domaine UV ( $\lambda = 245$  nm) et ( $\lambda = 290$  nm) et deux bandes dans le domaine visible ( $\lambda = 615$  nm) et ( $\lambda_{\max} = 665$  nm). La bande 665 nm correspond à la transition  $n - \pi^*$  ; c'est la bande caractéristique du bleu de méthylène.



**Figure (III.8) :** Spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène à une concentration égale à 8 ppm, pH libre et température ambiante

#### III.4.2 Courbe d'étalonnage

Un certain nombre d'échantillons ont été préparés afin d'établir la courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Elle comprend les concentrations suivantes (1, 2, 4, 6, 8, 10, et 12) mg/L. Les analyses ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre type Cary 60 UV-visible. Les absorbances de chaque solution étalon ont été mesurées trois fois à la longueur d'onde maximale ( $\lambda_{\max} = 665$  nm) puis une moyenne de l'absorbance a été calculée.

Le tracé de l'absorbance en fonction des concentrations filles de BM, porté figure III.9, est linéaire dans la gamme de concentration choisie ; donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans cette gamme de concentration ( $R^2 = 0,9843$ ).

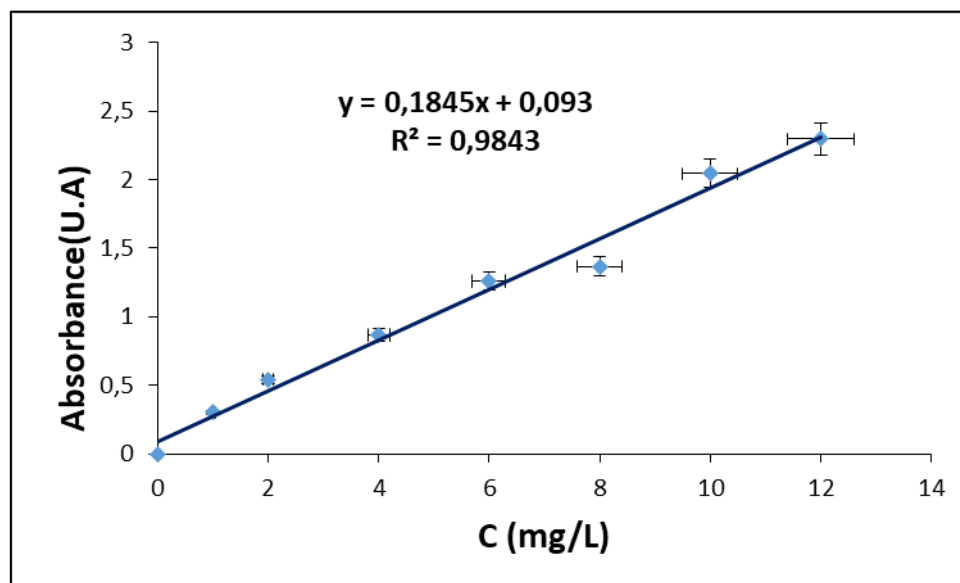
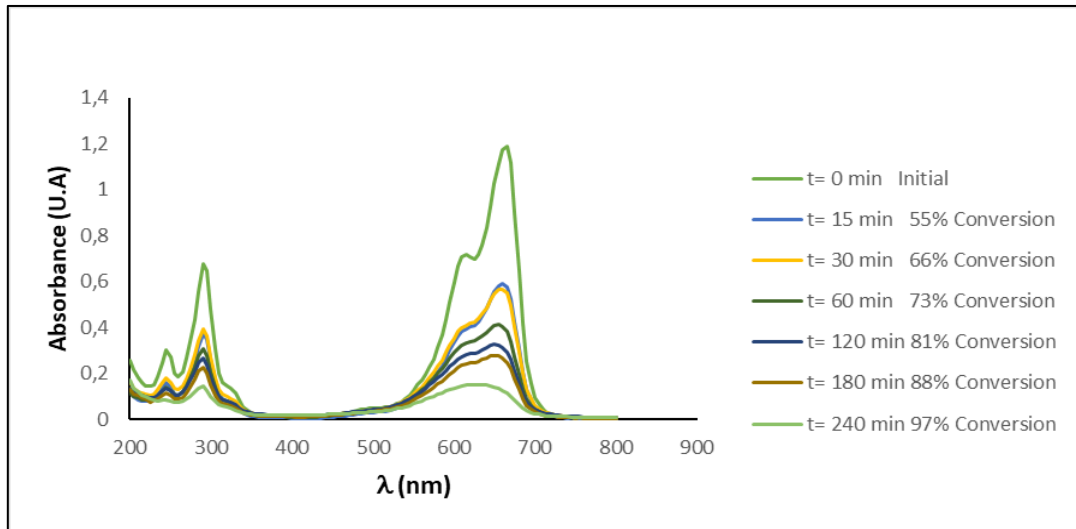


Figure (III.9) : Courbe d'étalonnage de bleu méthylène

#### III.4.3 Suivi UV-Visible de la photodégradation

Afin de vérifier l'efficacité catalytique du composite préparé au laboratoire, 125 mg de  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  et une solution de BM de concentration initiale égale à 8 ppm a été introduit dans le réacteur d'irradiation, pH de la solution étant libre et à température ambiante. Le volume final du mélange est égal à 250 mL.

Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, Le mélange BM- $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  est placé à l'obscurité, sous agitation pendant de 40 minutes. Par la suite, le mélange a été exposé au rayonnement polychromatique. Le suivi UV-Visible de la dégradation à différents temps en présence de photocatalyseur  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  du colorant étant illustré à la figure III.10.



**Figure (III.10) :** Evolution UV-Vis de la photodégradation de BM en présence de TiO<sub>2</sub>/Vm  
 [BM] = 8 ppm, V<sub>sol</sub> = 250 mL, m<sub>TiO<sub>2</sub>/Vm</sub> = 0,5 g/L,  
 Température ambiante et pH libre de la solution

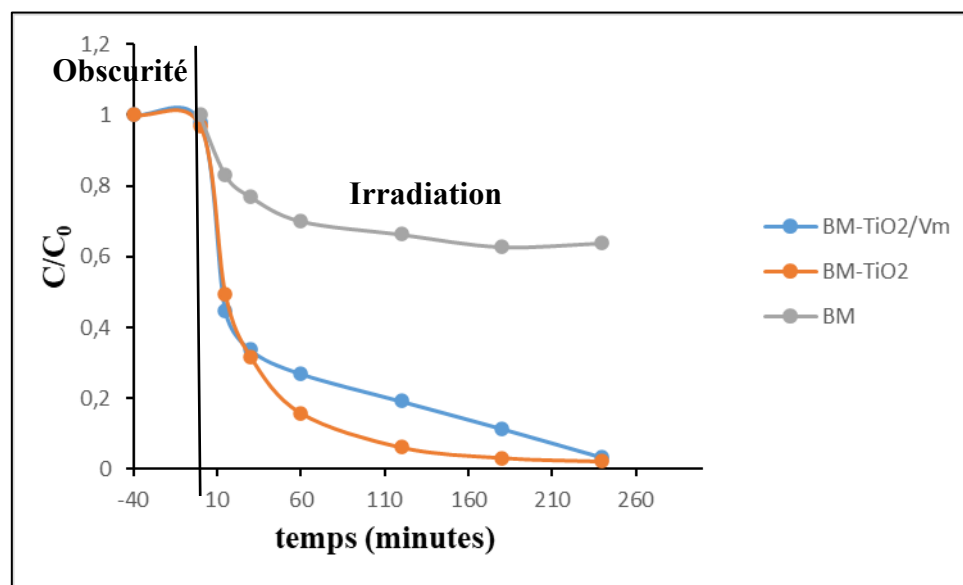
D'après la figure ci-haut, l'absorbance du BM à 665 nm diminue fortement au cours des 15 premières minutes, plus de 60 % de BM ont été dégradés. Par la suite, la réaction devient de plus en plus lente, le taux de rabattement de BM étant égal à 97% après 240 minutes de réaction.

#### III.4.4 Suivi cinétique de la photodégradation de BM

Cette partie porte sur la dégradation du colorant BM. L'étude a été réalisée en utilisant différents catalyseurs, notamment TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/Vm. Afin d'évaluer l'efficacité des différents catalyseurs utilisés sur la dégradation de BM, nous avons effectué le suivi  $C_t/C_0$  en fonction du temps. Les cinétiques sont représentées sur la Figure III.11. Avec :

- $C_0$  : Concentration initiale du colorant à l'instant  $t = 0$ .
- $C_t$  : Concentration du colorant à l'instant "t" de la réaction.

Les expériences comparatives de la photodégradation du BM en présence et en l'absence du catalyseur ont été réalisées dans des conditions identiques, à température ambiante et à pH libre.



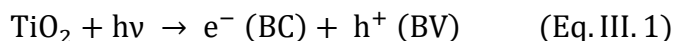
**Figure (III.11) :** Cinétiques de photodégradation du BM seul et en présence de TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/Vm

[BM] = 8 ppm, V<sub>sol</sub> = 250 mL, m<sub>solide</sub> = 0,5 g/L,

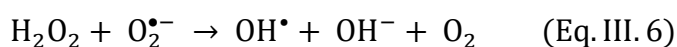
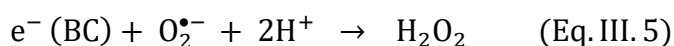
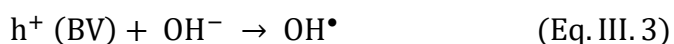
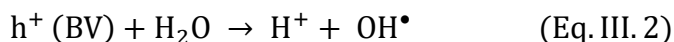
Température ambiante et pH libre de la solution

L'élimination du BM par divers catalyseurs sous lumière polychromatique est présentée sur la figure III.11. La concentration du bleu de méthylène reste quasiment inchangée après 40 minutes d'adsorption à l'obscurité (< 5%). Alors que la photolyse directe de BM est lente, elle de l'ordre de 36% après 240 minutes d'irradiation. La comparaison des performances des catalyseurs TiO<sub>2</sub> et TiO<sub>2</sub>/Vm révèle que le composite TiO<sub>2</sub>/Vm a montré une meilleure activité catalytique que TiO<sub>2</sub> non modifié.

L'activation du photocatalyseur, qui génère des couples (e<sup>-</sup>, h<sup>+</sup>) rend TiO<sub>2</sub> actif.



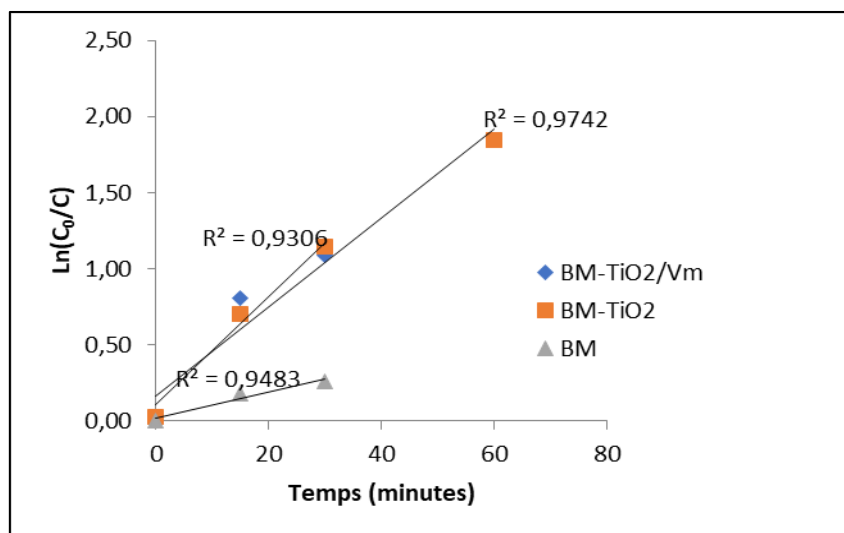
La plupart des électrons et des trous photogénérés peuvent être transférés à la surface du semi-conducteur pour réagir avec H<sub>2</sub>O et O<sub>2</sub>.



Ces réactions entraînent la formation de radicaux OH<sup>•</sup>, qui sont des oxydants puissants capables de dégrader la majorité des composés organiques.

### III.4.5 Calcul des constantes de vitesse et estimation de l'énergie d'oxydation de BM par les photocatalyseurs

La figure III.12 ci-dessous, illustre la vitesse de dégradation de BM avec différents photocatalyseurs  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  et en l'absence des catalyseurs.



**Figure (III.12) :** Les constantes de vitesse de dégradation du BM

Le tracé du logarithme népérien de disparition du colorant BM en fonction du temps  $\text{Ln}(C_0/C_t) = f(t)$  est une droite. Ce résultat démontre que, quelle que soit la configuration du système réactionnel de dégradation du colorant, celui-ci suit toujours une cinétique du premier ordre. Ces droites sont définies par (Eq. III.7), où la constante de vitesse est la pente de chaque droite obtenue (Figure III.12).

$$\text{Ln } C_t = -kt + \text{Ln } C_0 \quad (\text{Eq. III. 7})$$

Les valeurs de constante de vitesse  $k$  ainsi que le coefficient de détermination  $R^2$  sont enregistrés sur le tableau suivant :

**Tableau III.4:** Valeurs des constantes de vitesse et des coefficients de détermination obtenus à partir du BM via le procédé de la photocatalyse hétérogène

Catalyseur	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
BM-TiO <sub>2</sub> /Vm	$3,56 \cdot 10^{-2}$	0,930
BM-TiO <sub>2</sub>	$2,93 \cdot 10^{-2}$	0,974
BM seul	$8,71 \cdot 10^{-3}$	0,948

Les résultats obtenus dans le tableau ci-haut montrent que la dégradation du bleu de méthylène est efficace avec le composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ . Dans ce cas la constante de vitesse  $k$  calculée égale à  $3,56 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et le coefficient de détermination  $R^2$  est proche de 1.

En l'absence du catalyseur, la vitesse de dégradation du BM seul est lente avec une constante de vitesse égale à  $3,56 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . En présence de catalyseur  $\text{TiO}_2$  et  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ , le taux de rabattement du colorant BM dépasse les 97% après 240 minutes de réaction bien que les constantes de vitesses calculées soient égales à  $2,93 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $3,56 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  respectivement. D'après ces résultats le composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  se montre très efficace, ceci peut être expliqué par le fait que l'immobilisation de  $\text{TiO}_2$  sur un support minéral telle que la vermiculite améliore l'efficacité photocatalytique du semi-conducteur.

Nous avons également calculé l'énergie électrique par ordre «  $E_{EO}$  » utilisée par les précédés : photolyse directe du BM, BM- $\text{TiO}_2$  et BM- $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ . Elle est donnée par l'équation suivante :

$$E_{EO} = \frac{P \times t \times 1000}{V \times 60 \times \ln(C_0/C)} \quad (\text{Eq. III. 8})$$

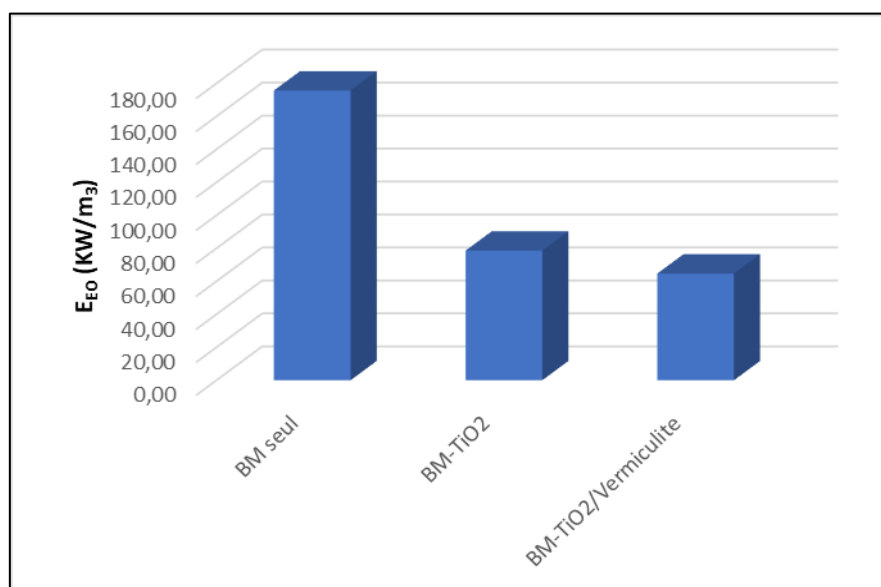
Avec :

$P$  : est la puissance de la source d'irradiation ;

$V$  : est le volume du batch ;

Et  $t/\ln(C_0/C)$  est l'inverse de la constante de vitesse ( $k$ ).

L'évolution de l'énergie électrique par ordre est illustrée sur la figure suivante :



**Figure (III.13) :** Evolution de l'énergie électrique par ordre en l'absence et en présence ses catalyseurs

---

D'après cette figure, une faible énergie électrique par ordre 'E<sub>EO</sub>' montre qu'en présence du catalyseur TiO<sub>2</sub>/Vm l'élimination de BM est plus efficace. Les valeurs d'énergie électrique par ordre de TiO<sub>2</sub> est supérieure à la valeur d'énergie du composite. En effet, l'énergie électrique suit l'ordre suivant :

BM-TiO<sub>2</sub>/Vm (64,90 KW/m<sup>3</sup>) < BM-TiO<sub>2</sub> (78,6 KW/m<sup>3</sup>) < BM sans catalyseur (175,7 KW/m<sup>3</sup>)

### III.5 Conclusion

Nous avons caractérisé le matériau synthétisé TiO<sub>2</sub>/Vm, à l'aide des deux techniques de caractérisation DRX et XRF. Les essais expérimentaux ont montré l'efficacité de ce matériau (TiO<sub>2</sub>/Vm) dans l'élimination du colorant (BM), en milieu aqueux par la méthode de photocatalyse hétérogène

# Conclusion générale

---

## Conclusion générale

---

Ce travail a pour objectif de synthétiser et caractériser un matériau composite à base de la vermiculite (Vm) modifié par l'oxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), destiné à l'application dans la dégradation d'un colorant tels que le bleu de méthylène.

A travers les résultats obtenus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- La vermiculite a été préparée par l'imprégnation du dioxyde de titane.
- La technique de caractérisation DRX des différentes étapes de synthèse du nanocomposite confirme la réussite de la synthèse et l'incorporation de la vermiculite dans le TiO<sub>2</sub>.
- La technique de caractérisation XRF confirme la présence du TiO<sub>2</sub> dans le composite synthétisé, ceci est interprété par la variation dans les valeurs de concentration des éléments constituant le composite.
- La dégradation du colorant du bleu de méthylène via le processus de la photocatalyse hétérogène par le composite TiO<sub>2</sub>/Vm a montré une efficacité élevée de ce dernier.
- La comparaison entre les processus de dégradation : BM seul, BM-TiO<sub>2</sub> et BM-TiO<sub>2</sub>/Vm a montré que la meilleure dégradation a été obtenue avec le composite TiO<sub>2</sub>/Vm ( $k = 3,56 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  ;  $R^2 = 0,93$  et le taux de rabattement du colorant BM dépasse 97% après 240 minutes de réaction).
- La présence de la vermiculite a amélioré l'efficacité à éliminer le BM ; une faible énergie électrique ( $E_{EO}$ ) a été obtenue en présence du catalyseur TiO<sub>2</sub>/Vm ( $E_{EO} = 64,90 \text{ KW/m}^3$ ).

Le couplage du procédé photocatalyse hétérogène TiO<sub>2</sub>/Vm radiation lumineuse UV-Vis (300 - 450 nm) a donné des résultats intéressants dans la dégradation et l'élimination du bleu de méthylène.

# Résumé

---

## Résumé

Dans ce travail un nanocomposite à base de la vermiculite, et de nanoparticules de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ ) a été synthétisé. Son activité photocatalytique a été testée sur colorant : le Bleu de méthylène (BM).

Tout d'abord, nous avons oxydé la vermiculite par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), puis nous avons ajouté du  $\text{TiO}_2$  afin de former le composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ . La vermiculite oxydée, le  $\text{TiO}_2$ , et  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  ont été caractérisés par deux techniques : diffraction des rayons X (DRX), et spectromètre de fluorescence (XRF). Les résultats de ces analyses confirment la présence de la vermiculite et du  $\text{TiO}_2$ , dans le composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ .

La dégradation du colorant (BM) via le processus de la photocatalyse hétérogène en présence du composite  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  montre une efficacité élevée de ce dernier, avec une meilleure activité catalytique que ce soit pour l'énergie électrique par ordre ou la constante de vitesse.

**Mots clés :**  $\text{TiO}_2$ , Vermiculite, Bleu de méthylène, Photocatalyse hétérogène, Diffraction des rayons X, Spectromètre de fluorescence X.

---

# Résumé

---

## Abstract

In this work, a nanocomposite based on vermiculite and titanium oxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ ) was synthesized for the photocatalytic degradation of the dye methylene blue (BM). Vermiculite was first oxidized by nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), followed by the addition of  $\text{TiO}_2$  on top of this oxidation to form the  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  composite. The various stages in the preparation of these composites were characterized using both X-ray diffraction (XRD) and fluorescence spectrometry (XRF) techniques. The results of these analyses confirm the successful synthesis and formation of vermiculite and  $\text{TiO}_2$  in the  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  composite. The degradation of the dye (BM) via the process of heterogeneous photocatalysis by the  $\text{TiO}_2/\text{Vm}$  composite shows a high efficiency of the latter, with a better catalytic activity both for the electrical energy per order and the rate constant that is obtained. The results of the compound indicate its potential for wider use.

**Key words:**  $\text{TiO}_2$ , Vermiculite, Methylene blue, Heterogeneous photocatalysis, X-ray diffraction, X-ray fluorescence spectrometer.

---

## Résumé

### المخلص

في هذا العمل تم تصنيع مركب نانوي يعتمد على الفيرميكلوليت وجسيمات أكسيد التيتانيوم النانوية ( $TiO_2/Vm$ ) من أجل التحلل الضوئي للصبغة الميثيلين الأزرق (BM). تم أكسدة الفيرميكلوليت أولاً بواسطة حمض النيتريك ( $HNO_3$ )، متبوعاً بإضافة  $TiO_2$  فوق هذه الأكسدة لتشكيل مركب  $TiO_2/Vm$ . تم توصيف المراحل المختلفة في تحضير هذه المركبات باستخدام تقنيات حيود الأشعة السينية (XRD) وطيف التآلق (XRF). تؤكد نتائج هذه التحليلات التوليف الناجح وتشكيل الفيرميكلوليت و  $TiO_2$  في مركب  $TiO_2/Vm$ . يُظهر تحلل الصبغة (BM) عبر عملية التحفيز الضوئي غير المتجانس بواسطة مركب  $TiO_2/Vm$  كفاءة عالية لهذا الأخير، مع نشاط تحفيزي أفضل لكل من الطاقة الكهربائية حسب الترتيب وثابت المعدل الذي يتم الحصول عليه. تشير نتائج المركب إلى إمكانية استخدامه على نطاق أوسع.

**الكلمات المفتاحية:**  $TiO_2$ ، الفيرميكلوليت، أزرق الميثيلين، التحفيز الضوئي غير المتجانس، حيود الأشعة السينية، مطياف الأشعة السينية.