

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA**  
**RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**UNIVERSITE 20 AOUT 1955 – SKIKDA**



Faculté des Sciences

Département de Chimie

**Mémoire de Master**

Filière : Chimie - Spécialité : **Chimie des matériaux**

Présenté par :

**Dirahli Roumaissa**

**Préparation d'un matériau composite**  
**Vermiculite/TiO<sub>2</sub>(X%). Application à l'élimination des**  
**colorants par adsorption et photocatalyse sous irradiation**  
**UV-Visible en solution aqueuse**

Soutenu le : **27/06/2024**

**Devant le jury :**

Benssassi Med Hadi	MCB	Univ. De Skikda	Président
Halladja Sabrina	Pr	Univ. De Skikda	Encadreur
Bouhali Hosna	MCB	Univ. De Skikda	Examinatrice

**Année Universitaire : 2023/2024**



## *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 voudrai 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. Boudraa Issam** 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. Benaouida Mohamed Amine**, et **Dr. Ayadi Hassan** pour sa confiance, et tous les conseils et conversation forts utiles.*

*J'exprime aussi mes vifs remerciements aux membres du jury, **Dr. Benssassi M<sup>ed</sup> El Hadi** et **Dr. Bouhali Hosna** 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.*



## *Dédicace*

*À Dieu source de toute connaissance*

*Je dédie ce travail à mes chers parents*

## *Ma mère*

*Vous m'avez donné la vie, la tendresse et le courage pour réussir,*

*Tout ce que je peux t'offrir ne pourra exprimer l'amour et la reconnaissance, je vous porte.*

*J'avoue vraiment que vous êtes pour moi la lumière qui me guide vers le chemin de ma réussite. C'est à vous que je dois mon succès.*

*En témoignage. Je vous offre ce modeste travail pour vous remercier de vos sacrifices consentis et pour l'affection dont vous m'avez toujours témoignée.*

## *Mon père*

*L'épaule solide, l'œil attentif compréhensif et la plus digne de mon estime et de mon respect  
merci pour chaque sourire, chaque conseil et chaque moment partagé aucune dédicace ne  
saurait exprimer mes sentiments, que dieu vous préserve et vous procure santé et longue vie.*

## *À mes chers frères*

*Mes complices de toujours, je vous envoie tout mon amour et ma gratitude nos liens sont  
plus forts que les mots ne peuvent l'exprimer. Vous êtes mes piliers, et je vous aime plus que  
tout au monde.*

## *À ma sœur bien-aimée*

*Tu es la lumière qui éclaire mes journées sombres et la source de mes plus beaux souvenirs.  
Avec gratitude et amour, je te dédie ces mots pour te dédie combien ta présence est précieuse  
pour moi.*

*A mes meilleurs amis*

*Nahla, Hadil, Achwak, Wissam, Abir, Lina, Ahlem, Amira, Ikram, Amel, chaima, Farah  
Amal, Noussaiba*

*Chaque moment passé avec vous est un trésor. Je vous suis reconnaissance votre amitié  
inestimable.*

*A vous cher lecteur.*

*A tous ceux qui me connaissent.*

*J'espère qu'ils trouvent dans ce travail l'expression de ma gratitude aimablement....*



*Roumaissa*

Remerciements

Dédicace

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale .....1

## **Chapitre I : Etude Bibliographique**

I.1	Introduction.....	4
I.2	Généralités sur la pollution.....	4
I.2.1	Définition.....	4
I.2.2	Origine de la pollution.....	4
I.3	Les types de pollution.....	5
I.3.1	Pollution de l'eau .....	5
I.3.2	pollution de l'air .....	5
I.3.3	Pollution de sol .....	6
I.4	Les argiles.....	6
I.4.1	Définition .....	6
I.4.2	Structure des argiles .....	7
I.4.3	Classification.....	8
I.4.3.1	Les minéraux à 7Å de type 1/1.....	8
I.4.3.2	Les minéraux à 10Å de type 2/1.....	8
I.4.3.3	Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1 .....	9
I.4.4	Propriétés des argiles.....	9
I.4.5	Application d'argile.....	9
I.5	Vermiculite .....	10
I.5.1	La structure cristalline .....	10

I.5.2	La morphologie .....	11
I.5.3	La composition chimique .....	11
I.5.4	Les propriétés de la vermiculite .....	12
I.5.5	Applications .....	13
I.6	L'adsorption .....	13
I.6.1	Définition et description générale de l'adsorption .....	13
I.6.2	Type d'adsorption.....	13
I.6.2.1	Adsorption chimique (ou chimisorption) .....	13
I.6.2.2	Adsorption physique (ou physisorption) .....	14
I.6.3	Description du mécanisme d'adsorption.....	14
I.6.4	Facteurs influents l'adsorption .....	15
I.6.5	Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption.....	16
I.6.5.1	Modèle de Langmuir .....	16
I.6.5.2	Modèle de Freundlich.....	17
I.7	Les procédés d'oxydation avancée.....	18
I.7.1	Définition .....	18
I.7.2	Principe.....	18
I.7.3	Classification des processus d'oxydation directe .....	18
I.8	La photocatalyse.....	20
I.8.1	Définition .....	20
I.8.2	Principe de la photocatalyse .....	20
I.8.3	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse .....	21
I.8.4	Applications de photocatalyse.....	22
I.9	Les semi-conducteurs et la photocatalyse .....	22
I.9.1	Le dioxyde de titane .....	23
I.9.2	Les trois structures .....	23
I.9.3	Aspect cinétique .....	<b>Erreur ! Signet non défini.</b>

I.9.4	Les applications de dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	25
I.10	Les colorants .....	26
I.10.1	Généralités.....	26
I.10.2	Classification des colorants .....	26
I.10.3	Toxicité des colorants et impactes environnemental.....	27
I.10.4	Applications des colorants .....	27
I.11	Blue de méthylène.....	27
I.11.1	Utilisation.....	28
I.11.2	Toxicité du bleu de méthylène.....	28
I.12	Crystal violet .....	29
I.12.1	Utilisation du Cristal Violet.....	29
I.12.2	Toxicité du Cristal Violet.....	29
I.13	Conclusion.....	30

## **Chapitre II : Partie expérimentale**

II.1	Introduction .....	38
II.2.	Réactifs et matériels chimiques utilisés .....	38
II.2.1	Réactifs utilisés.....	38
II.2.1.1	Bleu de méthylène.....	38
II.2.1.2	Cristal violet.....	38
II.2.1.3	dioxyde de titane .....	39
II.2.1.4	Vermiculite .....	39
II.2.2	Matériels utilisés.....	40
II.3	Méthodes de préparation <b>TiO<sub>2</sub>/V<sub>m</sub></b> et techniques expérimentale .....	40
II.3.1	Méthode d'imprégnation .....	40
II.3.2	Processus naturel .....	41
II.3.3	Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450) nm .....	41
II.4	Traitement de la vermiculite.....	41

II.5	Préparation de la composite $\text{TiO}_2/\text{Vm}$ .....	43
II.6	Techniques de caractérisation.....	44
II.6.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	44
II.7	Conclusion.....	45

## Chapitre III : Discussions et résultats

III.1	Introduction .....	47
III.2	Caractérisation du matériau synthétisé.....	47
III.2.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	47
III.3	Propriétés spectrales du Bleu méthylène et du Cristal violet.....	50
III.3.1	Détermination la longueur d'onde d'absorption maximale.....	50
III.3.2	Courbe d'étalonnage.....	51
III.4	Effet du temps de contact de l'adsorption de BM sur $\text{Vm}/\text{TiO}_2(\text{x}\%)$ .....	52
III.5	Isotherme d'adsorption :.....	53
III.6	Adsorption et photocatalyse du bleu de méthylène en solution aqueuse et en présence de $(\text{TiO}_2/\text{Vm})$ .....	56
III.6.1	Evolution cinétique de l'adsorption et la photo-dégradation de BM.....	56
III.7	Etude de sélectivité du $\text{Vm}/\text{TiO}_2(25\%)$ sur les colorants BM + CV.....	59
III.8	Conclusion.....	61
	Conclusion générale .....	62

Résumé

**BM** : Bleu de méthylène

**CV** : Cristal violet

**V<sub>m</sub>** : Vermiculite

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

**TiO<sub>2</sub>** : Oxyde de titane

**TiO<sub>2</sub>/V<sub>m</sub>** : TiO<sub>2</sub>/Vermiculite

**POA<sub>s</sub>** : Procédés d'oxydation avancées

**pH** : Potentiel hydrogène

**B.V** : Bande de valence

**B.C** : Bande de conduction

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

**Gap** : l'énergie du gap

**λ** : Longueur d'onde

**UV** : Ultraviolet

**DRX** : Diffraction des rayons X

N°	Figure	Page
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>		
Figure I.1	Pollution de l'eau	5
Figure I.2	Pollution de l'aire	6
Figure I.3	Pollution de sol	6
Figure I.4	Représentation de la couche tétraédrique	7
Figure I.5	Représentation de la couche octaédrique	8
Figure I.6	Structure des minéraux argileux	9
Figure I.7	La vermiculite	10
Figure I.8	Structure cristalline de la vermiculite	11
Figure I.9	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	11
Figure I.10	Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant	14
Figure I.11	Vue d'ensemble des procédés d'oxydation courants	19
Figure I.12	Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène	21
Figure I.13	Structure schématique de la brookite	23
Figure I.14	Structure schématique de l'anatase	24
Figure I.15	Structure schématique de la rutil	25
Figure I.16	Les colorants	27
Figure I.17	La structure moléculaire de colorant de bleu de méthylène	28
Figure I.18	Schéma présenter cristal violet	29

<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>		
Figure II.2	Vermiculite naturel	40
Figure II.3	Les étapes de préparation de vermiculite oxydée ( $V_m$ )	42
Figure II.4	Les étapes de préparation $TiO_2/V_m$	43
Figure II.5	Schéma d'analyse DRX	44
Figure II.6	Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l	45
<b>Chapitre III : Résultats et discussions</b>		
Figure III.1	Spectre de diffraction de la vermiculite ( $V_m$ )	48
Figure III.2	Le spectre de diffraction de $TiO_2$	49
Figure III.3	Le spectre de diffraction de la vermiculite oxydée ( $V_{ox}$ )	49
Figure III.4	Spectre de diffraction de $TiO_2/V_m$	50
Figure III.5	Spectre d'absorption UV-visible de bleu de méthylène à une concentration égale à 8 ppm, pH libre et température ambiante	51
Figure III.6	Spectre d'absorption UV-visible de Cristal Violet à une concentration égale à 8 ppm, pH libre et température ambiante	52
Figure III.7	Courbe d'étalonnage de bleu méthylène	53
Figure III.8	Courbe d'étalonnage de cristal violet	53
Figure III.9	Effet du temps de contact de l'adsorption de BM sur $V_m/TiO_2(x\%)$	54
Figure III.10	Isotherme d'adsorption du colorant BM sur $V_m/TiO_2(25\%)$	55

Figure III.11	Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination du colorant BM par $V_m/TiO_2(25\%)$	55
Figure III.12	Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination du colorant BM par $V_m/TiO_2 (25\%)$	56
Figure III.13	Cinétiques d'adsorption et de photocatalyse du BM en présence  $V_m/TiO_2[BM] = 8 \text{ ppm}$ , $V_{sol} = 200 \text{ mL}$ , $m_{solide} = 0,1 \text{ g}$	57
Figure III.14	Taux d'élimination de BM par adsorption et photodégradation en présence de $V_m/TiO_2(x\%)$ ,	58
Figure III.15	Evolution UV-Vis de l'adsorption et la photo-dégradation de BM en présence de <b><math>V_m/TiO_2(25\%)</math></b> $[BM] = 8 \text{ ppm}$ , $V_{sol} = 200 \text{ mL}$ , $m_{TiO_2/V_m} = 0,1 \text{ g}$	59
Figure III.16	Evolution UV-Vis de l'adsorption et la photo-dégradation du mélange BM-CV en présence de <b><math>V_m/TiO_2(25\%)</math></b> . $[BM] = 8 \text{ ppm}$ , $[CV] = 8\text{ppm}$ , $V_{sol} = 200 \text{ mL}$ , $m_{TiO_2/V_m} = 0,1 \text{ g}$	60

N°	Tableau	Page
<b>Chapitre I : Etude bibliographique</b>		
Tableau I.1	Les pourcentages de la composition de la vermiculite.	12
Tableau I.2	Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.	21
Tableau I.3	Différents photo catalyseurs et leurs énergies de gaps optiques.	23
Tableau I.4	Classification standard des colorants.	27
<b>Chapitre II : Partie expérimentale</b>		
TableauII.1	Propriétés physico-chimiques du BM	38
Tableau II.2	Propriétés physico-chimiques du CV	39
Tableau II.3	Appareillages utilisés dans notre travail	40
<b>Chapitre III : Discussion et résultats</b>		
Tableau III.1	Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BM sur $V_m/TiO_2(25\%)$ selon les modèles de Langmuir et Freundlich	56

# **Introduction générale**

Au cours des dernières, la dégradation chimique des produits toxiques présents dans les eaux usées est devenue un enjeu majeur dans la lutte contre la pollution. La dégradation photocatalytique des polluants dans l'eau, en tant que méthode économiquement réalisable et respects de l'environnement, a récemment attiré beaucoup d'attention. Les photocatalyseurs les plus couramment utilisés sont les matériaux semi-conducteurs[1].

Cependant, l'inefficacité des méthodes conventionnelles à éliminer certains polluants tels que les colorants a conduit au développement de procédés d'oxydation avancée (POA<sub>s</sub>)[2]. Ces procédés produisent des radicaux hydroxyde très réactifs capables de détruire des polluants organiques persistants[3].

Un procédé prometteur pour le traitement des eaux contaminées est la photocatalyse hétérogène basée sur des semi-conducteurs. Le dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>) est le photocatalyseur le plus étudié et utilisé, car il possède des propriétés appropriées : stabilité, disponibilité et compatibilité avec les technologies modernes[4]. Le développement de nouveaux matériaux et de nouvelles applications du TiO<sub>2</sub> peut améliorer la qualité de vie dans des domaines tels que la production d'énergie et la protection de l'environnement[5].

Les minéraux argileuse, composants majeurs des sols, sédiments et particules en suspension dans l'eau, présentent des propriétés physico-chimiques qui influencent fortement le type de pollution et les conditions environnementales. En raison de leur prix et disponibilité, la modification de leur propriété a été explorée pour diverses applications technologiques[6].

L'incorporation d'oxydes métalliques tels que le TiO<sub>2</sub> dans l'argile, pour produire des argiles semi-conductrices, est apparue comme une approche prometteuse. Les avantages incluent le contrôle de la taille et de la distribution des nanoparticules, la réduction de leur agglomération, et l'amélioration de la récupération du catalyseur. Ces argiles offrent également une grande surface spécifique pour l'adsorption des polluants, améliorant ainsi l'efficacité de la dégradation photocatalytique. L'adsorption joue un rôle crucial en concentration les polluants à proximité du photocatalyseur, augmentant ainsi la probabilité de leur dégradation sous l'effet de la lumière.[7]

Dans ce contexte, notre intérêt porte l'élimination des colorants par deux processus en premier lieu élimination par adsorption puis vient en deuxième lieu photocatalyse hétérogène. Pour réaliser cette étude nous avons choisi deux colorants très utilisées : bleu de méthylène. Le bleu méthylène ou le Cristal Violet est mis en contact avec le TiO<sub>2</sub> immobilisé sur la vermiculite,

permettant une meilleure efficacité de dégradation grâce à l'adsorption sur la surface du composite.

Ce mémoire est divisé en trois chapitre :

Dans le premier chapitre englobe toute les connaissances sur la pollution, les argiles, en particulier la vermiculite, l'adsorption et la photocatalyse hétérogène et finalement les composants du composite synthétisé.

Le deuxième chapitre décrit les différentes étapes de la synthèse des composites et les techniques de caractérisation utilisées, notamment la diffraction des rayons X et techniques et méthodes expérimentales, voire les processus d'adsorption et de photodégradation.

Le troisième chapitre est destiné à la discussion des résultats obtenus. Enfin, nous terminons par une conclusion.

# **Références bibliographiques**

- [1]: Jin, L.; Dai, B. Preparation and Properties of ZnO/Vermiculite Composite Particles. *Adv. Mater. Res.* 2012, 455–456, 265–270. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.455456.265>, (n.d.).
- [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>, (n.d.).
- [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/s11356017-1171-z>, (n.d.).
- [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>, (n.d.).
- [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>, (n.d.).
- [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>, (n.d.).
- [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/s11356019-07193-5>, (n.d.).

**Chapitre I :**  
**Etude bibliographique**

## I.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous aborderons deux parties de manière générale. La première partie traitera tout d'abord la pollution, ses origines et ses différents types. Puis, nous explorerons notamment les argiles, la vermiculite, leurs propriétés et applications. Dans la deuxième partie, nous définirons les procédés d'oxydation avancée (POAs), et nous aborderons l'adsorption naturelle, et la photocatalyse hétérogène, en mettant en lumière l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), ses structures et domaines d'applications. En conclusion de cette section, nous examinerons également les colorants.

## I.2 Généralités sur la pollution

### I.2.1 Définition

La pollution est toute substance physique, chimique ou biologique rejetée par l'homme, qui dégrade la nature[1].

### I.2.2 Origine de la pollution

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

#### • Pollution domestique

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.).

#### • Pollution urbaine

Ce sont les eaux usées des habitations et des commerces entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par de petites entreprises.

#### • Pollution agricole

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

#### • Pollution industrielle

Les rejets liquides industriels véhiculent une importante pollution organique et toxique. Il s'agit de différents déchets provenant des industries diverses qui sont principalement

installées au niveau du rivage à la fois pour se débarrasser des déchets directement et pour faire refroidir leurs machines (industrie alimentaire, industrie agricole, tannerie et textile, papeterie, industrie physique, industrie chimique, industrie pétrochimie).

### I.3 Les types de pollution

#### I.3.1 Pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique ou biologique de l'eau suite entre autres, au rejet de substances soluble ou insolubles, provoqué par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la faune et la flore aquatiques, elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu naturel et peut entraîner des perturbations sur l'environnement et la santé humaine[3].

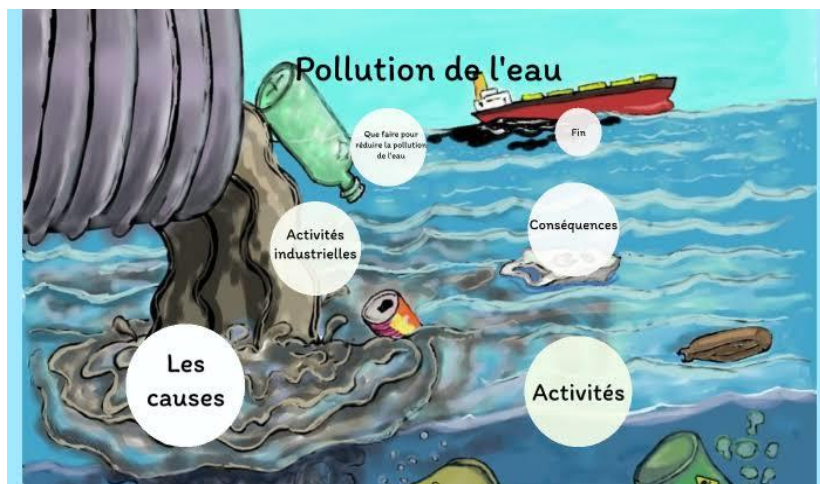


Figure I.1 : Pollution de l'eau

#### I.3.2 pollution de l'air

Peut être définie comme la présence ou l'introduction dans l'atmosphère de substances nocives, telles que les gaz d'échappement des véhicules, les émissions industrielles et les particules provenant de diverses sources, qui altèrent la qualité de l'air et peuvent avoir des effets néfastes sur la santé humaine et l'environnement[4].



**Figure I.2 :** Pollution de l'air

### I.3.3 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  $\mu\text{g L}^{-1}$  [5].

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,**



**Figure I.3 :** Pollution de sol

## I.4 Les argiles

### I.4.1 Définition

Le terme "argile" revêt différentes significations selon le contexte. Il désigne un ensemble d'espèces minérales, une famille de roches, une catégorie de sols ou encore une classe granulométrique.

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés, principalement des silicates d'aluminium, parfois des silicates de magnésium, avec une structure feuilletée qui les classe dans la famille des phyllosilicates. En fonction du type de minéral argileux, les particules les

plus fines peuvent être composées d'un seul feuillet ou d'un assemblage de quelques feuillets, caractérisées par leur très petite taille, généralement de 1 à 5  $\mu\text{m}$ . Ces dimensions sont distinctives des particules argileuses et ne se retrouvent pas dans d'autres minéraux[6].

Ces dernières années, de nombreux laboratoires à travers le monde se sont intéressés à l'étude des argiles en raison de leur abondance dans la nature, de l'importance de leurs surfaces développées, de la présence de charges électriques sur ces surfaces et surtout de la capacité d'échange des cations interfoliaires. Ces cations, également appelés cations compensateurs, sont les principaux éléments responsables des propriétés d'hydratation, de gonflement, de plasticité et de thixotropie des argiles, leur conférant ainsi des propriétés hydrophiles distinctives[7].

### I.4.2 Structure des argiles

Les argiles sont formées par l'empilement des feuillets élémentaires constitués par deux types de plans. Il s'agit du plan de tétraèdres et du plan d'octaèdres. Le plan de tétraèdres, noté Te, est composé de tétraèdres d'atomes d'oxygène autour de chaque atome de silicium (Figure 1.4). Un tétraèdre est lié à un autre par le biais d'une liaison hautement covalente grâce au partage d'atomes d'oxygène, le cation tétraédrique généralement  $\text{Si}^{4+}$ , peut être substitué par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ [8,9].

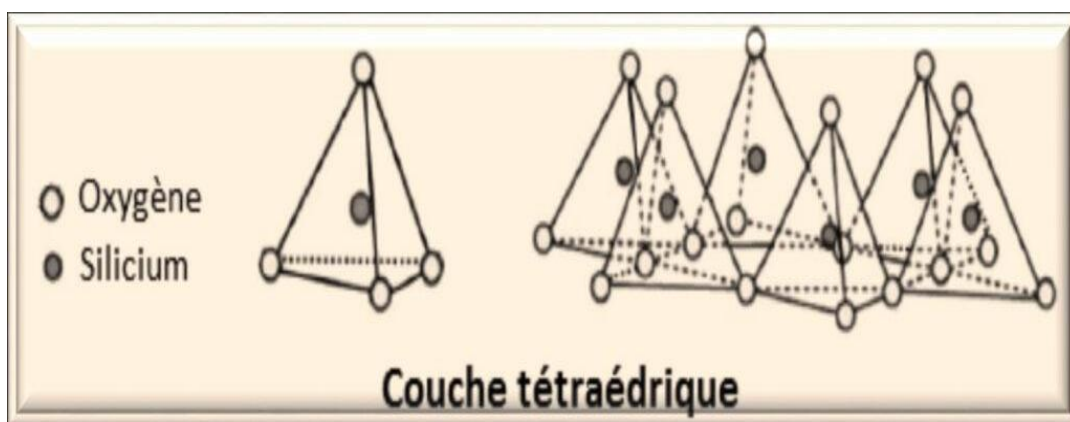
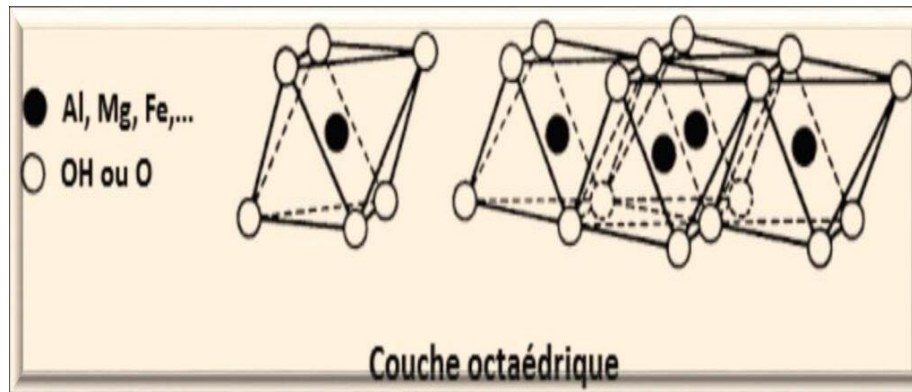


Figure I.4 : Représentation de la couche tétraédrique[10]

Le plan d'octaèdres, noté Oc, est formé par des atomes d'oxygènes et des groupements hydroxyles autour de chaque atome d'aluminium (Figure I.5), les cations octaédriques sont généralement  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ [9,11].



**Figure I.5 :** Représentation de la couche octaédrique[10].

La structure du feuillet est composée d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, séparés par des espaces interfoliaires qui peuvent être vide ou occupé par divers cations, l'ensemble feuillet-espace interfoliaire est appelé "unité structurale"[12–14].

### I.4.3 Classification

On trouve dans la littérature des modèles différents pour la classification des phyllosilicates, la première classification adoptée en 1966 par le comité de nomenclature de l'Association Internationale Pour L'Etude des Argiles[12,15,16] (AIPEA) s'appuie sur les grandes données structurales. La deuxième établie par Mering et Pedro (1969) prend en compte la localisation des substitutions, leur distribution et le type de cations compensateurs, on distingue 3 grandes familles [12,17,18].

#### I.4.3.1 Les minéraux à 7Å de type 1/1

Ils sont constitués de feuillets comprenant une couche tétraédrique, accolée à une couche octaédrique, Son épaisseur est d'environ 7 Å, l'exemple le plus cité est la kaolinite.

#### I.4.3.2 Les minéraux à 10Å de type 2/1

Cette structure comporte trois couches : deux tétraédriques encadrant une couche octaédrique, elle est variable en fonction du contenu de la couche interfoliaire de 9Å à 15Å, elle est de :

- ✚ 9 Å si l'espace est vide (groupe à pyrophyllites-talcs) ;
- ✚ 10 Å si les cations interfoliaires sont anhydres (cas de  $K^+$  pour le groupe des micas et micas durs) ;
- ✚ 12,5 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés d'une couche d'eau (cas de  $Na^+$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites) ;
- ✚ 15 Å si les cations échangeables interfoliaires sont entourés de deux couches d'eau (cas de  $Ca^{2+}$  pour le groupe des smectites et celui des vermiculites).

**I.4.3.3 Le groupe de minéraux à 14Å de type 2/1/1**

Cette famille est caractérisée par un feuillet à quatre couches (Te, Oc, Te, Oc) constitué en plus des trois couches de la série 2/1, par une couche octaédrique qui s’insère dans l’espace interfoliaire ; les chlorites, par exemple appartiennent à cette famille.

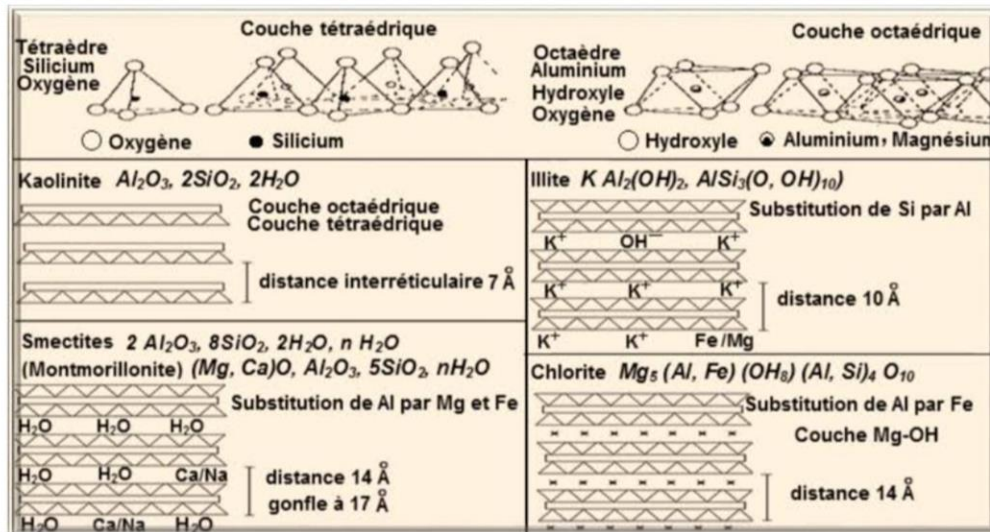


Figure 1.6 : Structure des minéraux argileux.

**I.4.4 Propriétés des argiles**

Les propriétés physico-chimiques de l'argile suggèrent que le type de polluant et les conditions environnementales sont des facteurs déterminants dans le processus d'adsorption. En raison du coût et de la disponibilité des minéraux argileux, des efforts ont été déployés pour modifier leurs propriétés, avec attention particulière portée à leur adaptation pour diverses applications technologiques[19].

Les réseaux cristallins sont sensibles aux conditions physico-chimiques environnantes, avec une sensibilité particulièrement élevée pour ceux des argiles, en raison de leur petite taille qui entraîne un rapport surface-volume élevé, ainsi que de leur structure feuilletée qui favorise les échanges d’ions avec leur environnement à travers les espaces interfoliaires[20].

**I.4.5 Application d’argile**

Les minéraux argileux trouvent des applications dans divers secteurs de transformation tels que l'ingénierie, l'exploration, la récupération et le raffinage du pétrole, en raison de leur composition et de leurs caractéristiques structurales. Les propriétés telles que la taille des particules, la chimie de surface et d'autres aspects physiques et chimiques spécifiques à chaque application sont essentielles. Les applications les plus importantes de chaque catégorie (kaolins, vermiculites, smectites, palygorskite, et autres) sont généralement décrites, avec des détails plus

spécifiques nécessitant des communications spécifiques. Dans ce travail, nous nous concentrons sur l'utilisation de l'argile de type vermiculite, un type de micas, connue sous le nom de silicate d'aluminium hydraté et de magnésium[21].

## I.5 Vermiculite

La vermiculite est un minéral hydraté de silicate de magnésium, d'aluminium et de fer, de couleur jaune, avec un taux de remplissage de 2,3 à 2,8 g/cm<sup>3</sup> et une dureté entre 1,5 et 2,5. Lorsqu'elle est chauffée rapidement, elle se décompose en feuilles, ressemblant à de petits vers. Le terme "vermiculite" vient du latin "vermiculaire" et désigne un minéral du groupe Mica, ayant des propriétés de dilatation thermique similaires aux micas. La vermiculite est formée dans des environnements variés tels que le sol et les roches contenant des minéraux comme la phlogopite et la biotite. Elle est utilisée dans divers domaines, notamment pour remplacer des ions dans des réactions chimiques, éliminer des gaz, et elle est présente dans la nature sous différentes formes métamorphiques [22–24].



**Figure I.7 :** La vermiculite

### I.5.1 La structure cristalline

La structure cristalline de la vermiculite se compose d'une structure octaédrique formée d'ions Mg et Fe, avec une couche coordonnée entre deux couches tétraédriques composées de SiO<sub>4</sub>. Ces couches forment des couches [25].

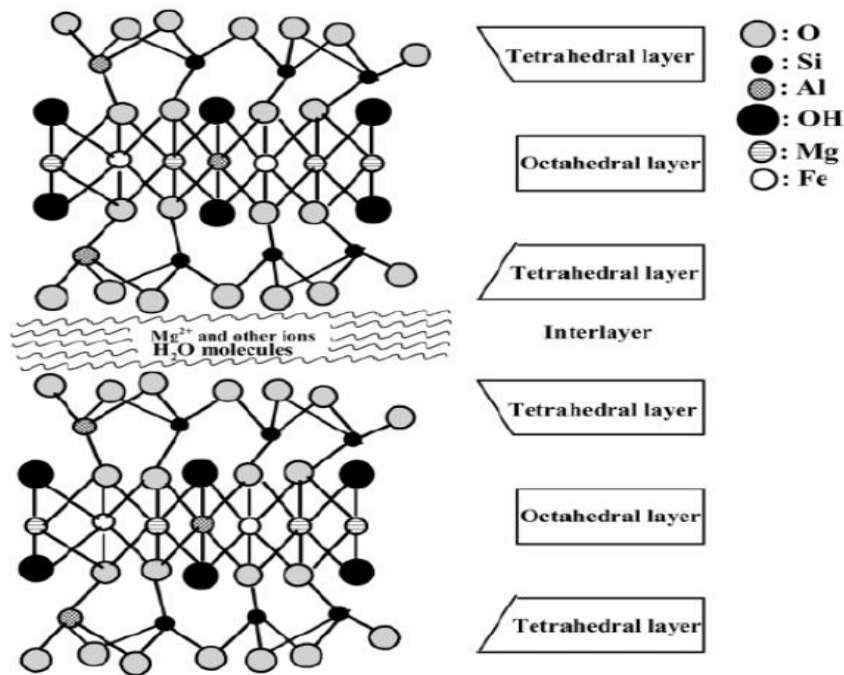


Figure I.8 : Structure cristalline de la vermiculite

### I.5.2 La morphologie

La morphologie et la structure spéciales du VMT offrent un potentiel varié d'applications au-delà de l'amélioration des mécaniques, telles que les supports de catalyseurs et les matériaux absorbants pour l'environnement[26].

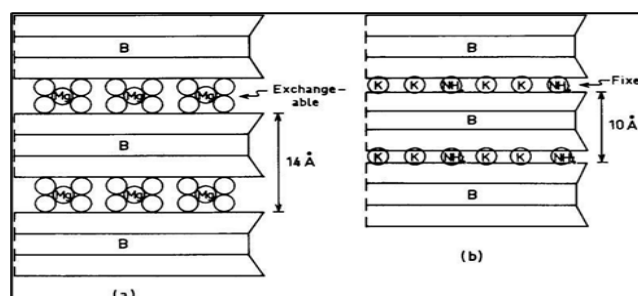


Figure I.12 : Schéma de la structure de la vermiculite : (a) Réseau expansé de la vermiculite avec des ions  $Mg^{2+}$  (hydratés) en position intercalaire, (b) Réseau de vermiculite effondré après saturation en  $K^+$  ou  $NH_4^+$ , couche B-brucite

### 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  $x=1$  avec  $x$  variant de 1 à 1,4 et  $y$  d'environ 8. Les cations  $Mg^{2+}$  et  $Ca^{2+}$  sont très facilement échangeables[27].

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

**Tableau I.1** : Les pourcentages de la composition de la vermiculite[19].

#### I.5.4 Les propriétés de la vermiculite

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<sup>4+</sup> et Al<sup>3+</sup>, par des cations de valence inférieure, tels que Al<sup>3+</sup> au lieu de Si<sup>4+</sup> et Mg<sup>2+</sup> au lieu de Al<sup>3+</sup>. 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[28] .

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[19].

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 [29].

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 [19].

L'application des vermiculites est très courante en tant que charges organiques dans les matrices polymères[30]. Nanocomposites à base de biopolymères [31] Catalyseurs [32], supports de matériaux ayant des propriétés de photodégradation[33], et céramiques[34].

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[35] , d'huiles[36], Et de pesticides[37].

## **I.6 L'adsorption**

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, tel que les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, les applications environnementales et pharmaceutiques.

### **I.6.1 Définition et description générale de l'adsorption**

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant [38].

### **I.6.2 Type d'adsorption**

Selon les types et la nature des interactions adsorbat-adsorbant ou les forces qui maintiennent les adsorbats sur la surface solide, on distingue deux types d'adsorption : la Physisorption et la chimisorption.

#### **I.6.2.1 Adsorption chimique (ou chimisorption)**

Le met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbât et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Seules sont concernées par ce type d'adsorption, les molécules directement liées au solide[39]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée, est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol[40,41]. La distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.

### I.6.2.2 Adsorption physique (ou physisorption)

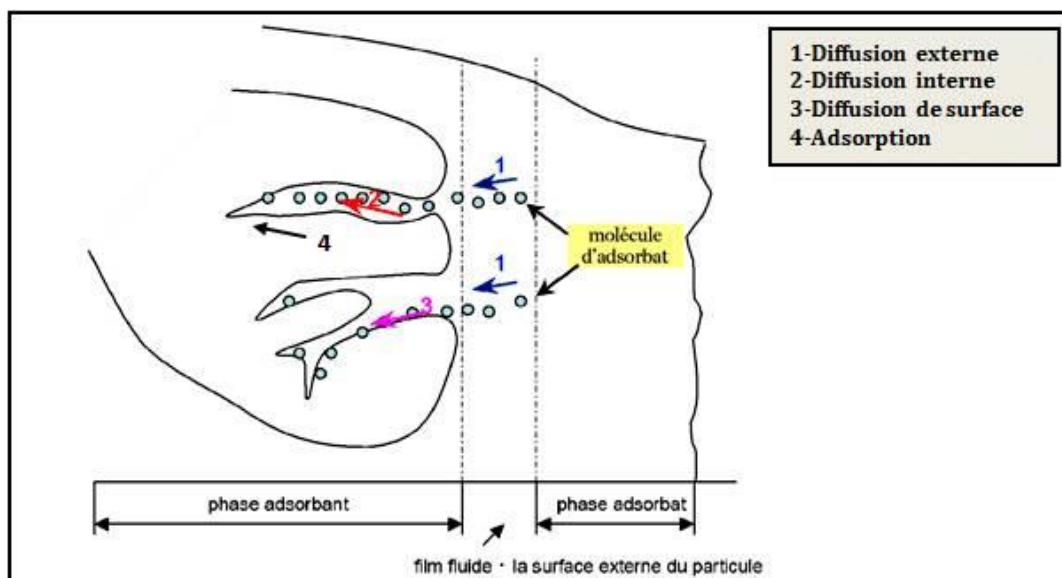
Contrairement à la chimisorption, l'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 Kcal/mole [40,41]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbât) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals[42,43]. La physisorption est rapide, réversible et n'entraînant pas de modification des molécules adsorbées.

La distinction entre les deux types d'adsorption n'est pas toujours facile. En effet, les énergies mises en jeu dans les physisorptions fortes rejoignent celles qui interviennent dans les chimisorptions faibles.

### I.6.3 Description du mécanisme d'adsorption

La cinétique d'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant optimale dans un procédé d'adsorption. Elle permet de mettre en évidence les interactions physicochimiques entre le soluté et l'adsorbant, d'obtenir la vitesse initiale d'adsorption, le calcul du coefficient de transfert de matière et le coefficient de diffusion [44].

La figure (I.10) représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.



**Figure I.10 :** Mécanisme de diffusion de l'adsorbât vers l'adsorbant[45].

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de matière a lieu de la phase fluide vers les sites actifs de phase fluide vers les sites actifs de l'adsorbant figure (I.10), fait intervenir les étapes suivantes [45] :

\* 1<sup>ère</sup> étape (Diffusion externe) : l'adsorbat diffuse à travers la couche limite située autour des particules de l'adsorbant.

\* 2<sup>ème</sup> étape diffusion interne (dans les pores) : c'est le transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs.

\* 3<sup>ème</sup> étape diffusion de surface : c'est la fixation de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant.

#### I.6.4 Facteurs influents l'adsorption

Quand un solide est mis en contact avec une solution, chaque constituant de cette dernière (le solvant et le soluté) manifeste une tendance à l'adsorption à la surface du solide. Il y'a donc une compétition en surface entre deux adsorptions qui sont concurrentielles. Le cas le plus intéressant est celui où l'adsorption du soluté est plus importante que celle du solvant. Donc la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont [46,47]:

##### ✓ La température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

##### ✓ La nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance augmente avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui accroît la surface spécifique et les pores disponibles. Cependant, si les pores sont plus petits que les molécules à adsorber, l'adsorption ne produit pas, même en présence d'une forte affinité[46,47].

##### ✓ La nature de l'adsorbat

Les solides polaires adsorbent préférentiellement des substances polaires et les non polaires, l'affinité augmentant avec la masse moléculaire de l'adsorbat et la longueur de la chaîne dans une série homologue[48].

##### ✓ Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide[48].

### ✓ Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant [48].

### I.6.5 Modélisation des isothermes d'équilibres d'adsorption

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes d'adsorption ont été développés. Les modèles dont l'utilisation est la plus répandue sont ceux de Langmuir qui reposent sur des hypothèses rarement satisfaisantes notamment en ce qui concerne l'homogénéité de la surface. L'isotherme de Freundlich est assez proche de celle de Langmuir à des concentrations moyennes. Les deux modèles Langmuir et Freundlich sont convenablement appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre l'isotherme de BRUNAUER, EMMET et TELLER (B.E.T) est mieux adaptée à l'adsorption en multicouches.

#### I.6.5.1 Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isotherme de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses [49] .

- Les sites d'adsorption a la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche entre les molécules adsorbées

Dans ces conditions, les isothermes peuvent être modélisées par l'équation (I.1) :

$$q_e = \frac{q_m K_L c_e}{(1 + K_L c_e)}$$

Où

$q_m$  : La capacité maximale d'adsorption dépendant des conditions expérimentales ( $mg.g^{-1}$ ).

$K_L$ : la constante d'adsorption de Langmuir.

$C_e$ : concentration de l'adsorbat en phase liquide à l'équilibre ( $mg.L^{-1}$ ).

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre ( $mg.g^{-1}$ ), donnée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Avec :

$C_0$  est la concentration initiale de l'adsorbat ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$V$  : volume du batch, exprimé en L.

$m$  : masse du solide introduit en solution, exprimé en g.

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ( $1/q_m$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $1/K_L q_m$ ).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{K_L q_m}$$

### I.6.5.2 Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation (I.2)[49].

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{I.2})$$

Où

$q_e$ : la quantité ( $\text{mg}$ ) du soluté adsorbé par gramme ( $\text{g}$ ) de solide.

$C_e$  : la concentration du soluté à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ ).

$n$  et  $K_f$  : des constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

$K_f$  et  $n$  sont des constantes expérimentales qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température, elles sont obtenues graphiquement en traçant  $\log(q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  équation (I.3).

$$\text{Log } q_e = 1/n \text{ log } C_e + \text{log } K_f \quad (\text{I.3})$$

La constante «  $n$  » est généralement inférieure à 1, l'adsorption est d'autant plus forte quand «  $n$  » est faible.

## I.7 Les procédés d'oxydation avancée

### I.7.1 Définition

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des méthodes de traitement chimique, qui désignent des technologies propres basées sur la génération d'espèces oxygénées extrêmement réactives telles que les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et le superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) pour oxyder les contaminants organiques en produits minéralisés tels que le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{O}$ ...etc [50,51].

### I.7.2 Principe

Le principe des processus d'oxydation avancée repose sur la génération d'espèces oxydantes hautement réactives, telles que les radicaux oxygénés (ROS), parmi lesquels on trouve le radical hydroxyle ( $^\bullet\text{OH}$ ), le radical ion superoxyde ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) et le radical hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^\bullet$ ), pour détruire les composés organiques qui ne peuvent pas être oxydés par les oxydants conventionnels, tels que l'ozone, l'oxygène et le chlore. Les radicaux hydroxyles sont les espèces oxydantes les plus réactives et non sélectives. Ce sont des électrophiles et leur potentiel d'oxydation varie entre 2,8 V (pH=0) et 1,95 V (pH=14) par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE), ce qui les rend plus rapides que les autres oxydants. Les radicaux hydroxyles réagissent avec les contaminants organiques par transfert d'électrons, abstraction d'hydrogène et combinaison de radicaux, et initient une série de réactions d'oxydation jusqu'à ce qu'ils soient complètement minéralisés en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et ions inorganiques[52,53]. Le mécanisme d'oxydation avancée peut être résumé en trois étapes[54] :

-La première étape consiste à générer des oxydants forts tels que les radicaux hydroxyles  $^\bullet\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{O}_2^{\bullet-}$ ...etc.

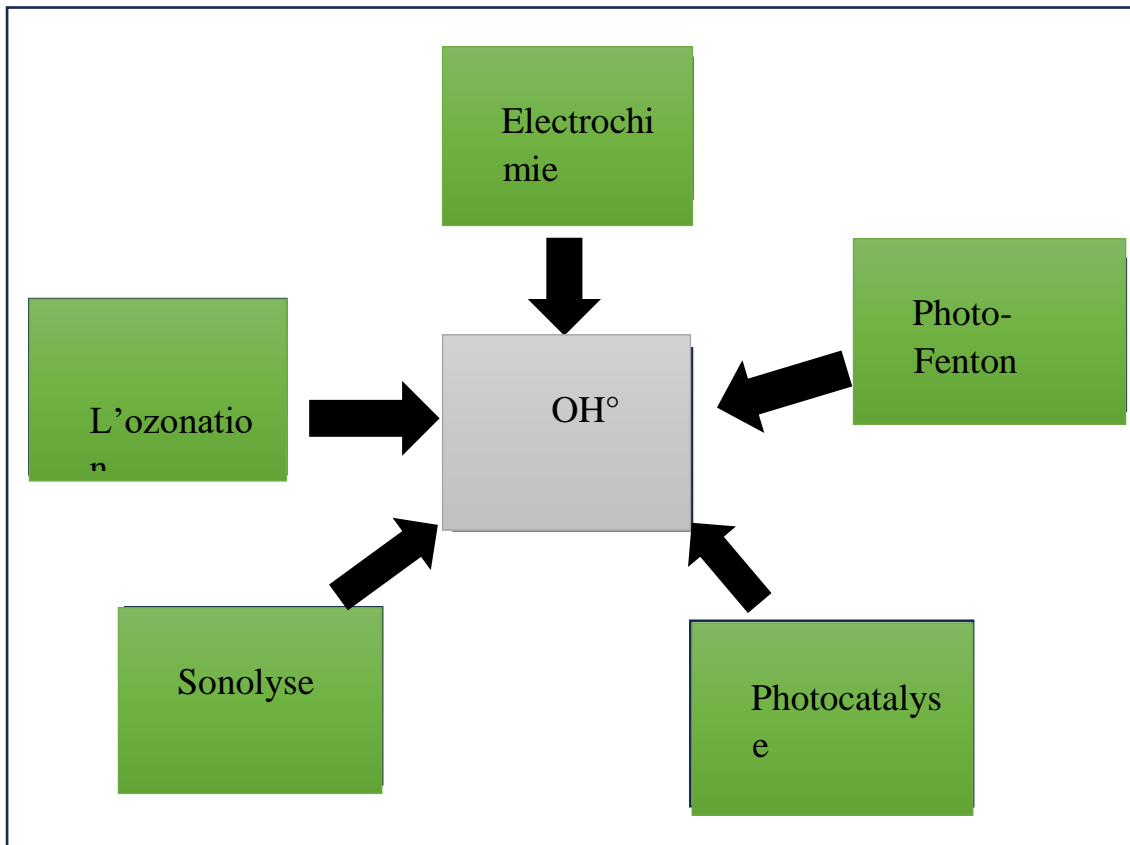
-Dans la deuxième étape, ces oxydants réagissent avec les contaminants organiques présents dans les eaux usées en les convertissant en composés biodégradables.

-Enfin, l'oxydation de ces intermédiaires biodégradables conduit à une minéralisation complète dans l'eau, produisant du dioxyde de carbone, de l'eau et des sels inorganiques

### I.7.3 Classification des processus d'oxydation directe

Les POAs, ou procédés d'oxydation avancée, peuvent être classés en fonction de leur phase réactive (homogène ou hétérogène) ou des modes de génération de radicaux hydroxyles (chimique, électrochimique, sonochimique et photochimique).

La classification conventionnelle des POAs se base sur la source utilisée pour générer ces radicaux. Les méthodes les plus courantes sont l'ozonation, les procédés de Fenton l'oxydation électrochimique (OE), la sonolyse et la photocatalyse.



**Figure I.11** : Vue d'ensemble des procédés d'oxydation courants

## I.8 La photocatalyse

### I.8.1 Définition

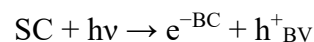
La photocatalyse hétérogène est apparue à la fin du 20<sup>ème</sup> siècle comme nouveau « Procédé d'Oxydation Avancé » (POAs). Actuellement, plus de 1000 articles par an sont publiés concernant cette nouvelle science[55,56].

Donc, L'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) définit la catalyse comme un procédé qui augmente la vitesse d'une réaction sans que son enthalpie libre soit modifiée. Toute réaction catalytique nécessite l'emploi d'un catalyseur, substance à l'origine du processus catalytique qui apparaît à la fois comme réactif et produit de la réaction, c'est-à-dire qu'il est restauré en fin de processus, et donc n'apparaît pas dans le bilan global de la réaction. En effet, le catalyseur intervient dans une (ou plusieurs) étapes de la réaction, expliquant son influence sur la vitesse de la réaction, et est ensuite régénéré dans une étape suivante.

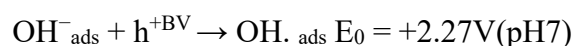
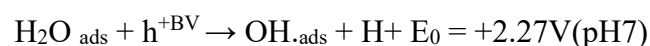
De ce fait, le catalyseur est utilisé en quantité beaucoup plus faible que les autres réactifs. De plus, le catalyseur n'influe pas sur la composition de l'équilibre thermodynamique en fin de réaction [57].

### I.8.2 Principe de la photocatalyse

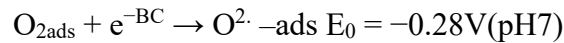
La photocatalyse hétérogène est basée sur le principe de génération d'une paire électron-trou lors de l'absorption d'un photon par un semi-conducteur. Lors de l'absorption d'un photon d'énergie suffisamment élevée, un électron est excité et passe de la bande de valence vers la bande de conduction du semi-conducteur. La distance entre les bandes de valence et de conduction est appelée bande interdite. La valeur de la bande interdite détermine l'énergie minimale que le photon doit avoir pour exciter un électron vers la bande de conduction. Lors du processus d'absorption d'un photon, il y a déplacement d'un électron sur la bande de conduction ( $e^{BC-}$ ) et formation d'une lacune, qu'on nomme « trou » sur la bande de valence ( $h^{BV+}$ ). On considère l'électron et le trou comme des porteurs de charges.



L'électron peut ainsi participer à des réactions de réduction (photo-réduction) et le trou à des réactions d'oxydation (photo-oxydation). Le trou peut donc par exemple oxyder une molécule d'eau ou un anion hydroxyle adsorbé à la surface du photocatalyseur pour former un radical hydroxyle très réactif :



L'électron peut réduire une molécule d'oxygène adsorbé et former un radical superoxyde capable de participer à son tour à des réactions d'oxydation :



Il est possible de décomposer le processus de photocatalyse en quatre étapes :

- ✓ Absorption de la lumière,
- ✓ Séparation de la paire électron-trou (migration vers la surface du matériau),
- ✓ Réaction redox à la surface,
- ✓ Migration diffusionnelle des produits de la surface du catalyseur vers la phase fluide[58].

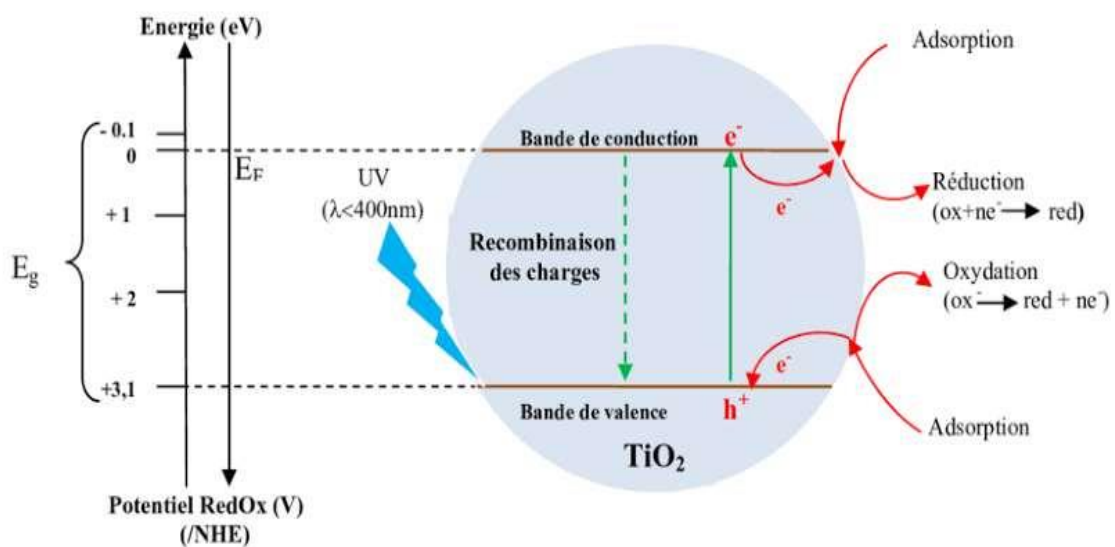


Figure I.12 : Schéma de principe de la photocatalyse hétérogène.

### I.8.3 Les avantages et les inconvénients de la photocatalyse

Les avantages	Les inconvénient
C'est une technologie destructive et non sélective minéralisation totale possible : Formation de H <sub>2</sub> O et CO <sub>2</sub> et autres espèces	Récupération nécessaire du photocatalyseur après réaction. Colmatage des filtres.
Elle fonctionne à température et pression ambiante	Efficacité et durée de vie de la lampe limitée

Catalyseur utilisé non toxique, actif sous différentes formes physiques bon marché	Eaux usées troubles posent des problèmes[59].
Elle est efficace pour de faibles concentrations en polluants	
Elle nécessite une faible consommation d'énergie[60].	

**Tableau I.2 :** les avantages et les inconvénients de la photocatalyse.

#### I.8.4 Applications de photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées[61].

Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché. Malgré le pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (5%) par le  $\text{TiO}_2$ , des procédés solaires ont été mis en place[61]. En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées ; à l'exception du cycle 2,4,6-trihydroxy-1,3,5-triazobenzène (acide cyanurique) et de l'acide trifluoroacétique, tous ces composés sont minéralisés.

#### I.9 Les semi-conducteurs et la photocatalyse

Pour qu'un semi-conducteur soit photo chimiquement actif, le potentiel redox, des trous photogénérés de la bande de valence, doit être suffisamment positif pour produire des radicaux  $\text{OH}\cdot$ , pouvant oxyder le polluant organique ciblé et le potentiel redox des électrons de la bande de conduction doit être suffisamment négatif pour réduire l'oxygène adsorbé en surface, en anion superoxyde  $\text{O}_2\cdot^-$ [62]. Les photocatalyseurs (semiconducteurs) ont la propriété d'absorber l'énergie lumineuse supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (énergie de gap optique) pour exciter des électrons de la bande de valence vers la bande de conduction. Ce mécanisme sert pour de multiples applications telles que les cellules photovoltaïques, la catalyse chimique, le traitement de surface et de désinfectant. Il existe une grande variété de photocatalyseurs solubles ou non dans un milieu réactionnel pouvant être adaptés à la

photocatalyse hétérogène. Le choix d'un photocatalyseur dépend de sa non-toxicité, de sa stabilité et surtout de sa gamme spectrale d'absorption, c'est-à-dire celle correspondant aux photons disponibles pour la photoexcitation et donc potentiellement pour le processus photocatalytique. Le choix du photocatalyseur résulte donc du domaine de longueur d'onde capable d'initier ce processus. Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{ZrO}_2$  [63,64]. Le Tableau I.3 présente quelques semi-conducteurs ainsi que leur bande d'énergie interdite et la longueur d'onde maximale requise pour leur activation photocatalytique.

Semi-conducteur	$\text{TiO}_2$	$\text{SnO}_2$	$\text{ZnO}$	$\text{ZnS}$	$\text{WO}_3$	$\text{ZrO}_2$	$\text{CdSe}$	$\text{GaAs}$	$\text{GaP}$
$E_g$ (eV)	3,2	3,9	2,8	3,7	2,8	2,6	1,7	1,4	2,3
(nm)	388	318	443	336	443	325	730	887	540

**Tableau I.3 :** Différents photocatalyseurs et leurs énergies de gaps optiques [64].

### I.9.1 Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est un matériau semi-conducteur de type n ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes dans les plusieurs domaines. En plus de ça il est très stable chimiquement, non volatil, non toxique, inflammable et il a à la fois un indice de réfraction élevé et il a à la fois un indice de réfraction élevé et une constante diélectrique très élevée. Les propriétés de dioxyde de titane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature de la phase, la structure cristalline et la cristallinité comme les propriétés optiques et électriques [65].

### I.9.2 Les trois structures

L'oxyde de titane sous des conditions de pression et de température, peut se présenter sous différentes formes allotropiques. Le  $\text{TiO}_2$ , existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite [66].

#### ➤ La brookite

La brookite a une forme orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures, et est principalement observée à haute température. [67].

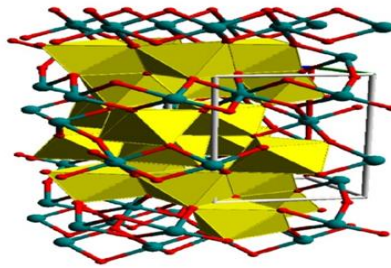


Figure I.13 : Structure schématique de la brookite

### ➤ L'Anatase

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales  $\text{TiO}_2$ . Ses constantes de réseau sont :  $a = 0,378 \text{ nm}$  et  $c = 0,951 \text{ nm}$  (figure I.14). En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ  $820^\circ \text{C}$  [68].

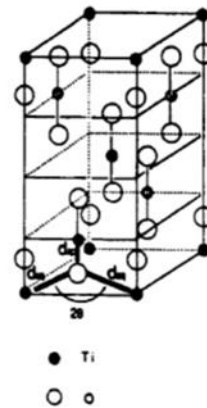
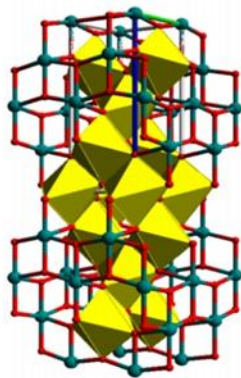


Figure I.14 : Structure schématique de l'anatase

### ➤ Rutile

La structure  $\text{TiO}_2$  rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure I.15), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion  $\text{Ti}^{4+}$ . Dans sa forme stœchiométrique, le réseau de Bravais est

tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont :  $a = 0,45937$  nm et  $c = 0,29581$  nm[68].

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stœchiométrique, le  $\text{TiO}_2$  rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3eV.

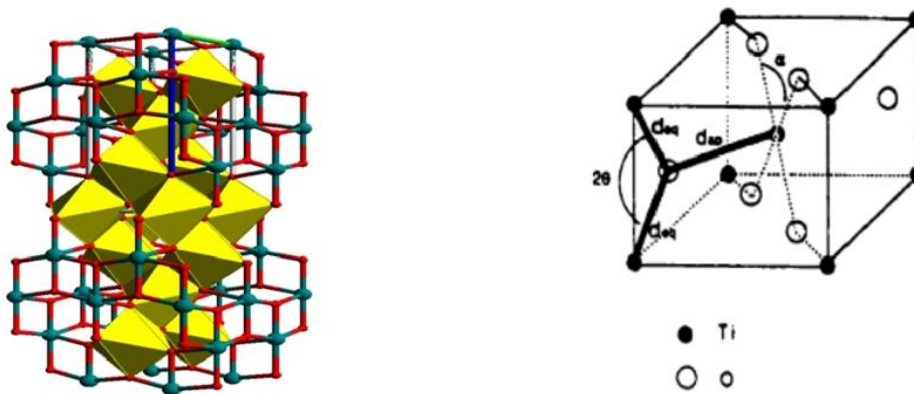


Figure I.15 : Structure schématique du rutile

#### I.9.4 Les applications de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

En générale les poudres et les couches minces de dioxyde de titane sont utilisées dans un très large éventail d'applications commerciales et de domaines de recherche, notamment :

1. **Poudre** : En tant que pigment blanc dans les peintures, les plastiques, les encres, le papier et les cosmétiques, dans les lessives en poudre, les dentifrices, les écrans solaires, les produits alimentaires, les produits pharmaceutiques, les plaques photographiques, pour la fabrication de pierres de synthèse et comme catalyseurs.
2. **Couches minces** : Pour les condensateurs ultraminces et les MOSFET en raison de sa constante diélectrique extrêmement élevée en tant que capteur d'humidité et d'oxygène en raison de la dépendance de sa conductance électrique aux gaz présents, en tant que revêtement optique et matériau pour guides d'onde en raison de son indice de réfraction élevé, en tant que couche protectrice et barrière résistante à la corrosion et en tant que photo-anode dans les cellules solaires en raison de son activité photoélectrique[70].

## I.10 Les colorants

### I.10.1 Généralités

La couleur et le colorant ont toujours joué un rôle important dans la vie de l'homme depuis des époques préhistoriques. Nous devons seulement ouvrir nos yeux et regarder autour pour observer l'importance de la couleur dans nos vies quotidiennes et rendre compte qu'elle a de l'influence sur nos modes et sur nos émotions. Elle augmente généralement la manière dont nous apprécions notre environnement[71].

En outre, il y a une infinité d'exemples de couleurs synthétiques, produits de l'industrie chimique. Ces couleurs ont généralement un but purement décoratif ou esthétique, mais les couleurs dans certains cas spécifiques peuvent être employées pour donner l'information essentielle, par exemple en feux de signalisation et câbles électriques de code à couleur[72].



Figure I.16 : Les colorants

### I.10.2 Classification des colorants

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique et leur méthode d'application sur différents substrats(tableau I.4)[73].

Colorants contenant un groupe fonctionnel anionique	Colorants acquérant une réaction chimique avant l'application
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants acides</li> <li>- Colorants directs</li> <li>- Colorants à mordants</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants de cuves</li> <li>- Colorants au soufre</li> <li>- Colorants azoïque</li> </ul>
Colorants contenant un groupe fonctionnel cationique	Classe spéciale des colorants
<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants basiques</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants dispersés</li> </ul>

	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Colorants solubles</li> <li>- Pigments</li> <li>- Colorants naturels</li> </ul>
--	--

**Tableau I.4 :**Classification standard des colorants

### **I.10.3 Toxicité des colorants et impactes environnemental**

L'utilisation des colorants à base d'arsenic tels que le vert de Scheele (arsénite de cuivre), vert de Schweinfurt (acétoarsénite de cuivre) provoquent des troubles digestifs : digestion pénible, nausées, diarrhée et peuvent être à l'origine des irritations de peau, des muqueuses oculaires et pulmonaires et surtout de cancer. La granulomatose pulmonaire est signalée chez les femmes utilisant des laques colorées et parfumées plusieurs fois par jour pendant des années[74].

### **I.10.4 Applications des colorants**

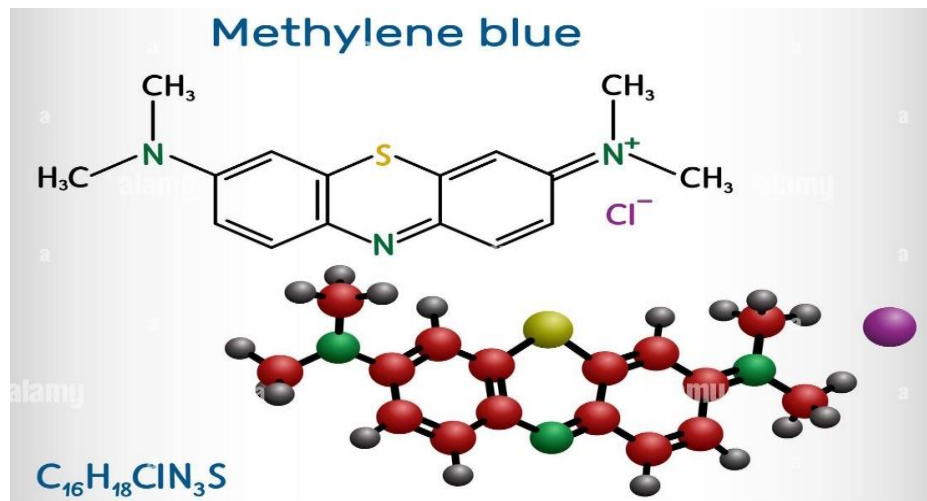
Les applications de ces colorants peuvent être trouvées dans de nombreux domaines différents, telles que :

- ✓ La teinture de matériaux naturels et synthétiques, la médecine, les cosmétiques, l'alimentation [75].
- ✓ Le textile, l'imprimerie, la fabrication du papier [76].
- ✓ Le cancer et les activités pharmacologiques [77].
- ✓ Domaines biologiques [78].

Les applications de haute technologie telles que : les lasers et les systèmes optiques non linéaires[79]. les imprimantes à transfert thermique systèmes optiques non linéaires, les imprimantes à transfert thermique et les piles à combustible[80].

## **I.11 Bleu de méthylène**

Le bleu de méthylène ou chlorhydrate de tétraméthylthionine c'est un colorant cationique, dont la base est une base ammonium, est obtenu par l'action de l'oxyde d'argent ; cette base a été appelée bleu Borrel par LAVERAN[81,82].



**Figure I.17 :** La structure moléculaire de colorant de Bleu de Méthylène

### I.11.1 Utilisation

Le BM est utilisé intensivement dans différents domaines tel que : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants. Quelques usages de BM :

- ✓ Colorant vital, il colore certaines structures histologiques.
- ✓ Antiseptique [73], un antirhumatismal [83].
- ✓ Coloration du coton, bois, soie et papier[84,85] Limiteur optique combiné à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses[86]. Photosensibilisateur actif pour le traitement des tumeurs malignes[87].
- ✓ Traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique[88] ...etc.

### I.11.2 Toxicité du bleu de méthylène

Les données toxicologiques relatives à l'utilisation du bleu de méthylène chez l'homme depuis de nombreuses années ont indiqué jusqu'à présent l'absence de danger lié à l'utilisation de ce produit sur l'environnement et comme médicament[89], néanmoins, il peut causer des douleurs thoraciques, une dyspnée ; une anxiété, des tremblements, des hypertensions, et même coloration de la peau si la dose est élevée [88]. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants [90], et les eaux[84].

## I.12 Crystal violet

Le cristal violet aussi appelé de gentiane, est un colorant cationique appartenant à la famille des triphénylméthanés. En microbiologie, il est principalement utilisé pour la coloration de gram afin de distinguer les bactéries à gram positif, qu'il colore en violet, des bactéries à gram négatif. Il est également utilisé dans l'industrie textile pour teindre des matériaux tels que le nylon, la laine, la soie et le coton[91].



**Figure I.18** :Schéma présenter Cristal Violet

### I.12.1 Utilisation du Cristal Violet

Le cristal violet a une action antifongique, antimycosique et aussi antiseptique dans notre corps, étant également utilisé comme traitement pour les problèmes de peau et de santé bucco-dentaire[92].

- ✓ Traitement des aphtes.
- ✓ Traitement des plaies.
- ✓ Traitement des brûlures.
- ✓ Teinture de la chevelure.
- ✓ Traitement des situations signalées[92].

### I.12.2 Toxicité du Cristal Violet

- ✓ Toxicité aiguë.
- ✓ Toxicité pour la reproduction.
- ✓ Corrosion cutanée/ irritation cutanée.
- ✓ Toxicité spécifique pour certains organes cibles- exposition répétée.
- ✓ Danger par aspiration.
- ✓ Sensibilisation respiratoire ou cutanée.

- ✓ Cancérogénicité[92].

### **I.13 Conclusion**

Les données bibliographiques montrent que la vermiculite et le dioxyde de titane possèdent des propriétés exceptionnelles, ce qui permet de développer un nouveau matériau composite combinant ces deux nanomatériaux pour améliorer ces propriétés. De plus, les colorants sont des polluants courants dans les eaux usées.

# **Références bibliographiques**

- [1]: Bentaiba, F., ' 'optimisation des parametres opératoires dans l'oxydation photocatalytique de certains colorants synthétiques dans l'eau', mémoire de magister, génie des procédés, université Saad dahlab, blida, Alger, (Novembre 2008), (2008).
- [2]: Harrlekas, F., "Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques ou biologiques pour le traitement des rejets liquides de l'industrie de textile", thèse de doctorat, Génie des procédés et des produits, Université Cadi Ayyad de Marrakech, Maroc, et de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, France, n° 221, (09 Février 2008), 5 - 17., n.d.
- [3]: Analyse des eaux résiduaires – Mesure de la pollution <http://www.techniques ingénieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-thl/analyse-dans-l-environnement-eau-et-air-42831210analyse-des-eaux-résiduaires-p4200/> (accessed Jan 3, 2017)., n.d.
- [4]: Chimie de l'environnement: Air, eau, sols, déchets, n.d.
- [5]: 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>., (n.d.). <https://doi.org/10.1016/j.enviny.2014.10.027>.
- [6]: Gaombalet, J., "Le gonflement des argiles et ses effets sur les ouvrages souterrains de stockage", thèse de doctorat, Ecole polytechnique, (26 Mars 2004)., n.d.
- [7]: Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, France, (31 Janvier 2003)., n.d.
- [8]: Caillère, S., Hénin, S., Rautereau, M. 1982, *Minéralogies des argiles: Structures et propriétés physico-chimiques*. Tome 1, 2<sup>ème</sup> édition Masson, Paris., (n.d.).
- [9]: Ruellon, A and Deletang, J. 1997, *Les phénomènes d'échange de cations et d'anions dans les sols*. Orstom. Paris and Luckham, P. F., Rossi, S. 1999, *Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*, *Adv, Colloid Interface Sci*, 82, 43-92, (n.d.).
- [10]: Morel, R. 1989, *Les sols cultivés*, Edition Technique et Documentation-lavoisier, Paris, France., n.d.
- [11]: Luckham, P. F., Rossi, S. 1999, *Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions*, *Adv, Colloid Interface Sci*, 82, 43-92, (n.d.).
- [12]: Caillère, S., Hénin S., Rautereau, M. 1982a, *Minéralogie des argiles: I. Structure et propriétés physico-chimiques*, Editions INRA et Masson, Paris, France, (n.d.).

- [13]: Calvet R. 2003, Le sol, propriétés et fonctions. Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Tome 1, Dunod, Paris, (n.d.).
- [14]: Sposito, G. 1989, The chemistry of soils, Oxford University Press, New York., (n.d.).
- [15]: Mering, J., Pedro, G. 1969, Discussion à propos des critères de classification des phyllosilicates 2/1, Bulletin du groupe français des argiles, 21, 1-3, (n.d.).
- [16]: Pédro, G. 1994, Les minéraux argileux, 47-64, dans pédologie, 2-Constituants et propriétés du sol, Eds. Duchaufour Ph. et Southier B, Masson, Paris 665p, (n.d.).
- [17]: Deng, Y., White, G. N., Dixon, J. B. 2002, Effect of structural stress on the intercalation rate of kaolinite, Journal of Colloid and interface Science, Vol. 250, pp. 379-393, (n.d.).
- [18]: Bailey, S. W. 1980, Structure of layer silicates dans Crystal structures of clay minerals and their XRay identification, Mineralogical Society, London, 1-123, (n.d.).
- [19]: 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>, (n.d.).
- [20]: Gilbert dunoyer de segonzac. Les Minéraux Argileux Dans La Diagenèse. Passage Au Métamorphisme, Strasbourg, 1969., (n.d.).
- [21]: Murray, H. H. Overview — Clay Mineral Applications. Appl. Clay Sci.1991, 5 (5–6), 379–395, (n.d.).
- [22]: Philips, Wm. R., Griffen D. T., Micas, Optical Mineralogy The Nonopaque Minerals, 677 p, 1981, (n.d.).
- [23]: J W. Grüner, Structures of vermiculites and their collapse by dehydration, American Mineralogist, 19, pp.557-575, 1934, (n.d.).
- [24]: S.B. Hendrick, M.E. Jefferson, Structure of kaolin and talc-pyrophyllite hydrates and their bearing on water sorption of clays, American Mineralogist, 23, pp.863-875, 1938, (n.d.).
- [25]: O. Duman ve S. Tunç, Electrokinetic Properties of Vermiculite and Expanded Vermiculite: Effects of pH, Clay Concentration and Mono and Multivalent Electrolytes, Separation Science and Technology, 43.14, 3755–3776, 2008, (n.d.).
- [26]: 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>, (n.d.).
- [27]: Raoul Calvet. Le Sol: Constitution, structure. Phénomènes aux interfaces, Agricole Editions.; France, 2003, (n.d.).

- [28]: 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>, (n.d.).
- [29]: 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), (n.d.).
- [30]: 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>, (n.d.).
- [31]: 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>, (n.d.).
- [32]: 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 Brilliant Orange X-GN. *Sep. Purif. Technol.* 2010, 71 (3), 315–323. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.12.017>, (n.d.).
- [33]: 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>, (n.d.).
- [34]: 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>, (n.d.).
- [35]: 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>, (n.d.).
- [36]: 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>, (n.d.).
- [37]: 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>, (n.d.).
- [38]: Décision n° 2455/2001/CE du parlement européen et du conseil du 20 novembre, (n.d.).
- [39]: R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, *Ann. Agron* 31,385-427.(1980), (n.d.).

- [40]: Y.J.M. Montgomery, Consulting engineers, INS «Water traitement principales and designs», Ed. J. Wiley & Sons, New York. 1985., (n.d.).
- [41]: R. Calvet, M. Terce, J.C. Arvieu, Ann. Agron. 31,33-62.(1980), (n.d.).
- [42]: S.U. Khan, Fundamental aspects of pollution control and environmental science 5 (1980), Elsevier, New York, (n.d.).
- [43]: N. Senesi, Y. Chen. (1989) N. Senesi and Y. Chen, In: Z. Gerstl, Y. Chen, U. Mingelgrin and B. Yaron, Editors, Springer-Verlag, Berlin pp. 37–90.(1989, (n.d.).
- [44]: C. Manole Creanga, «Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique)», (n.d.).
- [45]: C.E.Chitour, «Chimie physique des phénomènes de surface », OPU Alger (1979), (n.d.).
- [46]: A. Talidi, «Etude de l'élimination de chrom et de bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption sur la pyrophyte traitée et non traitée «thèse», n.d.
- [47]: I. Salam, T.J. Bandoz, «Roll of surface chemistry in adsorption of phenol on activated carbon», *Journal of Colloid and Interface Science* 264,37-312.(2005), (n.d.).
- [48]: M. Begane, «Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption», *Annal de chimie paris* (2000), (n.d.).
- [49]: A. Dabrowski, P. Podkościelny, Z. Hubicki, M. Barczak, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon –a critical review», *Chemosphere* 58, 1049-1070.(2005), (n.d.).
- [50]: Bukola M Adesanmi; Yung-Tse Hung; Howard H Paul; Christopher R Huhnke. Comparison of Dye Wastewater Treatment Methods: A Review. *GSC Adv. Res. Rev.* 2022, 10 (2), 126–137. <https://doi.org/10.30574/gscarr.2022.10.2.0054>, (n.d.).
- [51]: Samsami, S.; Mohamadizani, M.; Sarrafzadeh, M.-H.; Rene, E. R.; Firoozbahr, M. Recent Advances in the Treatment of Dye-Containing Wastewater from Textile Industries: Overview and Perspectives. *Process Saf. Environ. Prot.* 2020, 143, 138–163. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>, (n.d.).
- [52]: Kokkinos, P.; Venieri, D.; Mantzavinos, D. Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Viral Disinfection. A Systematic Review. *Food Environ. Virol.* 2021, 13 (3), 283–302. <https://doi.org/10.1007/s12560-021-09481-1>, (n.d.).
- [53]: Ahmed Al Mayyahi; Dr. Hamid Ali Abed Al-Asadi. Advanced Oxidation Processes (AOPs) for Wastewater Treatment and Reuse: A Brief Review. *Asian Journal of Applied Science and Technology (AJAST)*. September 2018, p Pages 18-30, (n.d.).

- [54]: Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Emerging Green Chemical Technology; Ameta, S. C., Ameta, R., Eds.; Academic Press: London San Diego, CA Cambridge, MA Oxford, 2018., (n.d.).
- [55]: J.-M. Herrmann, *Catalysis Today* 53 (1999) 115-129., (n.d.).
- [56]: J. Herrmann, *Topics in Catalysis* 39 (2006) 3-10, (n.d.).
- [57]: D. SCHAMING, C.COLBEAU-JUSTIN, H.REMITA, Photocatalyse : des matériaux nanostructurés aux réacteurs photocatalytiques, *Procédés chimie - bio – agro/Chimie verte*, 2017, (n.d.).
- [58]: JM. Herrmann, *Applied Catalysis B: Environmental* 99 (2010) 461-468, (n.d.).
- [59]: Nicolas petit. Couplage Des Procédés d'adsorption Sur Charbon Actif et de Photocatalyse  $TiO_2$  / UV Pour l'élimination de Composés Organiques Volatils. doctorat, Rennes, 2007, (n.d.).
- [60]: Sihem Helali. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre. Université Claude Bernard - Lyon I, 2012. Français, (n.d.).
- [61]: DANION, A., “ ’ Developement d'un réacteur a base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau” , thèse de doctorat, chimie,Ecole Doctorale de chimie,France,(17 septembre 2004),98-111., n.d.
- [62]: Bhatkhande, D. S., Pangarkar, V. G., Beenackers, A. A. C. M. (2002). Photocatalyticdegradation for environmental applications—a review. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, 77(1), 102-116, (n.d.).
- [63]: Herrmann, J. M., Mozzanega, M. N., Pichat, P. (1983). Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. *Journal of Photochemistry*, 22(4), 333-343, (n.d.).
- [64]: Blake, D. M. (1994). Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air (No. NREL/TP-430-6084). National Renewable Energy Lab., Golden, CO (United States), (n.d.).
- [65]: R. Ben atia, «Elaboration et caractérisation des couches minces d'oxyde de titane ( $TiO_2$ ) obtenue par procédé Sol-Gel : l'effet de la température du recuit», mémoire de master, université de Biskra, (2016)à, n.d.

- [66]: M. MELOUKI, «Réalisation et caractérisation des couches minces SnO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> pour cellules solaires de type Gratzel», mémoire de magister, université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed BOUDIAF, (2013, n.d.
- [67]: L. Castaneda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Banuelos, Mater. Chem. Physics, 77 (2002) 938., (n.d.).
- [68]: Guillot Jérôme., "Couches minces d'oxyde de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique", Thèse de Doctorat, (09 Octobre 2002), Ecole Doctoral Carnot, n.d.
- [69]: 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., (n.d.).
- [70]: B.S, Richards, « Novel uses of titanium dioxide for silicon solar cells », thèse de doctorat, Université de New South Wales Sydney, Australia, (2002), n.d.
- [71]: R.M Christie, << Colour Chemistry >>.the Royal Society of Chemistry 2001, (n.d.).
- [72]: M.Iqbal, Textile dyes, Ministry of Science & Technology (Applied Chemistry) (2008), (n.d.).
- [73]: Bonnemain, Bruno. Les Colorants Injectables Ou plus de 70 Ans d'usage Thérapeutique Parentéral Des Colorants. Villeparisis 2005, No. 347, 371–384., (n.d.).
- [74]: DJERALFIA, R., FAKIR Aicha, A. (2014). Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée «Fenton»., (n.d.).
- [75]: 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>, (n.d.).
- [76]: 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>, (n.d.).
- [77]: 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>, (n.d.).
- [78]: Gürses, A.; Açıkyıldız, M.; Güneş, K.; Gürses, M. S. Classification of Dye and Pigments. In Dyes and Pigments; Springer Briefs 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), (n.d.).
- [79]: Masaru Matsuoka. Infrared Absorbing Dyes; Japan, 2013, (n.d.).

- [80]: 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>, (n.d.).
- [81]: Masoud B. Kasiri; Traitement des Eaux Usées Colorées : Procédé Photo-Fenton Hétérogène; Éditions universitaires européennes; 2011, (n.d.).
- [82]: Heinrich Zollinger; Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments; Wiley-VCH; 2, édition illustrée; 1987, (n.d.).
- [83]: F. Huang, L. Chen, H. Wang, Z. Yan: «Analysis of the degradation mechanism of methylene blue by atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma. Chemical Engineering Journal»162 , 250–256.(2010), (n.d.).
- [84]: Md. T. Uddin, Md. A.Islam, S. Mahmud, Md. Rukanuzzaman: «Adsorptive removal of methylene blue by tea waste. Journal of Hazardous Materials» 164, 53–60. (2009), (n.d.).
- [85]: V. S. Sukumaran, A. Ramalingam: «Third order optical nonlinearities and spectral characteristics of methylene blue». Journal of Quantum Information Science 1, 69-72.(2011), (n.d.).
- [86]: P.A. Bolotin, S.F. Baranovsky, M.P. Evstigneev: «Spectrophotometric investigation of the hetero-association of Caffeine and thiazine dye in aqueous solution. Spectrochimic Acta Part»A 64, 693–697.(2006, (n.d.).
- [87]: J. Cenens, R. A. Schoonheydt: «Visible spectroscopy of methylene blue on hectorite laponite b, and barasym in aqueous suspension» Clays and Clay Minerals 36,214224.(1988), (n.d.).
- [88]: P. Barriot, V. Danel : «Intoxications aiguës en réanimation; Groupe liaisons S.A»2ème édition (1999), (n.d.).
- [89]: J.J. Lefrère; Transfusion sanguine: Une approche sécuritaire. Jhon Libbey Eurotext (2000), (n.d.).
- [90]: K. Gobi, M.D. Mashitah, V.M. Vadivelu: «Adsorptive removal of methylene blue using novel adsorbent from palm oil mill effluent waste activated sludge: Equilibrium, thermodynamics and kinetic studies.»Chemical Engineering Journal 171,1246-1252. (2011), (n.d.).
- [91]: Loukil M. Elimination du Cristal Violet par un charbon actif granulé. Mémoire de master.Université de Mostaghanem.(2017), n.d.
- [92]: Abdallah Ben Selloua Mimouna. Azroug. Wahiba. Etude Paramétrique De L'élimination D'un Polluant Organique Par Un Matériau Argileux, Abdel Hamid Ibn Badis University-Mostagnem, Master, Génie de l'environnement, 2021 / 2022, P15, n.d.

# **Chapitre II :**

## **Partie expérimentale**

## II.1 Introduction

Ce chapitre est dédié au développement de catalyseurs photocatalytiques et d'adsorption utilisés dans l'élimination des polluants organiques. Nous commencerons d'abord par discuter des produits chimiques et de l'équipement qui seront utilisés. Ensuite, nous présenterons une étude sur la synthèse précise du composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  ainsi que sa caractérisation à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX).

## II.2. Réactifs et matériels chimiques utilisés

### II.2.1 Réactifs utilisés

#### II.2.1.1 Bleu de méthylène

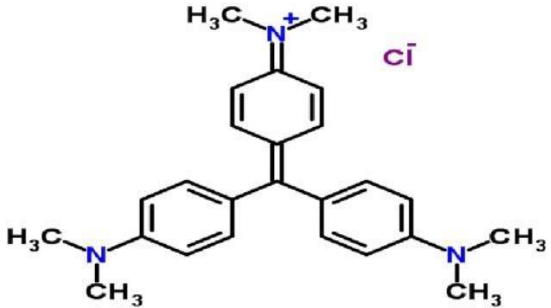
Le bleu de méthylène est le polluant étudié dans cette étude. Il est utilisé dans diverses applications. La structure chimique et les caractéristiques physico-chimiques de ce colorant sont présentées dans le tableau suivant :

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
Structure	

**Tableau II.1** : Les propriétés physico chimique du bleu méthylène[1,2].

#### II.2.1.2 Cristal violet

Le cristal violet 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 :

Propriétés	Cristal violet
Formule moléculaire	$C_{25}N_3H_{30}Cl$
Masse molaire (g/mol)	407,979
Solubilité	10 g/l
Structure	
Etat	Poudreux
Couleur	Violet
Odeur	Inodore

**Tableau II.2 :** Propriétés physico-chimique du cristal violet [3] .

### II.2.1.3 Dioxyde d titane

Dans cette étude, On a utilisé une poudre de dioxyde de titane commercial (Degussa, P25), qui est un matériau standard dans le domaine des réactions photo catalytiques, 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 rutile [4]. Les tailles moyennes des particules élémentaires d'anatase et de rutile sont respectivement de 25 et 85 nm [5].

### II.2.1.4 Vermiculite

La vermiculite utilisée dans ce travail est un minéral naturel de couleur grise, composé de silicate d'aluminium hydraté et de magnésium.



**Figure II.1 :** Vermiculite naturel

### II.2.2 Matériels utilisés

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

Appareillages	Type
Spectrophotomètre (UV-Visible)	Agilent Cary 60 UV-vis
Etuve	Photocatalytiques UF30 Mamert
Agitateur à pince	RS lab.
Agitateur magnétique	IKRAMAG RCT basic
Balance analytique	SCALTEC (SBA/SBC)
Centrifugeuse	SIGMA 1-16
PH- mètre de paillasse	Ino lab pH 7110
DRX	PANalytical EMPYREAN

**Tableau II.3 :** Appareillages utilisés dans notre travail

## II.3 Méthodes de préparation du $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ et techniques expérimentales

Pour synthétiser le composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ , on a utilisé la méthode d'imprégnation. Le matériau préparé a été utilisé dans les processus d'élimination des colorants BM et CV par adsorption et photocatalyse.

### II.3.1 Méthode d'imprégnation

Est une technique couramment utilisée dans la préparation de matériaux composites, y compris la préparation de vermiculite modifiée. Cette méthode consiste à immerger le matériau de base

(dans ce cas, la vermiculite) dans une solution contenant le précurseur de l'oxyde métallique (et le  $\text{TiO}_2$ ). Ensuite, le matériau est séché et souvent calciné pour fixer les oxydes métalliques à la surface du support. Cette méthode permet une distribution uniforme des particules d'oxyde métallique sur la surface du matériau de base[6].

### **II.3.2 processus d'adsorption**

Dans une démarche expérimentale visant à explorer les propriétés du bleu méthylène et de la vermiculite oxydée calcinée, 200 mL de bleu méthylène ont été mis en contact avec 0,1g de vermiculite modifiée dans un réacteur. Pour préserver l'intégrité des échantillons et minimiser les effets de la lumière, le mélange a été soigneusement enveloppé dans un papier aluminium, et placée dans un agitateur à pince, pendant 3 heures, à une vitesse d'agitation de 100 tours/min.

### **II.3.3 Irradiation en lumière polychromatique (300 - 450) nm**

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 réalisé dans un réacteur en pyrex.

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

La vermiculite traitée à l'acide, composée de silice inorganique, constitue un support matériel prometteur. Elle offre une très grande surface spécifique et des pores finement dispersés. Voici la procédure de traitement de la vermiculite à l'acide : la vermiculite naturelle a été lavée avec de 'eau distillée, séchée, broyée, et tamisée à l'aide d'un tamis métallique de diamètre 80 MeSH.

Ensuite, la vermiculite a été traitée pendant 24 heures avec une solution aqueuse d'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) à 50% à température ambiante. Après filtration (par décantation) et lavage avec de l'eau distillée (afin d'ajuster le pH de la solution à 6), la vermiculite a été séchée dans une étuve pendant 3 heures à  $80^\circ\text{C}$  d'être soumise à une calcination d'une heure à  $600^\circ\text{C}$ .

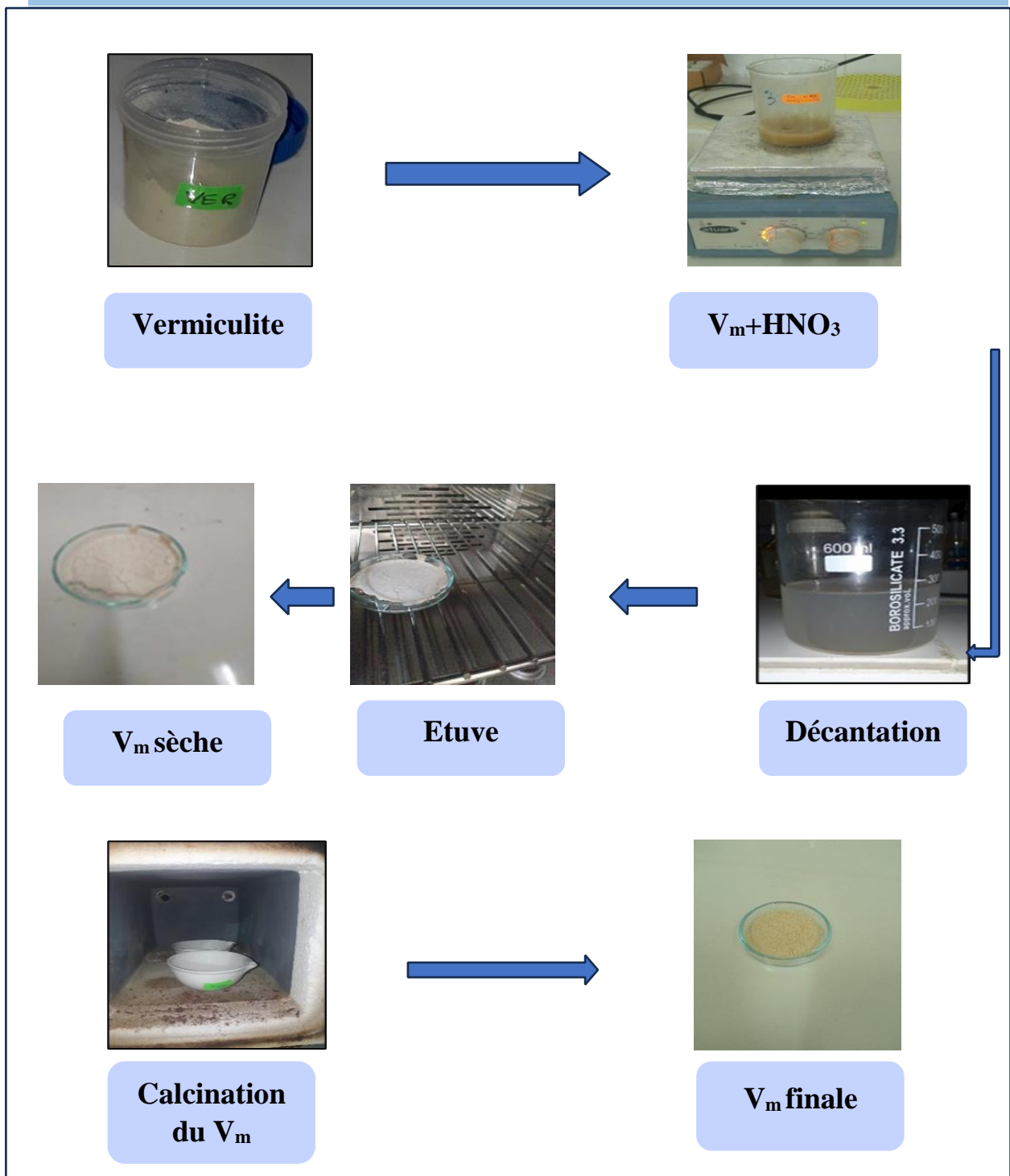
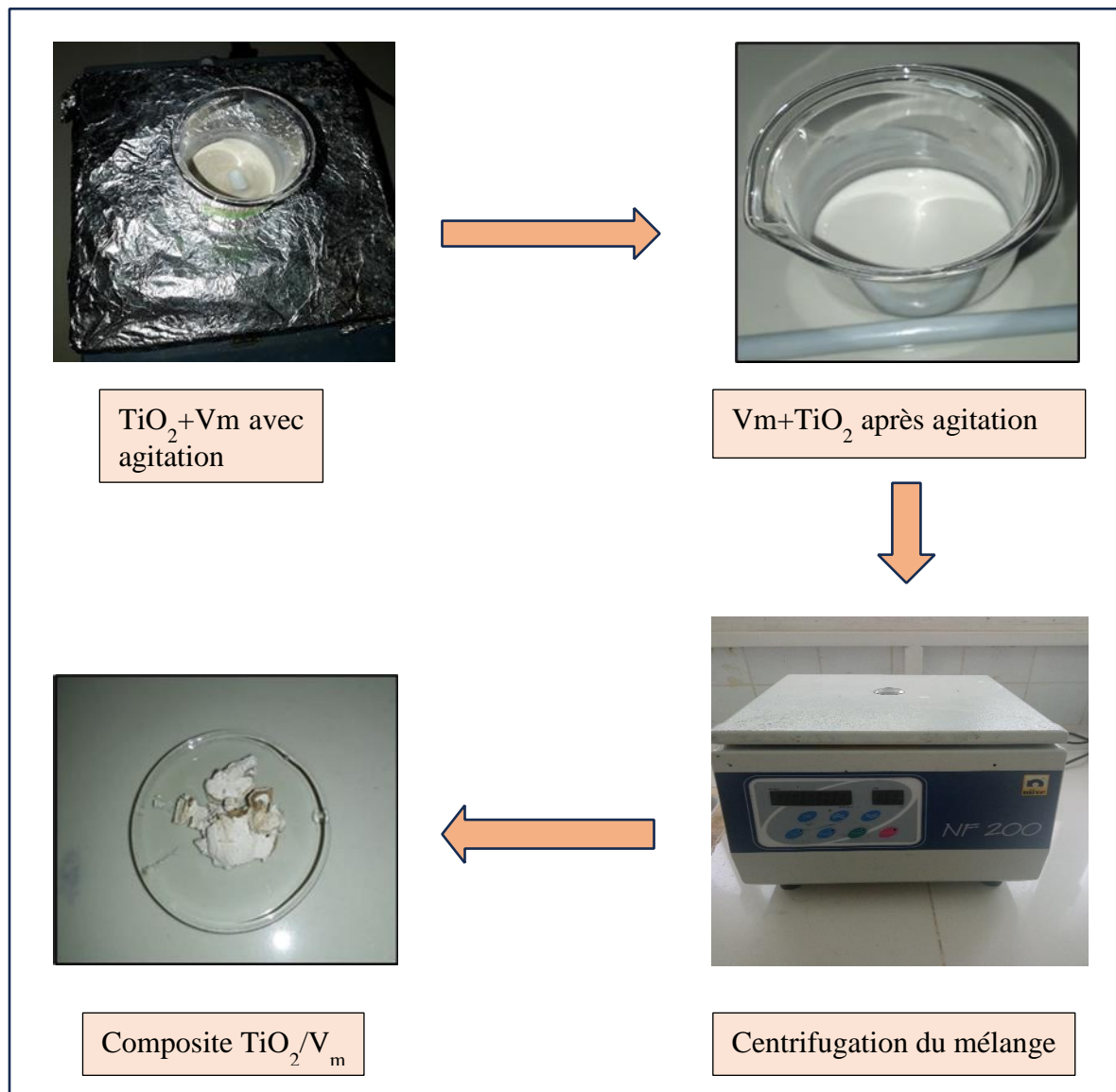


Figure II.2 : Les étapes de préparation de vermiculite oxydée ( $V_m$ )

## II.5 Préparation de la composite $\text{TiO}_2/\text{V}_m$

Le  $\text{TiO}_2$  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 0,05 g à 10 mL d'eau distillée. Pour créer une bouillie de  $\text{TiO}_2$  (une solution limpide), 0,2 g de vermiculite traitée à l'acide a été remué dans un récipient pendant 24 heures avec un agitateur magnétique avant d'être séparée à travers une centrifugation pendant 15 minutes et séché dans une étuve pendant 3 heures à  $80^\circ\text{C}$ . La masse du composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  obtenue est égale à 0,2219 g.



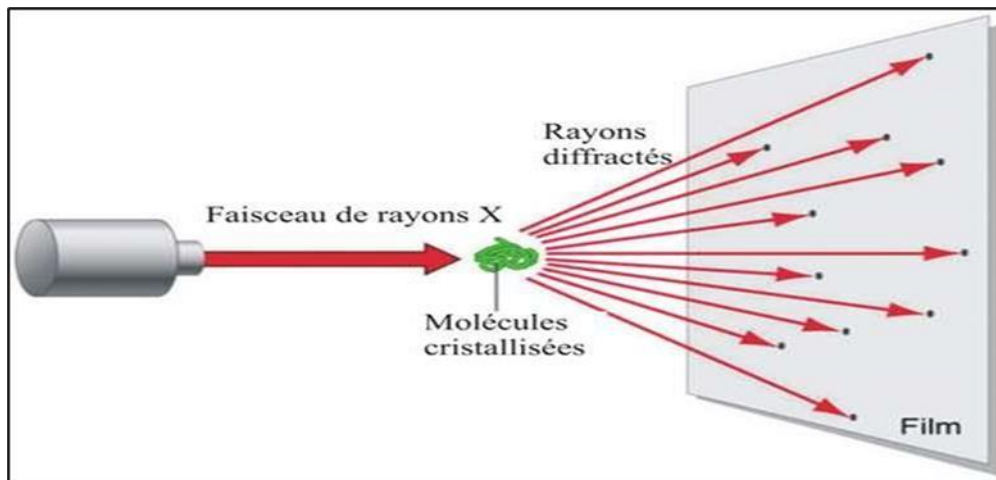
**Figure II.3** : Les étapes de préparation du composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$

## II.6 Techniques de caractérisation

Les techniques nécessaires pour caractériser ces matériaux afin de les améliorer et de prévoir leur comportement futur incluent diverses méthodes. Parmi ces techniques, nous avons utilisé la diffraction des rayons 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[7].



**Figure II.4** : 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) :

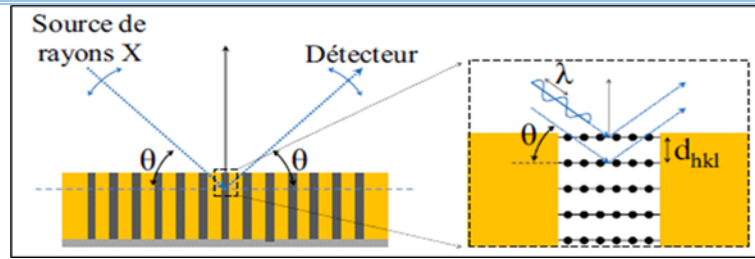
$$2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq. II. 1})$$

**d (hkl)** : Distance inter-réticulaire ;

**$\theta$**  : Angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié (angle de Bragg) ;

**n** : Ordre de la réflexion ;

**$\lambda$**  : Longueur d'onde du faisceau de rayons X[7].



**Figure II.5 :** 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 ( $hkl$ ). [8].

## II.7 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons décrit les étapes de préparation du matériau  $\text{TiO}_2/\text{vermiculite}$ , en mettant en évidence les différentes méthodes de caractérisation qui lui sont appliquées et utilisées dans cette étude.

# Références bibliographiques

- [1]: Masoud B. Kasiri; Traitement des Eaux Usées Colorées : Procédé Photo-Fenton Hétérogène; Éditions universitaires européennes; 2011, (n.d.).
- [2]: Heinrich Zollinger; Color Chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments; Wiley-VCH; 2, édition illustrée; 1987, (n.d.).
- [3]: Loukil M. Elimination du Cristal Violet par un charbon actif granulé. Mémoire de master. Université de Mostaghanem. (2017), n.d.
- [4]: 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>, (n.d.).
- [5]: 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>, (n.d.).
- [6]: Faustini, M., Nicole, L., Ruiz-Hitzky, E., Sanchez, C. (2018). “History of Organic–Inorganic Hybrid Materials: Prehistory, Art, Science, and Advanced Applications.” *Advanced Functional Materials*, 28(14), 1704158., (n.d.).
- [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., n.d.

# **Chapitre III :**

## **Résultats et Discussions**

### III.1 Introduction

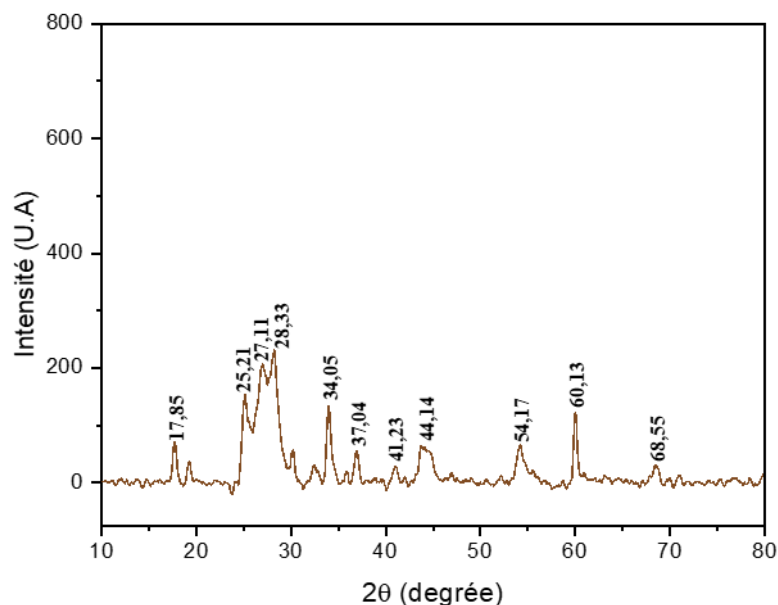
Ce chapitre résume les résultats obtenus à savoir caractérisation du matériau  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  par diffraction des rayons X (DRX). Nous présenterons également l'adsorption et l'activité photocatalytique du matériau sur l'élimination de deux colorants : Bleu de méthylène (BM) et cristal violet.

### III.2 Caractérisation du matériau synthétisé

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

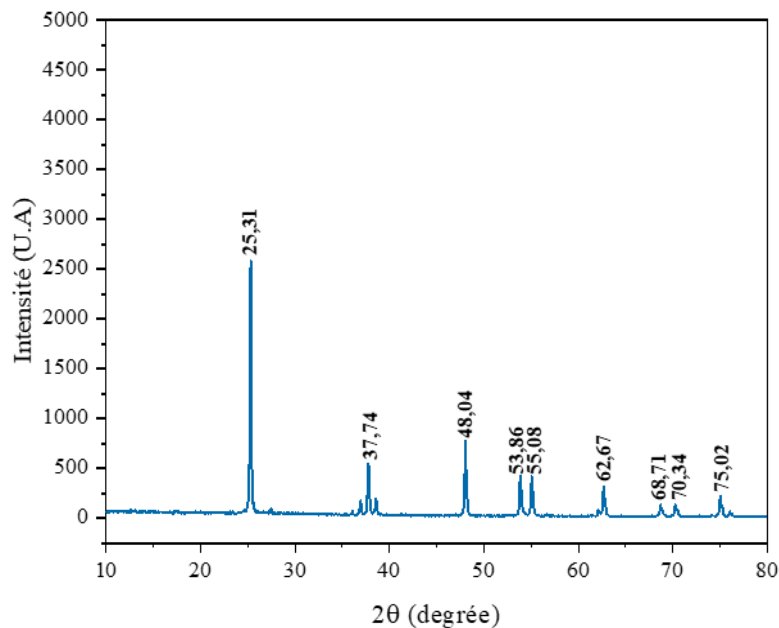
Les échantillons ont été caractérisés à l'aide d'un diffractomètre Empyrean Panalytical utilisant le rayonnement  $\text{K}\alpha$  du cuivre ( $\text{Cu K}\alpha$  : 1,54056 Å). Les diagrammes de diffraction sont enregistrés dans le domaine angulaire  $10^\circ$  à  $80^\circ$ . Les données de diffraction 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 ( $\text{V}_m$ ). 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).



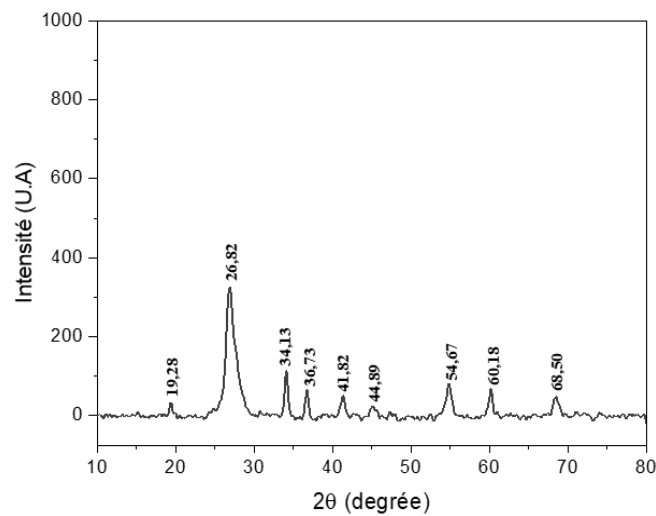
**Figure III.1** : Spectre de diffraction de la vermiculite ( $\text{V}_m$ )

La figure III.2 montre le spectre de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$  la présence des pics aux positions  $2\theta = 25,31^\circ ; 36,91^\circ ; 37,74^\circ ; 38,20^\circ ; 48,04^\circ ; 53,86^\circ ; 55,08^\circ ; 62,67^\circ ; 68,71^\circ ; 70,34^\circ ;$  et  $75,02^\circ$  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  $\text{TiO}_2$ (PDF : 96-901-5930).



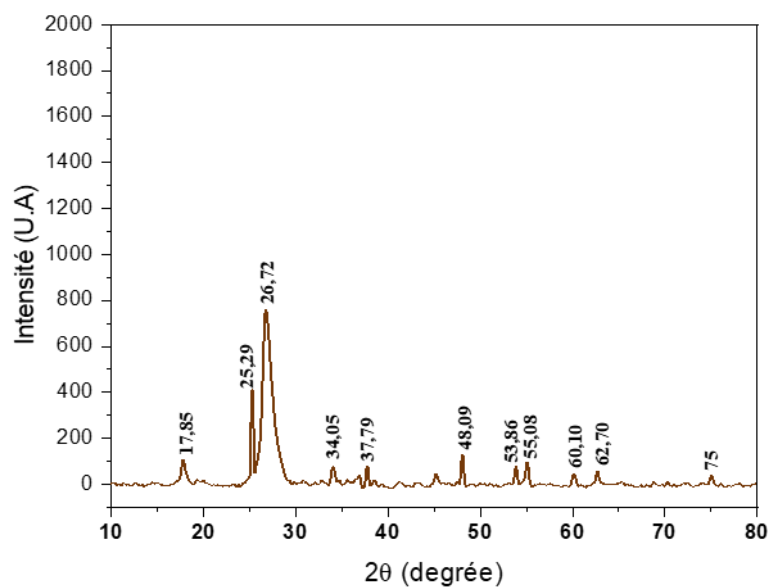
**Figure III.2 :** Le spectre de diffraction de  $\text{TiO}_2$

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** : Le spectre de diffraction de la vermiculite oxydée (Vox)

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 positions  $2\theta = 25,29^\circ$  ;  $37,79^\circ$  ;  $48,09^\circ$  ; et  $62,70^\circ$ . Les autres pics présents dans le diagramme sont attribués à la vermiculite.



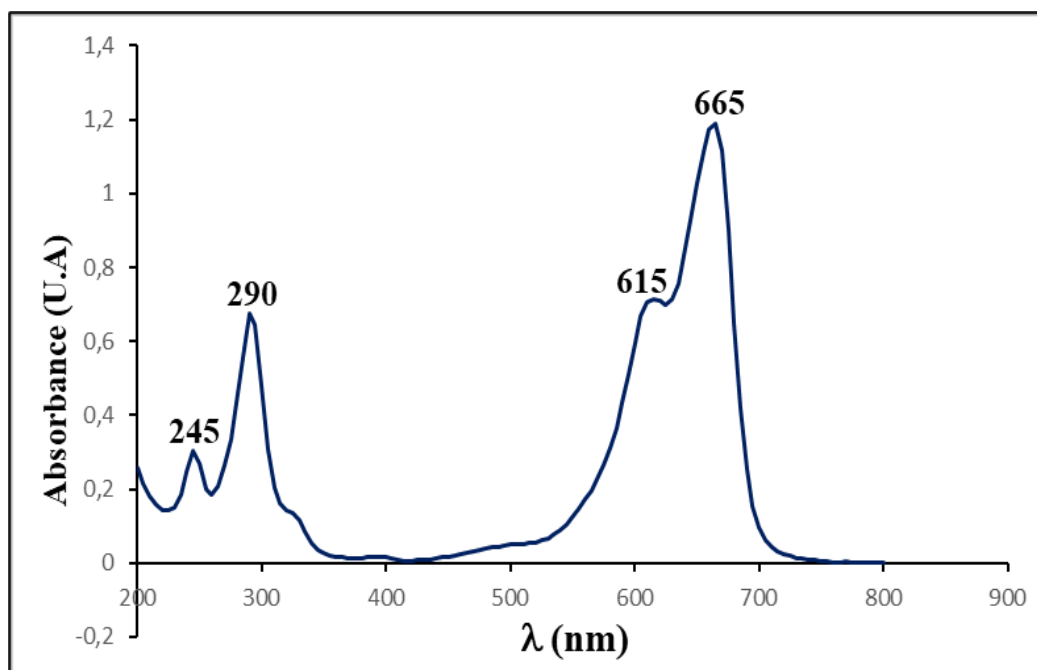
**Figure III.4** : Spectre de diffraction de  $\text{V}_m/\text{TiO}_2(25\%)$

### III.3. Propriétés spectrales du Bleu méthylène et du Cristal violet

#### III.3.1 Détermination la longueur d'onde d'absorption maximale

Avant de débiter les études cinétiques de l'adsorption et photo-dégradation de ces deux colorants sur le composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ , il est nécessaire de déterminer leur longueur d'onde maximale ' $\lambda_{\text{max}}$ '.

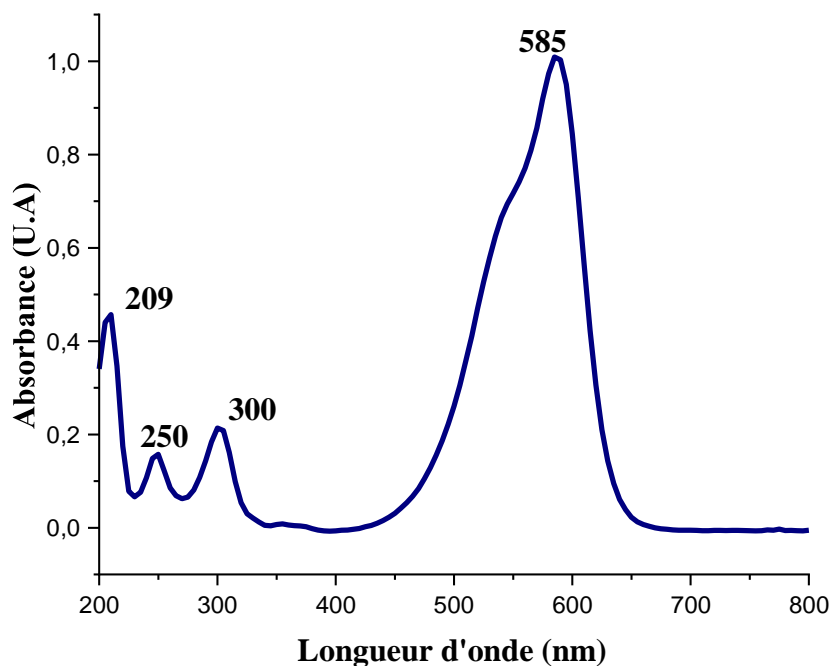
La figure III.5 représente le spectre d'absorption de bleu méthylène (BM) à une concentration égale à 8 ppm. Un balayage de 200 nm à 800 nm révèle l'existence de quatre bandes d'absorption, dont deux bandes dans le domaine UV ( $\lambda = 245$  nm) et ( $\lambda = 290$  nm) et deux bandes dans le domaine visible ( $\lambda = 615$  nm) et ( $\lambda_{\text{max}} = 665$  nm). La bande 665 nm correspond à la transition  $n - \pi^*$  ; c'est la bande caractéristique du bleu de méthylène.



**Figure III.5 :** Spectre d'absorption UV-visible de Bleu de Méthylène à une concentration égale à 8 ppm, pH libre et température ambiante

Le spectre d'absorption de Cristal Violet (CV) est représenté sur la figure III.6. Le spectre a été enregistré pour une solution de Cristal Violet 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 ( $\lambda = 209\text{nm}$ ), ( $\lambda = 250\text{nm}$ ) et (300 nm) et une seule bande dans le domaine visible ( $\lambda_{\text{max}} = 585\text{ nm}$ ). La bande 585 nm correspond à la transition  $n - \pi^*$  ; c'est la bande caractéristique du cristal violet.

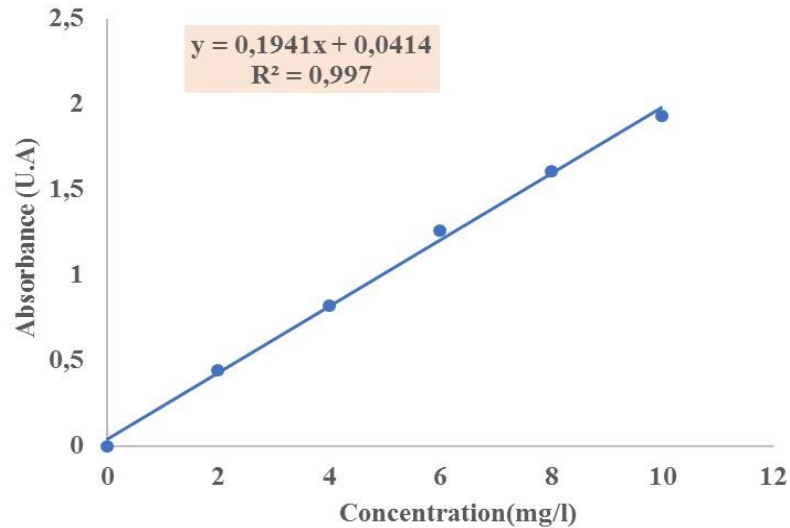


**Figure III.6 :** Spectre d'absorption UV-visible de Cristal Violet à une concentration égale à 8 ppm, pH libre et température ambiante

### III.3.1.2 Courbe d'étalonnage

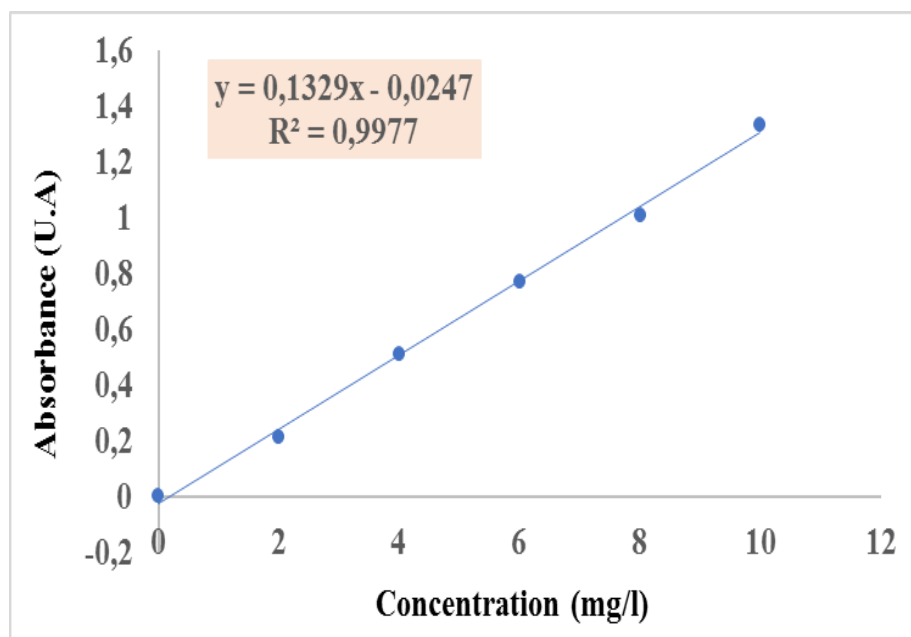
Un certain nombre d'échantillons ont été préparés afin d'établir une courbe d'étalonnage à partir de la solution mère. Elle comprend les concentrations suivantes (2, 4, 6, 8, 10) mg/L. Les analyses ont été effectuées au moyen d'un spectrophotomètre type Cary 60 UV-Visible. Les absorbances de chaque solution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

Le tracé de l'absorbance en fonction des concentrations filles de BM, porté figure III.7, est linéaire dans la gamme de concentration choisie ; donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans cette gamme de concentration ( $R^2 = 0,9970$ ).



**Figure III.7 :** Courbe d'étalonnage de Bleu Méthylène.

Le tracé de l'absorbance en fonction des concentrations filles de CV, porté figure III.8 est linéaire dans la gamme de concentration choisie ; donc la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans cette gamme de concentration ( $R^2 = 0,9977$ ).



**Figure III.8 :** Courbe d'étalonnage de Cristal Violet

#### III.4 Effet du temps de contact de l'adsorption de BM sur $V_m/TiO_2(x\%)$

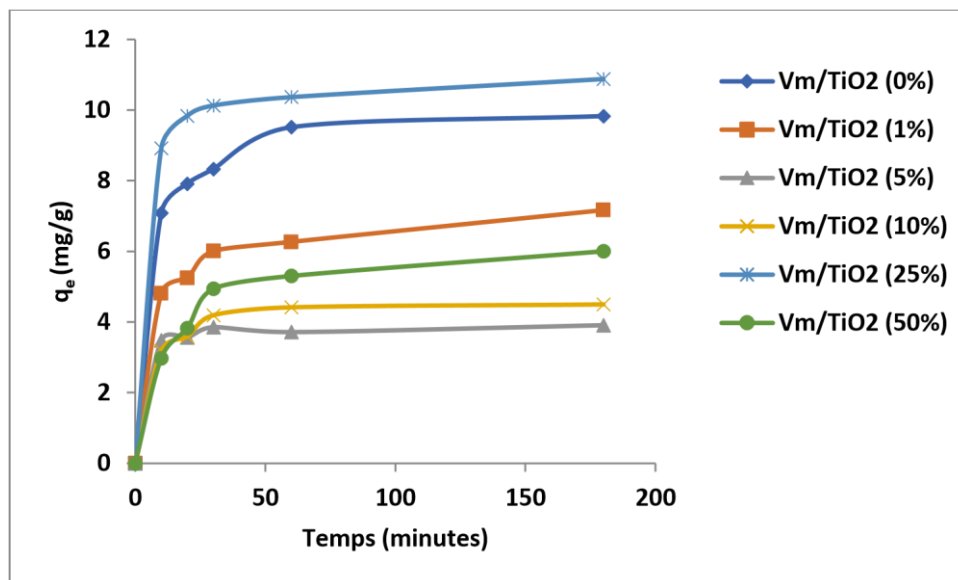
L'effet du temps de contact sur l'élimination par adsorption de BM par le composite  $V_m/TiO_2$

(x%) avec x est égal à (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%) sont illustrés sur la figure (III. 9) Nous avons noté que tous les processus d'adsorption sont rapides pendant les 30 premières minutes de réaction et l'équilibre est atteint en 3 heures.

Le processus d'adsorption rapide au stade initial (0-30 min) peut être attribué au fait que BM peut interagir facilement avec les sites actifs, tandis que le processus de l'adsorption lente est principalement dû à une diffusion plus lente du soluté vers l'adsorbant.

Les capacités d'adsorption maximale de BM sur  $V_m/TiO_2$  sont de 9,83 mg/g, 7,16 mg/g, 3,91 mg/g, 4,49 mg/g, 10,88 mg/g et 6 mg/g pour x égale à (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%) respectivement.

Le composite  $V_m/TiO_2(25\%)$  représente le meilleur pouvoir d'adsorption avec ( $q_e = 10,88$  mg/g).



**Figure III.9 :** Effet du temps de contact de l'adsorption de BM sur  $V_m/TiO_2(x\%)$

### III.5 Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption ont été établies à pH naturel en utilisant 0,1 g de  $V_m/TiO_2(25\%)$  dans 200 mL de solution aqueuse de BM de concentration variable de 4 à 10 mg/L. Les solutions ont été mises sous agitation constante et température ambiante pendant 3 heures. Elles sont ensuite centrifugées pendant 20 minutes et les surnageant ont été analysés par spectrophotomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 665 nm. Les résultats de  $C_e$  (mg/L) obtenus nous a permis de tracer les isothermes d'adsorption de BM par  $V_m/TiO_2(25\%)$ .

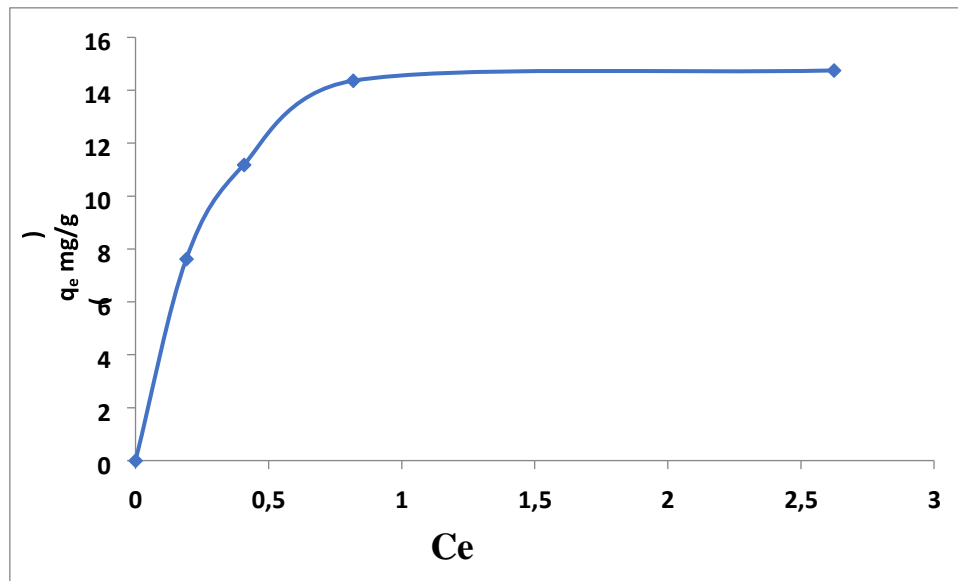


Figure III.10 : Isotherme d'adsorption du colorant BM sur  $V_m/TiO_2(25\%)$

Les tracés des transformées linéaires de Langmuir et de Freundlich sont représentés sur les figures III.11 et III.12

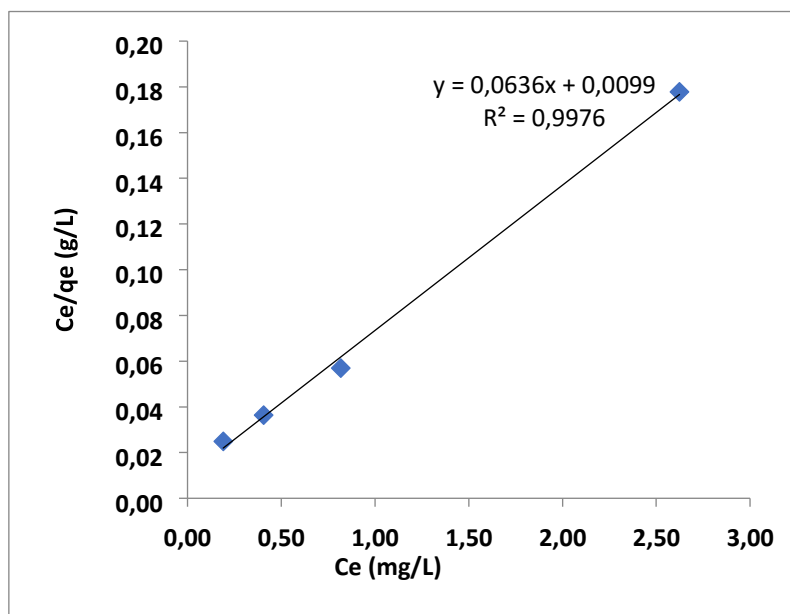
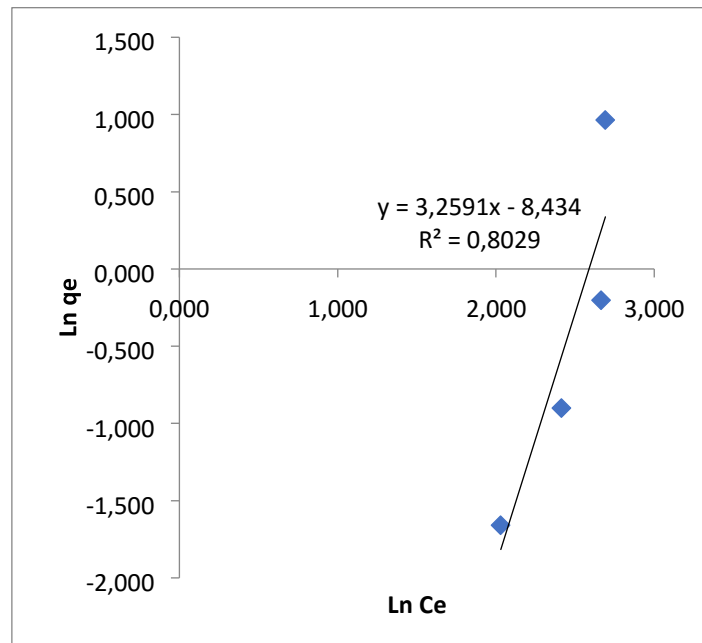


Figure III.11 : Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour l'élimination du colorant BM par  $V_m/TiO_2(25\%)$



**Figure III.12 :** Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour l'élimination du colorant BM par  $V_m/TiO_2$  (25%)

Il en ressort qu'à partir des coefficients de détermination que les résultats expérimentaux suivent le modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,997$ ) et celui de Freundlich est ( $R^2 = 0,802$ ). Les pentes et les ordonnées à l'origine de ces droites permettent de calculer les paramètres respectifs de Langmuir et de Freundlich. Les résultats sont regroupés dans **le tableau (III. 1)**

Modèle de Langmuir			Modèle de Freundlich		
$q_m$ (mg/g)	$K_L$ (L/g)	$R^2$	n	$K_F$	$R^2$
15,9	7,0	0,997	0,31	$2,17 \cdot 10^{-4}$	0,802

**Tableau III.1 :** Paramètres des isothermes d'adsorption du colorant BM sur  $V_m/TiO_2(25\%)$  selon les modèles de Langmuir et Freundlich .

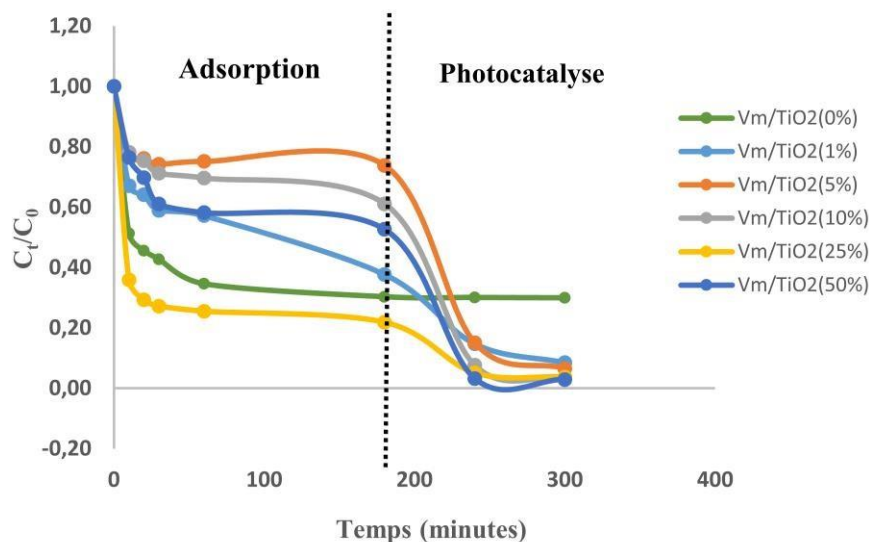
### III.6 Adsorption et photocatalyse du bleu de méthylène en solution aqueuse et en présence de ( $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ )

#### III.6.1 Evolution cinétique de l'adsorption et la photo-dégradation de BM

Cette partie porte sur l'adsorption et la photo-dégradation du colorant BM. L'étude a été réalisée en utilisant le catalyseur synthétisé à différentes rapports de  $\text{V}_m/\text{TiO}_2(\text{x}\%)$  avec x est égal à (0%, 1%, 5%, 10%, 25%, 50%).

Afin de vérifier l'efficacité catalytique du composite préparé au laboratoire, 0,1g de  $\text{V}_m/\text{TiO}_2(\text{x}\%)$  et une solution de BM de concentration initiale égale à 8 ppm ont été introduits dans un réacteur enveloppé avec un papier aluminium. Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, le mélange BM- $\text{V}_m/\text{TiO}_2(\text{x}\%)$  est placé sous agitation pendant 3 heures. Par la suite, le mélange a été exposé au rayonnement polychromatique. Le pH de la solution étant libre et à température ambiante. Le volume final du mélange est égal à 200 mL. Nous avons tracé l'évolution de  $C_t/C_0$  en fonction du temps. Les cinétiques sont représentées sur la **Figure III.13**.

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

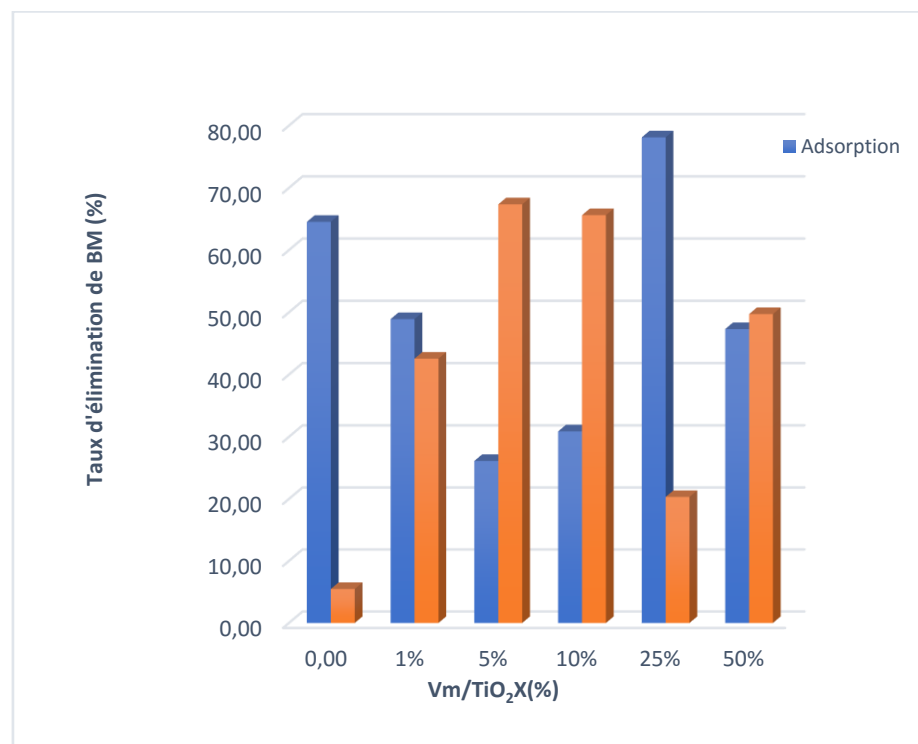


**Figure III.13** : Cinétiques d'adsorption et de photocatalyse du BM en présence

$$\text{V}_m/\text{TiO}_2[\text{BM}] = 8 \text{ ppm}, \text{V}_{\text{sol}} = 200 \text{ mL}, \text{m}_{\text{solide}} = 0,1 \text{ g}$$

L'adsorption du bleu de méthylène sur  $V_m/TiO_2(x\%)$  est rapide au début de la réaction (les premières 30 minutes), puis la réaction devient lente jusqu'à formation d'un pallier. La vitesse initiale élevée est due à la disponibilité de nombreux sites d'adsorption sur la surface ( $V_m/TiO_2(x\%)$ ). En effet le taux d'élimination au cours de l'adsorption est de (64,54%, 48,92%, 26,13%, 30,87%, 78,12%, et 47,32%) correspondant aux rapports de x égal à (0%, 1%, 5%, 10%, 25% et 50%) respectivement, (figure III.14). De toute évidence,  $V_m/TiO_2(25\%)$  présente une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée.

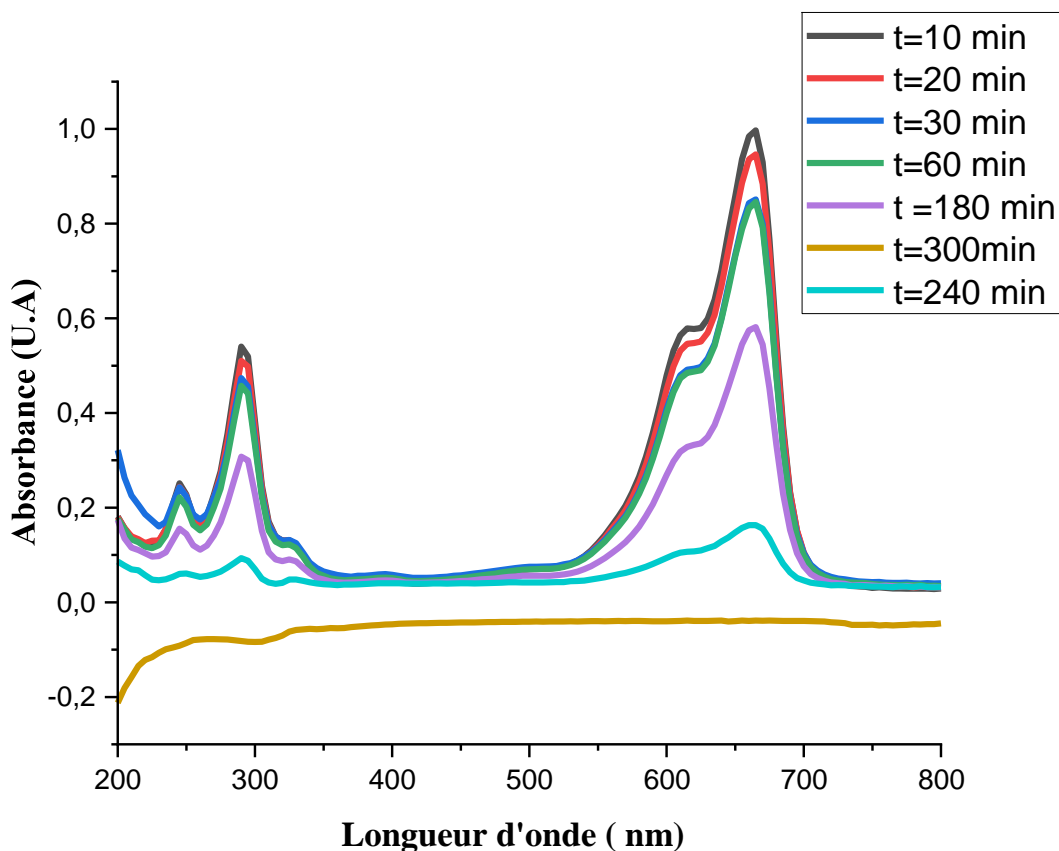
Cependant, dans le cas de  $V_m/TiO_2(5\%)$ , le taux d'élimination de BM est de 93,51 %, pour lequel la dégradation photocatalytique est dominante (67,35%). Pour ce qui est  $V_m/TiO_2(25\%)$ , le taux d'élimination global du BM par adsorption et photocatalyse peut atteindre 98,44%.



**Figure III.14** : Taux d'élimination de BM par adsorption et photodégradation en présence de  $V_m/TiO_2(x\%)$

$V_m/TiO_2(25\%)$  possède la meilleure activité photocatalytique (**Figure III.15**). Sous irradiation par la lumière UV-Visible, BM subit photodégradation en présence de

$V_m/TiO_2(25\%)$  puisque BM montre une diminution rapide de bande d'absorption majeure à 665 nm.



**Figure III.15 :** Evolution UV-Vis de l'adsorption et la photo-dégradation de BM en présence de  $V_m/TiO_2(25\%)$

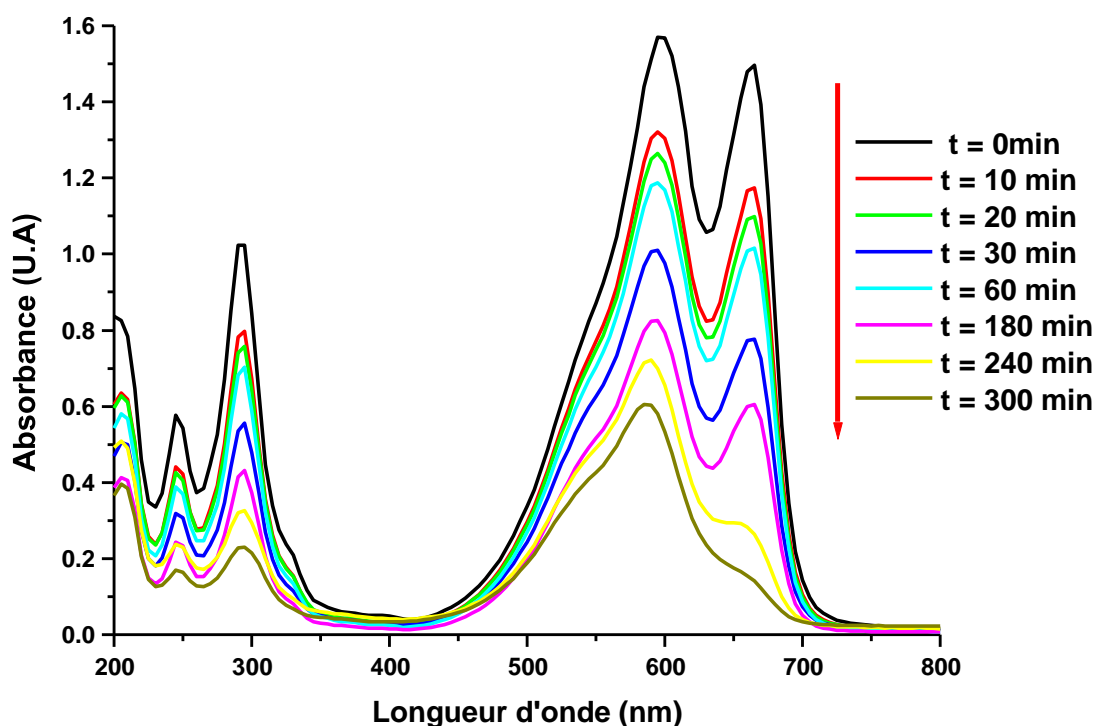
[BM] = 8 ppm,  $V_{sol} = 200$  mL,  $m_{TiO_2/V_m} = 0,1$  g

### III.8 Etude de sélectivité du $V_m/TiO_2(25\%)$ sur les colorants BM + CV

Nous avons étudié la sélectivité de l'élimination de deux colorants connus bleu de méthylène et Cristal Violet par l'adsorption et la photodégradation en présence du matériau  $V_m/TiO_2(25\%)$ . Une solution contenant un mélange équimolaire de deux colorants BM+CV ont été mis en contact avec 0,1g de  $V_m/TiO_2(25\%)$ .

Afin d'atteindre l'équilibre d'adsorption-désorption, le mélange (BM+ CV+ $V_m/TiO_2(25\%)$ ) est placé sous agitation pendant 3 heures à l'obscurité. Par la suite, le mélange a été exposé au rayonnement polychromatique (365 nm). Le pH de la solution étant libre et à température ambiante.

Comme le montre la figure, le colorant BM dans le mélange BM + CV présente une forte diminution de l'absorbance par rapport à CV. La bande caractéristique de BM (665 nm) disparaît après exposition aux rayonnements polychromatiques pour disparaître complètement après 6 heures de réaction. La baisse de l'absorbance de CV à 585 nm (longueur d'onde maximale) est légère. Le taux d'élimination global de CV est de 62,1% alors que qu'il est plus de 90% dans le cas de BM.



**Figure III.16 :** Evolution UV-Vis de l'adsorption et la photo-dégradation du mélange BMCV en présence de  $V_m/TiO_2(25\%)$ .

$$[BM] = 8 \text{ ppm}, [CV] = 8 \text{ ppm}, V_{\text{sol}} = 200 \text{ mL}, m_{TiO_2}/V_m = 0,1 \text{ g}$$

### III.9 Conclusion

Nous avons caractérisé le matériau synthétisé  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ , à l'aide de technique de caractérisation DRX. Les essais expérimentaux ont montré l'efficacité de ce matériau  $\text{V}_m/\text{TiO}_2(25\%)$  dans l'élimination du colorant (BM) et (CV), en milieu aqueux par les processus de l'adsorption et la photocatalyse hétérogène.

## Conclusion générale

Ce travail a pour objectif de synthétiser et caractériser un matériau composite à base de la vermiculite ( $V_m$ ) modifié par l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ), destiné à l'application dans l'élimination des colorants tels que le bleu de méthylène et Cristal Violet par deux processus : adsorption et photocatalyse.

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  $TiO_2$  dans la vermiculite.
- ✚ L'élimination des colorants du bleu de méthylène via le processus de la photocatalyse hétérogène par le composite  $TiO_2/V_m$  a montré une efficacité élevée de ce dernier.
- ✚ Le processus d'adsorption est rapide au début de la réaction (0-30 min) et devient lent pour atteindre l'équilibre après 3 heures.
- ✚ Les capacités d'adsorption maximale de BM sur  $V_m/TiO_2$  sont de 9,83 mg/g, 7,16 mg/g, 3,91 mg/g, 4,49 mg/g, 10,88 mg/g et 6 mg/g pour x égale à (0%, 1%, 2%, 5%, 10%, 25%, 50%) respectivement. Le composite  $V_m/TiO_2(25\%)$  représente le meilleur pouvoir d'adsorption avec ( $q_e = 10,88$  mg/g).
- ✚ Les résultats expérimentaux valident mieux le modèle de Langmuir avec  $q_m = 15,9$  mg/g.
- ✚  **$V_m/TiO_2(25\%)$**  présente une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée, le taux d'élimination global du BM par adsorption et photocatalyse peut atteindre 98,44%.
- ✚ Le taux d'élimination de BM par le processus d'adsorption sur  $V_m/TiO_2(x\%)$  est de (64,54%, 48,92%, 26,13%, 30,87%, 78,12%, et 47,32%) correspondant aux rapports de x égal à (0%, 1%, 5%, 10%, 25% et 50%) respectivement. Cependant, dans le cas de  **$V_m/TiO_2(5\%)$** , le taux d'élimination de BM est de 93,51 %, pour lequel la dégradation photocatalytique est dominante (67,35%).
- ✚ Dans le mélange (BM + CV) /  **$V_m/TiO_2(25\%)$** , le colorant BM présente une forte diminution de l'absorbance par rapport à CV. La bande caractéristique de BM (665 nm) disparaît après exposition aux rayonnements polychromatiques pour disparaître complètement après 6 heures de réaction. Tandis que, la baisse de l'absorbance de CV

## Conclusion générale

---

à 585 nm (longueur d'onde maximale) est légère. Le taux d'élimination global de CV est de 62,1% alors qu'il est plus de 90% dans le cas de BM.

## Résumé

Dans ce travail un nanocomposite à base de la vermiculite, et de nanoparticules de l'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ ) a été synthétisé. Son activité de l'adsorption et la photocatalytique a été testée sur les colorants : Bleu de méthylène (BM) et Cristal Violet (CV).

Tout d'abord, nous avons oxydé la vermiculite par l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ), puis nous avons ajouté du  $\text{TiO}_2$  à différents pourcentages pour former le composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  (x%), x est égal (1%, 5%, 10%, 25%, 50%). La vermiculite oxydée, le  $\text{TiO}_2$ , et  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  ont été caractérisés par technique : diffraction des rayons X (DRX). Les résultats de ces analyses confirment la présence de la vermiculite et du  $\text{TiO}_2$ , dans le composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ .

Le composite  $\text{V}_m/\text{TiO}_2$  (25%) représente le meilleur pouvoir d'adsorption avec ( $q_e = 10,88$  mg/g). Les résultats expérimentaux valident mieux le modèle de Langmuir avec  $q_m = 15,9$  mg/g.  **$\text{V}_m/\text{TiO}_2$ (25%)** présente une capacité d'adsorption beaucoup plus élevée, le taux d'élimination global du BM par adsorption et photocatalyse peut atteindre 98,44%. Dans le mélange (BM + CV) /  **$\text{V}_m/\text{TiO}_2$  (25%)**, le colorant BM présente une forte diminution de l'absorbance par rapport à CV.

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

## Abstract

In this work, a nanocomposite based on vermiculite and titanium oxide nanoparticles ( $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ ) was synthesized. Its adsorption and photocatalytic activity was tested on the dyes: Methylene Blue (BM) and Crystal Violet (CV).

Firstly, we oxidized the vermiculite by nitric acid ( $\text{HNO}_3$ ), then we added  $\text{TiO}_2$  at different percentages to form the composite  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  (x%), x is equal to (1%, 5%, 10 %, 25%, 50%). Oxidized vermiculite,  $\text{TiO}_2$ , and  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  were characterized by technique: X-ray diffraction (XRD). The results of these analyzes confirm the presence of vermiculite and  $\text{TiO}_2$  in the  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  composite.

The  $\text{V}_m/\text{TiO}_2$  (25%) composite represents the best adsorption power with ( $q_e = 10.88 \text{ mg/g}$ ). The experimental results better validate the Langmuir model with  $q_m = 15.9 \text{ mg/g}$ .  $\text{V}_m/\text{TiO}_2$ (25%) presents much higher adsorption capacity, the overall removal rate of MB by adsorption and photocatalysis can reach 98.44%. In the mixture (BM + CV) /  $\text{V}_m / \text{TiO}_2$  (25%), the BM dye shows a strong decrease in absorbance compared to CV.

Keywords:  $\text{TiO}_2$ , Vermiculite, Methylene blue, natural adsorption, Heterogeneous photocatalysis, X-ray diffraction.

## الملخص

في هذا العمل، تم تصنيع مركب نانوي يعتمد على جسيمات الفيرميكلوليت وأكسيد التيتانيوم النانوية ( $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ ). تم اختبار نشاط الامتزاز والتحفيز الضوئي على الأصباغ: الميثيلين الأزرق (BM) والبنفسجي الكريستالي (CV). أولاً قمنا بأكسدة الفيرميكلوليت بحمض النيتريك ( $\text{HNO}_3$ )، ثم أضفنا  $2\text{TiO}_2$  بنسب مختلفة لتكوين المركب  $\text{TiO}_2/\text{V}_m\text{X}$  ( $\text{x}\%$ )، يساوي 1، 5، 10، 25، 50%. تم تشخيص الفيرميكلوليت المؤكسد،  $2\text{TiO}_2$ ، و  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$  بتقنية: حيود الأشعة السينية (XRD). تؤكد نتائج هذه التحاليل وجود الفيرميكلوليت و  $2\text{TiO}_2$  في مركب  $\text{TiO}_2/\text{V}_m$ . يمثل المركب  $2\text{V}_m/\text{TiO}_2$  (25%) أفضل قوة امتصاص بـ  $q_e = 10.88 \text{ mg/g}$ . تتحقق النتائج التجريبية بشكل أفضل من صحة نموذج Langmuir مع  $q_m = 15.9 \text{ mg/g}$ . يقدم  $2\text{V}_m/\text{TiO}_2$  (25%) قدرة امتصاص أعلى بكثير، ويمكن أن يصل معدل الإزالة الإجمالي لـ MB عن طريق الامتزاز والتحفيز الضوئي إلى 44.98%. في الخليط / / (BM + CV) تظهر صبغة BM انخفاضاً قوياً في الامتصاص مقارنة بـ CV. الكلمات المفتاحية: ثاني أكسيد التيتانيوم، الفيرميكلوليت، أزرق الميثيلين، الامتزاز الطبيعي، التحفيز الضوئي غير المتجانس،