

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université AKLI MOHAND OULHADJ-BOUIRA



Faculté des sciences exacte

Département de chimie

Thèse

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE

DOCTORAT

Filière : Chimie

Spécialité : chimie des matériaux

Thème :

Etude de performance photocatalytique de composites à base de
 TiO_2 /Kaolinite

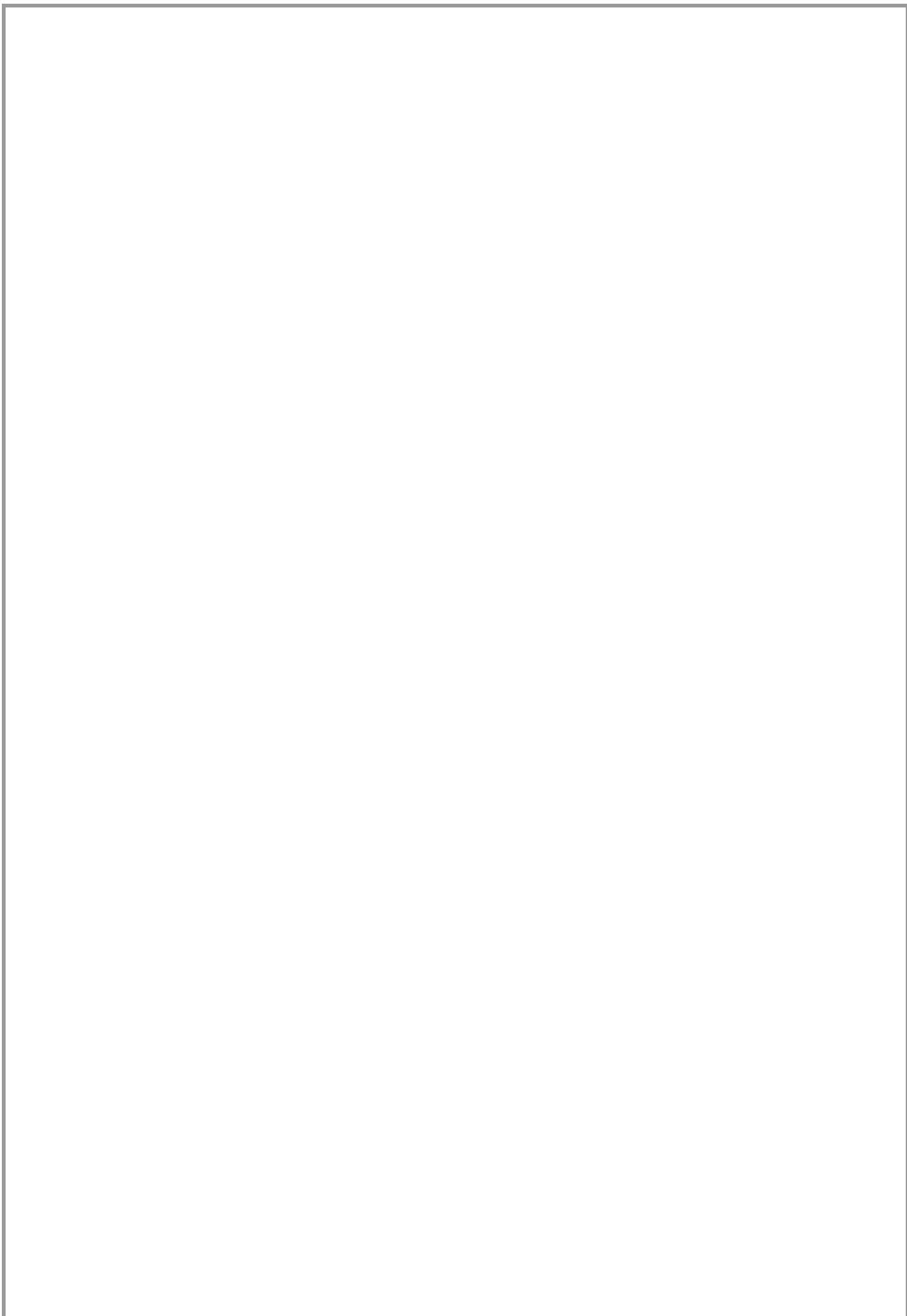
Présentée par :

M FENDI Karim

Soutenue le : 28 / 04 / 2026

Devant le Jury composé de :

Aoudjit Farid	Président	MCA	Université de Bouira
Halem Zohra	Examineur	MCA	Université de Bouira
Chebli Derradji	Examineur	Professeur	Université de Setif
Mouni Lotfi	Directeur Thèse	Professeur	Université de Bouira
Bouzidi Nedjima	Co-directeur de Thèse	Professeur	Université de Bejaia



Remerciement

Au terme de ce travail, je remercie Dieu, le tout puissant et miséricordieux de m'avoir accordé la santé, le courage et la volonté pour pouvoir achever cette thèse.

Je tiens tout particulièrement à exprimer ma gratitude envers mon directeur de thèse *Pr Lotfi Mouni* (LGVRNQ, université de Bouira), pour son soutien constant, sa disponibilité permanente, ses conseils et suggestions pertinentes. Je vous remercie monsieur pour votre confiance, votre gentillesse et pour avoir toujours été derrière moi, c'était un honneur et une chance de travailler à vos côtés.

J'adresse aussi mes sincères remerciements à ma co-directrice de thèse *Pr Bouzidi Nedjma* (université de Béjaia), merci madame pour votre temps, votre disponibilité, vos conseils et éclaircissements.

Je tiens également à témoigner toute ma reconnaissance envers *Pr Abderahim Benabbes* (université de Bouira) pour son aide si précieuse tout au long de la réalisation de ce travail, pour ses conseils, sa disponibilité et sa générosité intellectuelle.

Je remercie infiniment *Dr oudjit Farid* (université de Bouira) de m'avoir fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Je remercie également *Pr Deradji Chebli* (université de Setif) et *Dr Halem Zohra* (université de Béjaia) d'avoir accepté de faire partie du jury et pour le temps accordé pour l'examen de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements envers *Pr Abdelkrim Bouzaza* (université de Rennes) pour sa collaboration et sa contribution.

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude envers mes parents, pour leur confiance, leur soutien indéfectible, leur patience et encouragement. Les mots ne suffisent pas pour leur exprimer ma reconnaissance. Tout est grâce à eux !

Enfin, je remercie l'ensemble des doctorants du laboratoire LGVRNQ et département de chimie pour leur gentillesse, leur bonne compagnie et leur soutien. Je leur souhaite tout le courage et beaucoup de succès.

Merci pour tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, votre aide et soutien m'ont été très précieux.

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	12
------------------------------------	----

Chapitre I :

Généralités sur les argiles et les semi-conducteurs

Partie 1

I. Généralités sur les argiles :.....	15
I.1. Introduction	15
I.2 Définition des argiles	16
I.3. Propriétés physicochimiques d'argile	17
I.3.1 La capacité d'échange cationique	17
I.3.2 Gonflement d'argile :	19
I.3.3 Pouvoir d'adsorption des polluants	19
I.4 Classification des minéraux argileux	19
I.4.1. Les illites	20
I.4.2 Les Vermiculites	21
I.4.3 Les Chlorites	21
I.4.5 Les smectites	22
I.4.6 Les kaolins.....	23
I.4.6.1 propriétés des kaolins	25
I.4.6.2 Traitement des kaolins :	26
I.4.6.3 applications des kaolins :	26
I.4.6.4 Déshydroxylation des kaolins.....	27
I.4.6.5 composition chimique des kaolins.....	28
I.4.6.6 Utilisations des Kaolins :	28
I.4.6.7 La kaolinite (1/1, $d=7\text{Å}^\circ$) :	29
I.4.6.8 Halloysite:.....	30
I.5. Conclusion.....	31

Partie 2

I. Généralités sur les semi-conducteurs	32
I.1. Introduction	32
I.2. les semi-conducteurs Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques	32
I.3. Les semi-conducteurs pour la photocatalyse.....	33
I.4. Le dioxyde de titane (TiO_2).....	35
I.5. Les principaux types cristallographiques de titane	36

I.5.1. TiO ₂ . Anatase	36
I.5.2. TiO ₂ Rutile	37
I.5.3 TiO ₂ Brookite	38
I.6. Avantages et inconvénients de l'utilisation du dioxyde de titane (TiO ₂) comme semi-conducteur photocatalytique.....	39
I.6.1. Avantages	39
I.6.2. Inconvénients	40
I.7. La chimie de surface de l'oxyde de titane.....	41
I.7.1. Groupements chimiques à la surface de titane	41
I.8. TiO ₂ supportés.....	42
I.8.1. Support en Silice	43
I.8.2. Membranes	43
I.8.3. Autres matériaux minéraux	44
I.9. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés de TiO ₂ /argile.....	46
I.10 Conclusion.....	48

Chapitre II :

Les procédés d'oxydation avancée (POAs), Techniques d'analyses et de caractérisation

Partie 1

II.1. Les procédés d'oxydation avancée (POAs)	51
II.2. Procédés non-photochimiques	52
II.2.1. Oxydation électrochimique	52
II.2.2. La sonolyse.....	52
II.2.3. La radiolyse.....	52
II.2.4 Réaction de Fenton (H ₂ O ₂ /Fe ²⁺).....	53
II.3. Procédés photochimiques d'oxydation avancés.....	54
II.3.1 Photolyse directe de l'eau (UV/H ₂ O).....	54
II.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H ₂ O ₂).....	54
II.4. La photocatalyse hétérogène.....	55
II.4.1. Principe de la photocatalyse.....	55
II.4.2. La catalyse hétérogène ou photocatalyse	56
II.4.3. Application de la photocatalyse	56
II.4.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	56
II.4.4.1. La concentration initiale du polluant.....	57
II.4.4.2. La concentration en catalyseur	57
II.4.4.3. Le pH.....	57

II.4.4.4. Taille et structure du photocatalyseur	58
II.4.4.5. Surface spécifique	59
II.4.4.6. La température de réaction	59
II.4.4.7. Concentration et nature des polluants	59
II.4.4.8. Les ions inorganiques.....	60
II.4.4.9. L'effet de l'intensité lumineuse et du temps d'irradiation	60
II.4.4.10. L'oxygène dissous.....	61
II.4.4.11. Effet des dopants sur la dégradation des colorants.....	61
II.5. La dépollution de l'eau et de l'air	61
II.6. Les colorants	62
II.5.1. Généralités sur les colorants textiles.....	63
II.5.2 Classification des colorants.....	64
II.5.2.1 Classification chimique	64
II.5.2.1.1 Les colorants anthraquinoniques	64
II.5.2.1.2 Les colorants xanthènes	64
II.5.2.1.3 Les phtalocyanines	64
II.5.2.1.4 Les colorants nitrés et nitrosés	64
II.5.2.2 Classification tinctoriale.....	65
II.5.2.2.1 Les colorants acides (anioniques).....	65
II.5.2.2.2 Les colorants basiques (cationiques).....	65
II.5.2.2.3 Les colorants réactifs.....	65
II.5.2.2.4 Les colorants directs.....	66
II.5.2.2.5 Les colorants à mordant	66
II.5.2.2.6 Les colorants de cuve	66
II.5.2.2.7. Les colorants au soufre.....	66
II.5.2.2.8 Les colorants développés (ou azoïques insolubles).....	66
II.5.2.2.9. Les colorants dispersés (Plast solubles)	67
II.5.2.2.10. Les colorants azoïques	67
II.6 Les composés organiques volatiles « COV » :	67
II.6.1 Types des composés organiques volatiles « COVs ».....	68
II.6.1.1 Le benzène.....	68
II.6.1.2 Le butyraldéhyde.....	69
II.6.1.3. L'éthylbenzène	69
II.7 Généralités sur le phénomène d'adsorption	70
II.7.1 Types d'adsorption.....	71

II.7.1.1 Adsorption physique.....	71
II.7.1.2 Adsorption chimique	71
II.7.2 Facteurs influençant l'adsorption.....	72
II.7.3 Isothermes d'adsorption.....	72
II.7.3.1 Isotherme de type S	72
II.7.3.2 Isotherme de type L.....	73
II.7.4.3 Isotherme de type H	73
II.7.4.4 Isotherme de type C.....	73

Partie 2

II. Techniques d'analyses et de caractérisations	74
II.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	74
II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)	75
II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	76
II.4 Mesure de surface spécifique par la méthode de BET.....	77
II.5 Spectroscopie UV-Vis de réflexion diffuse (DRS).....	79
II.6 Spectrophotométrie UV-visible	80
II.7 Carbone organique totale (COT)	81

Chapitre III :

Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

III.1 Introduction	84
III.2 les matériaux utilisés	85
III.2.2 Préparation du support.....	86
III.2.3 Synthèse de nanocomposites kaolinite/TiO ₂	86
III.3 Caractérisation du composite kaolinite/TiO ₂	87
III.4 Point de charge zéro (pH _{zpc})	87
III.5 Cinétiques d'adsorption :	88
III.6 Expériences photocatalytiques	88
III.7 Analyse minéralogique des différents échantillons	88
III.7.2 morphologie et microstructure des différents échantillons :	90
III.7.3 Analyse texturale des différents échantillons	92
III.7.4 analyses des échantillons par FTIT(ATR).....	93
III.7.5 Analyse Spectrophotomètre UV-visibles et par DRS des différents échantillons.....	96
III.8 Etude du phénomène d'adsorption	97

III.8.1 Cinétique d'adsorption	97
III.8.2. Isotherme d'adsorption.....	99
III.9 Expériences photocatalytiques	101
III.9.1. Influence de la quantité de photocatalyseur	103
III.9.2. Effet de la concentration du colorant.....	103
III.9.3. Effet du pH	104
III.10. Effet Scavenger.....	105
III.11. Mécanisme de dégradation photocatalytique par kaolinite/TiO ₂	105
III.12. Conclusions	108

Chapitre IV :

TiO₂-MgO/Kaolinite Catalyseurs hybrides : Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

IV .1 Introduction	110
IV .2 Matériaux et méthodes	111
IV .2.1 Matériaux.....	111
IV .3 Synthèse des nanocomposites TiO ₂ -MgO/kaolinite.....	111
IV.4 Caractérisation du composite TiO ₂ -MgO/kaolinite.....	112
IV.5 Expérience de cinétique d'adsorption	113
IV.6 Expériences de photocatalyse.....	114
IV.7 Résultats et discussions	115
IV.7.1 Spectre DRX (Diffraction des rayons X)	115
IV.7.2. Analyse MEB et EDS.....	117
IV.7.3 Analyse BET	119
IV.7.4. Spectres UV-Vis DRS	121
IV.7.5. Spectre Infrarouge (ATR)	123
IV.8 Expériences de photocatalyse.....	124
IV.8.1 Effet de la concentration en colorant.....	126
IV.8.2 Influence de la quantité de photocatalyseur	126
IV.8.3 Traitement de l'air	127
IV.9. Étude d'adsorption	127
IV.9.1. Cinétique d'adsorption	127
IV.9.2. Isothermes d'adsorption	132
IV.10 Conclusion.....	134

Conclusion Générale.....	137
Références bibliographies.....	140

Introduction générale

Introduction générale

Introduction générale

Le rejet des eaux usées provenant de différentes industries représente aujourd'hui une préoccupation croissante pour les environnementalistes. En particulier, les effluents des industries textiles contiennent souvent une grande quantité de colorants non utilisés. Leur déversement direct dans les milieux aquatiques, sans traitement préalable, entraîne une pollution importante de l'eau. De plus, l'exposition à ces colorants persistants peut avoir de graves effets sur la santé humaine, tels que des maladies cancéreuses, des mutations génétiques, des troubles du système nerveux ou des réponses neurologiques altérées.

Pour remédier à ce problème, plusieurs techniques ont été employées, allant des traitements physiques et chimiques aux procédés biologiques. Toutefois, la plupart de ces approches s'avèrent coûteuses, longues, énergivores, et peu rentables. Souvent, elles ne permettent pas une dégradation complète des polluants, mais se contentent de les transformer en d'autres substances également nocives pour l'environnement. Les méthodes chimiques impliquent souvent l'usage de réactifs dangereux, tandis que les procédés biologiques présentent une sélectivité limitée[1]

La dégradation de nombreux polluants organiques à l'aide de photocatalyseurs semi-conducteurs a fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années. Dans le processus de photocatalyse, l'absorption d'une énergie équivalente au gap de bande par le matériau semi-conducteur entraîne la génération de paires électron-trou. Ces charges peuvent ensuite participer à des réactions d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées à la surface du photocatalyseur.[2]

À ce jour, de nombreuses études ont porté sur les nanoparticules de TiO_2 intégrant des oxydes métalliques, adaptées à la catalyse hétérogène. Pour obtenir des photocatalyseurs efficaces, il est essentiel de maîtriser certaines caractéristiques clés telles que la pureté, la porosité, la surface spécifique, l'agrégation des particules et leur cristallinité. Ces propriétés influencent directement les performances du matériau final et dépendent fortement des précurseurs utilisés ainsi que de la méthode de synthèse adoptée. Lors de la fabrication de semi-conducteurs à base de TiO_2 à partir d'alkoxydes de titane (IV), les procédures sont souvent complexes et longues. Les précurseurs les plus courants sont le tétrabutylorthotitanate et l'isopropoxy titanium, auxquels on associe parfois des tensioactifs ou des solvants organiques pour optimiser la structure poreuse du matériau final. Toutefois, ces substances sont à la fois coûteuses et potentiellement dangereuses, ce qui constitue un frein à une production à grande échelle et à la commercialisation de ces photocatalyseurs. Il devient donc indispensable

Introduction générale

d'explorer des voies de synthèse plus simples, utilisant des précurseurs moins onéreux, afin de favoriser le développement industriel des semi-conducteurs à base d'oxydes métalliques. Sol-gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: Effect of the preparation method and their photocatalytic properties [3]

La kaolinite se prête particulièrement bien à la production à grande échelle de matériaux composites argile-photocatalyseur, en raison de ses réserves naturelles abondantes et de la maturité des technologies d'extraction. De plus, les groupes hydroxyles ($-OH$) présents entre les couches de kaolinite peuvent intervenir dans diverses réactions chimiques, renforçant ainsi l'activité photocatalytique. Par ailleurs, la kaolinite est couramment utilisée comme co-dopant avec les semi-conducteurs, car elle présente une bonne dispersibilité, une forte adhérence, une excellente isolation électrique, ainsi qu'une bonne plasticité. Elle possède également des propriétés chimiques intéressantes telles qu'une résistance aux acides et aux bases, une capacité élevée d'échange cationique et une grande aptitude à piéger les électrons. En résumé, les composites photocatalytiques à base de kaolinite offrent de bonnes performances catalytiques, une stabilité chimique remarquable et un coût de préparation réduit. Ces caractéristiques en font un support prometteur pour le dépôt de catalyseurs et justifient des recherches approfondies en ce sens. [4]

Chapitre I :
Généralités sur les argiles
et les semi-conducteurs

Partie 1

I. Généralités sur les argiles :

I.1. Introduction

Les argiles, y compris la bentonite et la kaolinite, sont des minéraux aluminosilicatés hydratés composés de mélanges de minéraux argileux et de cristaux d'autres minéraux tels que le quartz et des oxydes métalliques. Les minéraux argileux, tels que la montmorillonite et la kaolinite, appartiennent à un grand groupe de la famille des phyllosilicates, qui comprend des phyllosilicates hydratés plans et non plans. La structure en couches bidimensionnelles (2D) distincte et les propriétés physico-chimiques uniques des argiles et des minéraux argileux, telles que leur capacité de gonflement et d'échange d'ions, leur permettent d'adsorber divers polluants organiques et inorganiques présents dans l'eau [5]. Les espaces interfoliaires dans certaines structures d'argiles et de minéraux argileux, comme la bentonite, leur permettent de piéger des contaminants, ce qui correspond à leur capacité de gonflement[6]. De nombreux facteurs influencent les performances des argiles et des minéraux argileux lors du processus d'adsorption, notamment la charge de surface, la surface spécifique et les caractéristiques de gonflement. De plus, ces matériaux possèdent une capacité d'échange cationique (CEC), définie comme la quantité d'ions positifs pouvant être échangée par unité de masse de minéral argileux sec. Ces contre-ions cationiques peuvent être échangés avec d'autres cations, ce qui augmente l'affinité des minéraux argileux pour éliminer les polluants organiques et inorganiques cationiques, tels que les colorants et le plomb, respectivement. En revanche, les argiles et les minéraux argileux présentent une capacité d'échange anionique (AEC) faible à moyenne [7]. Par conséquent, des méthodes de modification physique et chimique ont été adoptées pour améliorer leur structure et leurs propriétés de surface afin d'augmenter leur affinité pour les polluants organiques présents dans l'eau [8]

La grande disponibilité des argiles dans la nature, leur abondance, leur grande surface spécifique et la présence de charges électriques à leur surface, notamment leur capacité à échanger des cations présents dans l'espace interfoliaire, les rendent intéressantes. Grâce à leurs diverses propriétés physicochimiques telles que le gonflement, l'adsorption, la capacité d'échange ionique, l'acidité de surface, la catalyse et leur faible perméabilité, les argiles sont utilisées dans de nombreux domaines. Elles sont notamment utilisées comme liants, matériaux

pour céramiques, agents de blanchiment, supports pour le traitement des eaux usées, barrières pour le confinement des déchets radioactifs, ainsi que dans les secteurs cosmétique, pharmaceutique et de la catalyse hétérogène [9].

I.2 Définition des argiles

L'argile, dont le nom dérive du latin *argilla* et du grec *argilos*, est une roche sédimentaire fine résultant de l'altération des roches silicatées sous l'effet de divers agents naturels tels que l'eau, le vent et les variations de température. Elle constitue un composant essentiel de la croûte terrestre et joue un rôle fondamental dans la formation et la fertilité des sols [10].

À l'échelle microscopique, l'argile est constituée de particules extrêmement fines, généralement inférieures à 2 micromètres. Ces particules appartiennent à la famille des phyllosilicates, des silicates d'alumine hydratés qui possèdent une structure en feuillets. Chaque feuillet est composé d'une ou deux couches tétraédriques de silice (SiO_2) associées à une couche octaédrique contenant de l'aluminium, du magnésium ou du fer [11]. L'empilement de ces feuillets forme des structures de type 1 : 1 ou 2 : 1, séparées par un espace interfoliaire où peuvent se loger de l'eau ou des cations échangeables. Cette organisation confère à l'argile une très grande surface spécifique, ainsi qu'une capacité d'échange cationique et un fort pouvoir adsorbant.

Sur le plan géologique, les argiles sont issues de l'altération chimique et physique des roches ignées riches en silicates. Elles sont classées en deux grandes catégories : les argiles résiduelles, qui se forment sur leur roche-mère, et les argiles transportées ou sédimentaires, déplacées par l'érosion avant d'être redéposées ailleurs. Leur composition minéralogique varie selon leur origine, mais elles contiennent généralement des silicates, des oxydes et hydroxydes de fer, des carbonates, de la silice amorphe, des sulfures, ainsi que parfois des matières organiques [12].

Il n'existe pas de définition unique du terme « argile », car celui-ci peut désigner, selon les disciplines, un groupe de minéraux, une taille de particules ($< 2 \mu\text{m}$), un type de roche ou encore une catégorie de sol. Ce matériau naturel complexe est également connu pour ses propriétés plastiques, adhésives et colloïdales, qui en font une matière première précieuse dans de nombreux domaines : poterie, construction (briques, ciments, carrelages), cosmétique, pharmacie, dépollution, et traitement des eaux usées. L'empilement entre ces couches forme un réseau en feuillet.[13]

Les phyllosilicates, qui constituent les principaux minéraux des argiles, sont des silicates structurés en couches. Leur architecture repose sur l'alternance de deux types de plans ioniques : une couche tétraédrique, composée de cations de silicium (Si^{4+}) entourés de quatre atomes d'oxygène formant des tétraèdres, et une couche octaédrique, où des cations tels que l'aluminium (Al^{3+}) ou le magnésium (Mg^{2+}) sont coordonnés à six anions (O^{2-} ou OH^-). Les tétraèdres de silice s'associent par leurs sommets pour former un réseau en cavités hexagonales, tandis que les octaèdres s'agencent en couches continues. L'empilement de ces deux types de couches forme des feuillets caractéristiques, séparés par un espace interfoliaire pouvant accueillir des molécules d'eau, ainsi que des cations alcalins ou alcalino-terreux, en fonction de la nature du minéral.[14]

Ces phyllosilicates apparaissent sous forme de particules très fines, plates et étendues, ce qui explique la plasticité de l'argile à l'état humide et sa rigidité après séchage ou cuisson. La structure repose sur un réseau d'anions (O^{2-} ou OH^-), dans lequel s'insèrent des cations de plus petit rayon ionique, assurant la stabilité et la cohésion de l'ensemble. Cette organisation particulière est à l'origine des propriétés physico-chimiques uniques des argiles et détermine leur comportement dans diverses applications [15].

I.3. Propriétés physicochimiques d'argile

Les argiles possèdent diverses propriétés physico-chimiques remarquables, parmi lesquelles on peut citer :

Capacité d'échange cationique

Propriétés de gonflement

Son pouvoir d'adsorption des polluants

I.3.1 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (CEC) désigne la quantité maximale de cations qu'une argile est capable de retenir sur sa surface. Ce mécanisme repose sur un échange entre les cations présents dans les espaces interfoliaires (comme Na^+ , K^+ ou Ca^{2+}) et les charges négatives générées dans le réseau cristallin de l'argile. Ces charges négatives proviennent généralement de substitutions isomorphes : des cations de valence plus faible remplacent des cations de valence plus élevée dans les couches tétraédriques ou octaédriques. Par exemple, dans la montmorillonite, cette substitution se produit dans la couche octaédrique où l'ion Al^{3+} est

partiellement remplacé par l'ion Mg^{2+} , entraînant ainsi un déficit de charge compensé par les cations échangeables.

Des études menées sur les smectites indiquent que celle-ci portent une charge négative à leur surface, neutralisée par des cations dits « compensateurs ». La principale origine de cette charge de surface provient des substitutions isomorphiques au sein du réseau cristallin, résultent du remplacement des atomes d'aluminium de la couche octaédrique par des atomes de même taille mais de charge inférieure Mg^{2+} ou Fe^{2+} . D'autres facteurs interviennent également dans la formation de cette charge c'est-à-dire certaines imperfections au sein du réseau cristallin telles que la présence de liaisons rompues en bordure des particules ou celle d'hydroxyles structuraux en surface (par exemple les groupes silanol ou aluminol des feuillets). [16] Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible des cations contenus dans les solutions environnantes. Les faibles liaisons ioniques créées entre les cations compensateurs et les feuillets les rendent réversiblement échangeables.

La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière. Elle s'exprime en centimoles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux [17].

La capacité d'échange cationique (CEC) externe est déterminée par la quantité de sites disponibles pour fixer les cations à la surface externe des argiles. Aux extrémités des feuillets, les atomes de silicium et d'oxygène dans les couches tétraédriques, ainsi que ceux d'aluminium et d'oxygène dans les couches octaédriques, présentent des valences non saturées. Pour équilibrer ces déséquilibres, des molécules d'eau s'y insèrent, entraînant la formation de groupes fonctionnels tels que les silanols (Si-OH) et les aluminols (Al-OH). Selon le pH du milieu, ces groupes peuvent capter ou céder des protons, permettant ainsi des échanges avec d'autres cations. Par conséquent, la quantité et la nature des charges présentes aux bords des feuillets dépendent directement du pH. Langmuir a montré que les charges de bordure de feuillet prennent une importance plus significative lorsque la taille des particules diminue. Ces phénomènes expliquent environ 20% de la capacité totale d'échange d'une smectite. La CEC interne reflète le déficit de charge des feuillets 2 : 1 ; elle dépend donc des charges permanentes. La substitution la plus fréquente est celle de Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique [18]. Chez la kaolinite, l'échange cationique repose essentiellement sur un mécanisme lié aux charges de surface. Toutefois, la distance relativement importante entre les sites anioniques

situés au sein de la couche octaédrique et les cations échangeables à la surface des feuillets limite l'intensité des interactions électrostatiques. Par ailleurs, des substitutions isomorphes du silicium par l'aluminium peuvent survenir dans la couche tétraédrique. En comparaison, la montmorillonite se distingue par une capacité d'échange cationique particulièrement élevée, variant généralement entre 80 et 150 meq/100g. Cette propriété résulte de substitutions isomorphes marquées au sein des couches octaédriques et tétraédriques, induisant un important déficit de charge, lequel est compensé par la présence de cations échangeables [19].

I.3.2 Gonflement d'argile :

Le gonflement des argiles constitue une propriété remarquable. Il se manifeste par l'augmentation de l'espacement entre les feuillets sous l'effet d'une modification des interactions électrostatiques entre les cations interfoliaires hydratés et les couches d'argile, notamment en présence d'eau. Ce phénomène a lieu principalement dans l'espace interfoliaire, où l'introduction de molécules d'eau entraîne une séparation des feuillets. Parmi les argiles, la montmorillonite (MMT) se distingue par une forte capacité de gonflement ainsi qu'un haut degré de viscosité, ce qui en fait un matériau particulièrement intéressant pour diverses applications [20]

I.3.3 Pouvoir d'adsorption des polluants

Depuis de nombreuses années, les chercheurs s'intéressent à l'utilisation des argiles pour la réduction de la toxicité des polluants présents dans les eaux usées [21]. Grâce aux interactions fortes entre leur surface et les structures moléculaires des contaminants, les argiles sont capables d'adsorber jusqu'à 70 % de ces substances. Parmi elles, la montmorillonite se démarque comme un matériau adsorbant très prometteur, en raison de sa grande surface spécifique, son abondance naturelle et son faible coût. De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de cette barrière d'adsorption [22].

I.4 Classification des minéraux argileux

Les minéraux argileux se distinguent principalement par la manière dont leurs feuillets élémentaires sont empilés et décalés, ainsi que par les substitutions isomorphiques qui peuvent se produire dans leur réseau cristallin. Par exemple, dans les beidellites, certains cations de silicium (Si^{4+}) peuvent être remplacés partiellement par des cations d'aluminium (Al^{3+}) ou de magnésium (Mg^{2+}), modifiant ainsi la structure et les propriétés du minéral.

La cohésion entre les feuillets élémentaires dépend du type de liaisons présentes. Dans certaines argiles comme la kaolinite, elle est assurée par des interactions faibles telles que les forces de Van der Waals et les liaisons hydrogène. L'épaisseur des feuillets ainsi que leurs propriétés physiques et chimiques permettent d'identifier différentes familles d'argiles, chacune possédant des caractéristiques spécifiques.

Cette diversité structurale et chimique justifie une classification détaillée des minéraux argileux, basée sur l'agencement des couches tétraédriques et octaédriques, la composition chimique, et la nature des interactions interfoliaires.

Ces minéraux argileux sont généralement regroupés en plusieurs grandes familles, parmi lesquelles on distingue notamment :

I.4.1. Les illites

Ce sont des minéraux argileux appartenant à la famille des phyllosilicates de type 2:1, caractérisés par une structure composée d'une couche octaédrique d'aluminium insérée entre deux couches tétraédriques de silicium. Elles présentent une surface spécifique relativement élevée, généralement comprise entre 100 et 175 m²/g, ainsi qu'une capacité d'échange cationique (CEC) modérée, variant entre 25 et 40 meq/100g.[23]

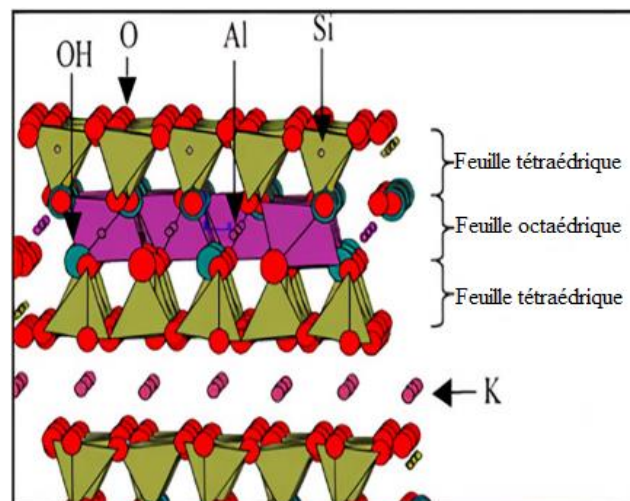


Figure I.1. Structure cristalline des illites [25]

Chimiquement, les illites sont riches en calcium et en fer, tout en contenant de faibles quantités de magnésium. Leur structure lamellaire leur confère une bonne aptitude à l'adsorption, ce qui en fait d'excellents matériaux pour la rétention des substances toxiques et des impuretés, notamment dans le traitement des eaux et la dépollution des sols.[24]

I.4.2 Les Vermiculites

Ils possèdent une structure cristalline proche de celle des smectites, mais se distinguent par une densité de charge plus élevée. Leurs interlamelles contiennent principalement des ions magnésium (Mg^{2+}) accompagnés de molécules d'eau. Ces minéraux présentent une surface spécifique remarquable, avoisinant les $750 \text{ m}^2/\text{g}$, ainsi qu'une capacité d'échange cationique comprise entre 100 et 150 mEq/100g. La vermiculite est présente dans divers environnements géographiques, allant des zones polaires aux régions tropicales, en passant par les milieux arides ou fortement arrosés [26]. Elle est riche en magnésium et possède le pouvoir de dilatation lorsqu'elle est soumise à de grande température [27].

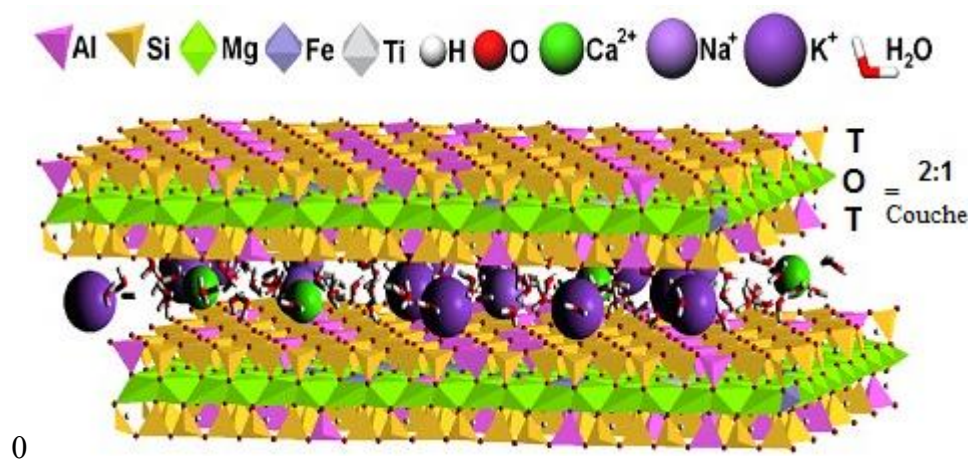


Figure I.2. Structure cristalline des Vermiculites [28]

I.4.3 Les Chlorites

Ce sont des minéraux argileux appartenant à la famille des phyllosilicates de type 2:1:1. Leur structure est composée d'un feuillet 2:1, constitué de deux couches tétraédriques de silicium encadrant une couche octaédrique d'aluminium ou de magnésium, auquel s'ajoute un feuillet supplémentaire de type brucite ($Mg(OH)_2$) inséré dans l'espace interfoliaire. Cette configuration particulière confère aux chlorites une surface spécifique relativement faible, de l'ordre de $2 \text{ m}^2/\text{g}$, ainsi qu'une capacité d'échange cationique (CEC) variant entre 5 et 15 meq/100g.

Sur le plan chimique, les chlorites sont des silicates hydratés contenant principalement de l'aluminium, du magnésium et du fer. Leur apparence est généralement verte, bien que des variantes de couleurs jaune, rouge ou blanche puissent également être observées selon leur composition et leur environnement géologique [29].

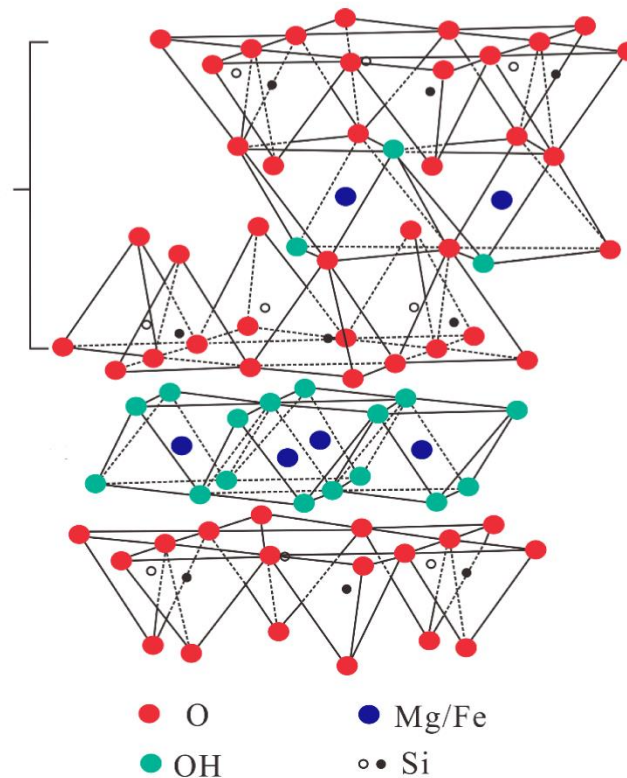


Figure I.3. Structure cristalline des chlorites [30]

I.4.5 Les smectites

Ce sont des minéraux argileux appartenant à la famille des phyllosilicates de type 2:1, caractérisés par l'insertion de cations dans l'espace interfoliaire, lesquels peuvent être échangés avec d'autres cations présents dans leur environnement. Leur structure se compose de deux couches de silicium (Si) encadrant une couche octaédrique qui peut contenir des cations tels que l'aluminium (Al), le magnésium (Mg), le fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}). Les cations présents dans l'espace interfoliaire confèrent aux smectites leur caractère gonflant, leur permettant d'incorporer diverses molécules, telles que l'eau, le glycérol et d'autres molécules organiques.

Les smectites se distinguent par une surface spécifique très élevée, généralement entre 700 et 840 m^2/g , ainsi qu'une capacité d'échange cationique (CEC) significative, allant de 80 à 100 meq/100g. Le terme "smectite", dérivé du grec "smektos" signifiant "savon", désigne une famille d'argiles comprenant des minéraux tels que les montmorillonites, les bentonites et les saponites. La montmorillonite (MMT), une des principales argiles de cette famille, est une argile blanche riche en silicates, aluminium et magnésium, avec une formule chimique complexe incluant des cations de fer (Fe), de magnésium (Mg) et d'autres éléments métalliques.

La montmorillonite possède des propriétés remarquables, avec une surface spécifique de l'ordre de $250 \text{ m}^2/\text{g}$ et une CEC d'environ $30 \text{ mEq}/100 \text{ g}$. Elle est également caractérisée par un poids moléculaire de $1101,2545 \text{ g/mol}$. Ce type d'argile est souvent classé parmi les argiles dioctaédriques, ce qui signifie que deux des trois cavités de la couche octaédrique sont occupées par des cations trivalents, contrairement aux argiles trioctaédriques, où toutes les cavités octaédriques sont remplies par des cations divalents [31].

Il existe un nombre important de minéraux argileux qui diffèrent selon l'arrangement des couches tétraédriques et octaédriques et selon leurs épaisseurs.

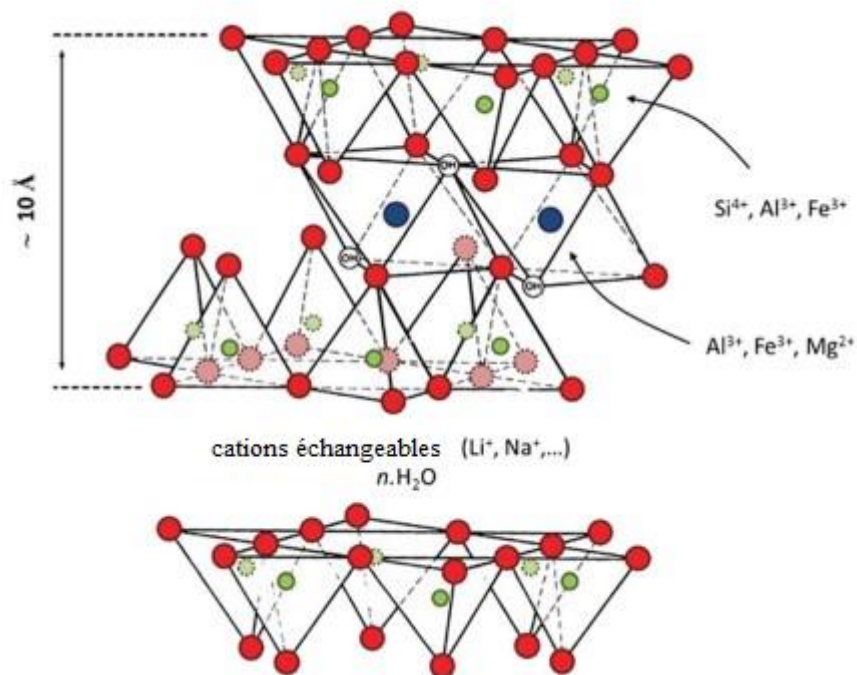


Figure I.4. Structure cristalline des smectites [32]

I.4.6 Les kaolins

Le terme « kaolin » provient du nom de la localité chinoise Kao-Ling, réputée pour ses matières premières utilisées dans la fabrication de la porcelaine [33]. C'est l'une des matières premières les plus répandues dans le monde.

Il s'agit de l'une des ressources minérales les plus largement répandues à l'échelle mondiale. Le kaolin appartient à la famille des argiles, au même titre que les montmorillonites et les illites. Sa phase minéralogique dominante est la kaolinite, un hydrosilicate d'aluminium de formule $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (avec $n \geq 4$). Généralement, le kaolin résulte de l'altération d'anciennes roches feldspathiques sous l'effet d'agents comme le dioxyde de carbone, donnant naissance à des argiles et des kaolins.

Les kaolins issus de gisements primaires contiennent, en plus de la kaolinite ou de la halloysite, des fragments résiduels de la roche mère inaltérée ainsi que des produits secondaires de décomposition, composés principalement de minéraux divers et d'impuretés peu solubles. La pureté et la qualité d'un kaolin dépendent fortement de la nature et de la proportion de ces éléments secondaires. Certains kaolins naturels, tels que celui du Djebel Debbagh dans l'est algérien, peuvent être utilisés sans traitement préalable, tandis que d'autres nécessitent un enrichissement en kaolinite par séparation des phases indésirables. Ce matériau, à la fois tendre, réfractaire et friable, peut être facilement réduit en poudre, ce qui le rend adapté à diverses applications industrielles [34] [35].

Les kaolins ne représentent pas une substance homogène ou unique, mais plutôt un assemblage complexe de minéraux variés. Ils sont constitués de silicates d'alumine hydratés, organisés selon une structure en feuillets [36]

Les kaolins présentent une organisation en couches planes infinies, constituées d'unités structurales de type tétraédrique (T) et octaédrique (O) connectées entre elles par leurs sommets. Cette configuration, qui confère une très grande surface spécifique, associée à des propriétés physico-chimiques particulières, rend les argiles aptes à échanger divers cations et anions, soit au sein de leur réseau cristallin, soit à leur surface.

Dans la nature, la kaolinite se présente sous forme de feuillets résultant de l'empilement d'une couche octaédrique d'aluminium située sous une couche tétraédrique hexagonale de silicium. Les sommets des octaèdres qui ne sont pas connectés aux tétraèdres sont généralement occupés par des groupes hydroxyles (OH^-). La kaolinite se cristallise dans un système triclinique, avec les paramètres cristallographiques suivants [37]:

$$a=5,119 \text{ \AA}; b=8,932 \text{ \AA}; c=7,391 \text{ \AA};$$

$$\alpha= 91,60^\circ; \beta= 104,8^\circ; \gamma =89,9^\circ$$

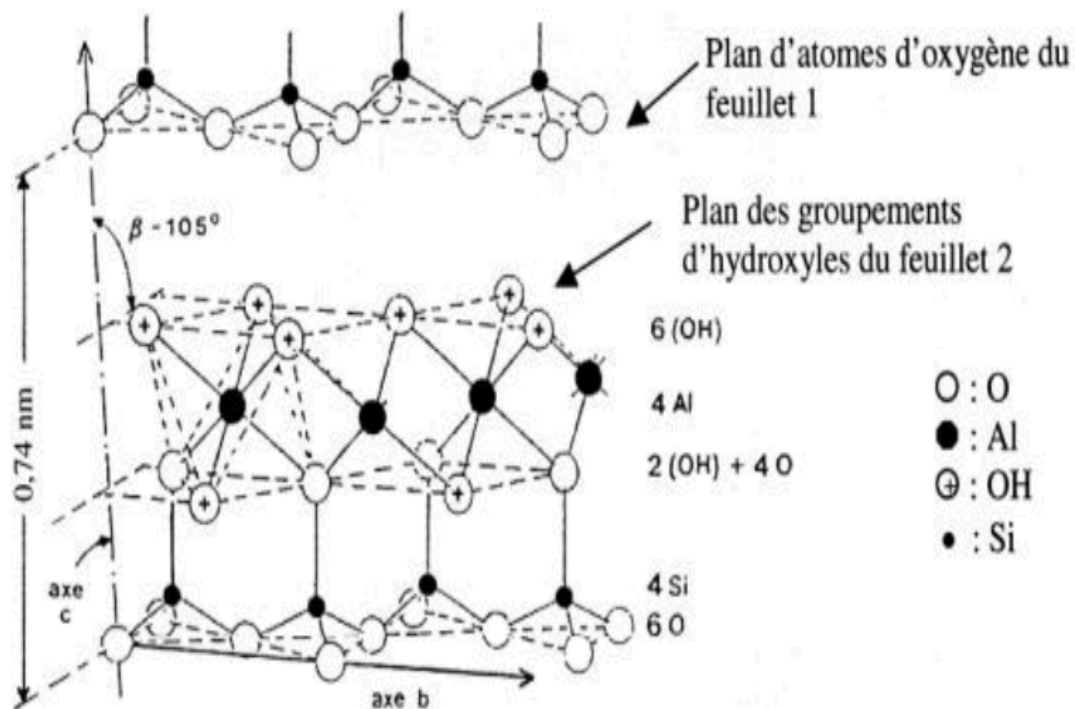


Figure I.5. Structure cristallographique du kaolin [38]

I.4.6.1 propriétés des kaolins

Résumons les propriétés du kaolin dans le tableau suivant :

Tableau I.1. Propriétés générales du kaolin

Propriétés	Valeurs
Formule chimique	$Al_2Si_2O_5(OH)_4$
Masse Volumique (g /cm ³)	2,60 2,63
Duretés (mohs)	2 2,5
Coefficient de dilatation linéaire (20–700°)	5 7.10 3
Conductivité thermique (cal /cm.s. °C)	4 5. 10 3
Température d'utilisation (°C)	1400
Résistance de flexion (kg/cm ²)	50 210
Couleur	Blanc
Système cristallin	Triclinique
Surface BET (m ² /g)	13,69

I.4.6.2 Traitement des kaolins :

En raison de la sensibilité du processus de kaolinisation aux variations des flux hydrothermaux, aux variations de température au sein du granite, ainsi qu'aux hétérogénéités de sa composition, les caractéristiques du kaolin peuvent varier au sein d'un même gisement. Ainsi, afin d'obtenir un produit final aux propriétés homogènes et répondant aux exigences commerciales, il est nécessaire de soumettre le kaolin extrait à une série de traitements spécifiques après son extraction [39].

Pour être commercialisable, un kaolin doit généralement répondre à plusieurs critères : conserver une blancheur après cuisson à 1400 °C, présenter une granulométrie maximale (en général autour de 20 µm, sans dépasser 50 à 63 µm), et contenir au moins 80 % en masse de kaolinite. De nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude du comportement thermique du kaolin. La première transformation significative est une réaction endothermique qui se produit généralement entre 450 et 600 °C, selon la majorité des travaux. Cette étape correspond à la déshydroxylation complète de la kaolinite présente dans le matériau, menant à la formation de méta-kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), un composé amorphe résultant de la perte de l'eau structurale [40].

La réaction exothermique observée aux alentours de 980 °C constitue un point de divergence parmi les chercheurs. Un premier courant d'interprétation attribue cette réaction à la formation d'une phase spinelle d'alumine ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Y}$) [41][31], tandis qu'un autre groupe y voit plutôt le début de la nucléation de la mullite ou de phases associées [42][43].

Le second courant de recherche attribue cette réaction exclusivement à la nucléation de la mullite [44][45]. Toutefois, l'hypothèse avancée par le premier groupe reste majoritairement acceptée [41][46]. Ainsi, la transformation observée dans la plage de 1100 à 1200 °C, généralement associée à la formation de la mullite ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$) [42], ne signifie pas nécessairement que cette phase cristalline débute sa formation uniquement à partir de 1100 °C, mais elle pourrait commencer à se développer à des températures plus basses [40][47].

I.4.6.3 applications des kaolins :

À l'échelle microscopique, le kaolin se compose de cristaux à morphologie lamellaire. Cette organisation cristalline confère au minéral plusieurs propriétés physicochimiques, notamment une viscosité caractéristique, qui le rendent polyvalent dans de nombreuses applications industrielles.

Grâce à son point de fusion élevé, le kaolin est utilisé comme matériau réfractaire pour l'isolation thermique.

Sa structure particulière en fait un excellent pigment de surface dans la fabrication du papier, améliorant la blancheur, la brillance et la texture tout en empêchant la diffusion de l'encre. Il est également utilisé comme charge dans les cartons et comme composant dans les encres d'impression.

Le kaolin est prisé dans la céramique, notamment pour la porcelaine, en raison de sa plasticité, de sa teinte claire et de sa solidité.

Minéral d'une grande pureté, le kaolin est essentiel à la fabrication de porcelaine. Dans l'industrie papetière, il est employé à la fois comme charge interne et comme couche de finition. Sa blancheur renforce la luminosité et l'opacité du papier, tandis que la taille et la forme de ses particules améliorent le rendu d'impression, notamment pour les papiers de qualité supérieure tels que les magazines, les brochures et les emballages de luxe.

Lorsqu'il est chauffé à des températures supérieures à 1000 °C, le kaolin se transforme en mullite et en phase vitreuse. Cette transformation est exploitée dans la production de faïences, d'articles sanitaires, de carrelages ou de vaisselle, où le kaolin apporte à la fois plasticité, résistance mécanique et stabilité dimensionnelle à haute température, tout en limitant les déformations thermiques.

Dans le domaine des revêtements, le kaolin améliore les propriétés mécaniques, optiques et rhéologiques des peintures. Les formes calcinées sont particulièrement adaptées aux formulations mates et satinées, auxquelles elles confèrent une meilleure opacité.

Le kaolin est aussi utilisé dans les matériaux en caoutchouc, où il renforce la rigidité, la résistance à l'usure et la solidité. Dans les plastiques, il améliore la finition, la stabilité dimensionnelle et la résistance chimique, tout en réduisant le retrait et la fissuration pendant les processus de mise en forme et de polymérisation.

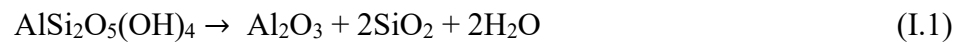
Il joue également un rôle important dans la fabrication des fibres de verre utilisées comme renfort dans divers secteurs tels que l'automobile, le nautisme, les équipements sportifs, ou encore l'aéronautique.

I.4.6.4 Déshydroxylation des kaolins

Il s'agit de la réaction au cours de laquelle les hydroxyles structuraux sont éliminés de la kaolinite. Il se forme une phase appelée méta kaolinite [48][49]. La température de

décomposition dépend de l'origine du matériau, des conditions expérimentales et de la pression partielle de vapeur d'eau. Le maintien d'une pression partielle de vapeur d'eau influe sur la déshydroxylation.

La réaction globale de déshydroxylation peut se schématiser ainsi :



Elle peut également se décomposer en plusieurs étapes. La première étape est la dissociation des groupements hydroxyles et la formation de molécules d'eau. Il s'agit du transfert d'un proton entre deux groupes hydroxyles mais également de la transformation structurale.

Le silicium est présent sous différentes formes de coordination, notamment à 4, 5 ou 6 voisins. Il peut se retrouver sous forme de silice amorphe caractérisée par des sites Q^4 , ou bien intégré dans une structure mixte SiO_2 , où les tétraèdres sont connectés à un ou deux atomes d'aluminium, correspondant aux sites $Q^4(1\text{Al})$. Par ailleurs, certains atomes de silicium conservent une liaison hydroxyle, indiquant la présence de sites Q^3 [50][51].

I.4.6.5 composition chimique des kaolins

Le kaolin est représenté par la formule chimique $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, laquelle correspond à des proportions massiques théoriques bien définies de ses constituants :

Tableau I.2. Teneurs massiques des composants du kaolin

Composants	Teneur massique
Al_2O_3	36,53%
2SiO_2	46,50%
H_2O	13,95%

La masse molaire est de 258 g/mol.

I.4.6.6 Utilisations des Kaolins :

Le métakaolin est une pouzzolane de synthèse et sa première utilisation, antérieure à 1962, concerne le béton de barrage de Jupia Dam au Brésil [52]. L'introduction de matériaux à propriétés pouzzolaniques comme le métakaolin, en remplacement d'un pourcentage du ciment Portland dans les mortiers et bétons peut être envisagée car ces pouzzolanes sont utilisées pour réagir avec la Portlandite pour produire des hydrates de nature proche de ceux du ciment. La réglementation ASTM 618-71 sur le ciment indique qu'une pouzzolane est un matériau siliceux

ou silico-alumineux, ne possédant pas ou peu de propriétés liantes en lui-même, mais qui, lorsqu'il est finement broyé et en présence d'eau, peut réagir chimiquement avec l'hydroxyde de calcium ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) à température et pression ordinaires pour former un liant.

I.4.6.7 La kaolinite (1/1, $d=7\text{Å}$) :

C'est un minéral argileux 1:1 de formule chimique $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. Les roches riches en kaolinite sont identifiées comme du kaolin ou du kaolin [53] La kaolinite est dérivée du kaolin, très courant, et est une corruption du chinois Jailing (Pinyin ; romanisation Wade-Giles Kao-ling), qui signifie « haute crête » [54]. L'altération chimique du silicate d'aluminium tel que le feldspath entraîne la formation d'un minéral terreux tendre, généralement blanc (argile phyllosilicate dioctaédrique). La dickite et la nacrite sont des formes rares de kaolinite qui sont chimiquement similaires à la kaolinite mais de nature amorphe. La kaolinite est électrostatiquement neutre et présente une symétrie triclinique. La liaison hydrogène se trouve entre les atomes d'oxygène et les ions hydroxyles des couches appariées. Étant donné que la liaison hydrogène est faible, les mouvements aléatoires entre les couches sont assez courants, ce qui entraîne une cristallinité plus faible des minéraux de kaolinite que celle de la kaolinite triclinique. La structure idéale de la kaolinite n'a pas de charge. Par conséquent, la structure de la kaolinite est fixée en raison de la liaison hydrogène ; il n'y a donc pas d'expansion entre les couches ou une faible capacité de retrait-gonflement lorsque l'argile est mouillée. La kaolinite ne gonfle pas dans l'eau et a de faibles surfaces spécifiques et une faible capacité d'échange cationique (< 1 centimole/kg). En raison de la faible surface spécifique et de la faible substitution isomorphe, la kaolinite a une faible capacité à adsorber les ions [55]. Les couches composites de kaolinite ont une épaisseur de 7Å et l'espacement axe c /intercouche est également de 7Å . La dickite et la nacrite sont des formes polytypiques de kaolinite constituée d'une double couche 1:1 et ont une symétrie monoclinique. La dickite et la nacrite se différencient par des séquences d'empilement différentes des deux couches de silicate 1:1 [56]

Le minéral halloysite, dont la structure en couches 1:1 est celle de la kaolinite, possède une seule couche de molécules d'eau entre deux couches avec un espacement c /espacement intercouche de $10,1 \text{Å}$, ce qui le distingue de la kaolinite. Il est illustré par sa forme tubulaire, contrairement à la forme lamellaire des particules de kaolinite. La déshydratation se produit lors d'un chauffage doux de l'halloysite et se transforme irréversiblement en kaolinite.

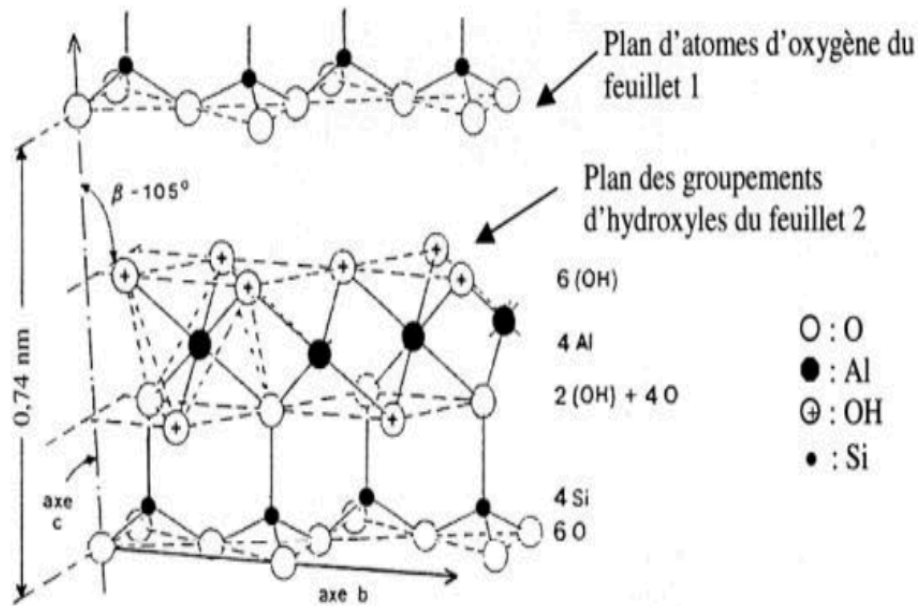


Figure I. 6. Structure cristallographique de la kaolinite [57]

I.4.6.8 Halloysite:

L'halloysite possède une forme hydratée de composition $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, qui se transforme irréversiblement en une variété déshydratée principalement à des températures relativement basses (60°C) ou lorsqu'elle est dirigée vers des conditions de faible humidité relative. La forme déshydratée de l'halloysite a un espacement basal d'une épaisseur de couche de kaolinite (environ $7,2 \text{ \AA}$), tandis que l'espacement basal de la forme hydratée est d'environ $10,1 \text{ \AA}$. La différence de $2,9 \text{ \AA}$ est due à l'épaisseur d'une couche d'eau. Par conséquent, sous forme hydratée, les couches d'halloysite sont séparées par des couches d'eau monomoléculaires qui sont perdues lors de la déshydratation [56]

C'est une argile phyllosilicate à deux couches (feuilles). Les composants principaux sont le Si et l'Al, de forme deux couches sont séparées par une couche de molécule d'eau, ce qui entraîne d'une part, un écart réticulaire total de $10,1 \text{ \AA}$ et une certaine indépendance des feuilles, et d'autre part, un enroulement en tube comme décelé par le microscope électronique.

Une feuille élémentaire de l'halloysite est constituée par une couche de tétraèdre de silice à une couche d'octaèdre d'alumine [58].

L'halloysite est un constituant important d'un grand nombre de roches argileuses. Elle se présente sous forme de masse compacte blanche au légèrement jaune pâle, ayant un lustre gras, difficile de délayer dans l'eau.

Ces caractéristiques physiques principales sont les suivants :

Indice de réfraction :	1.53 à 1.55
Dureté :	2
Poids moléculaires :	294.14
Densité :	2.6

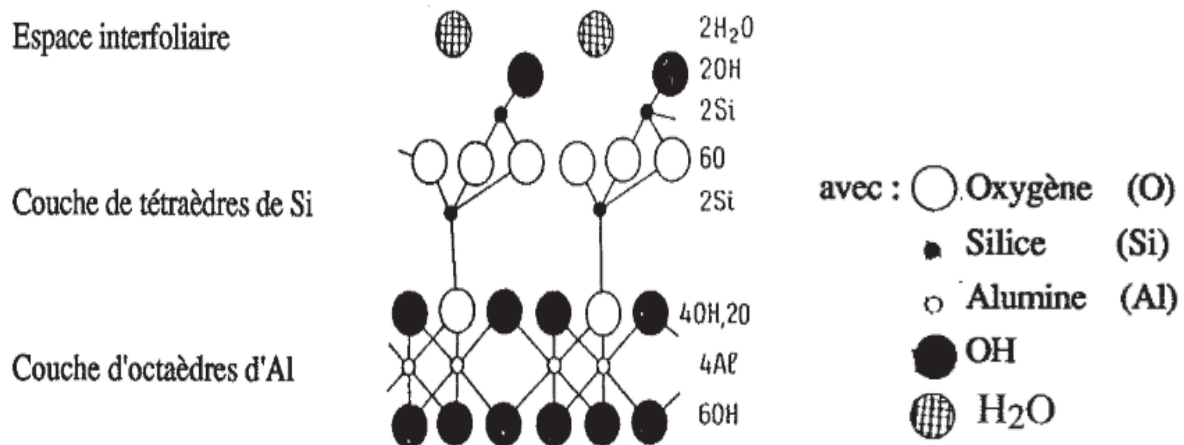


Figure I.7. Structure de l'halloysite [59]

I.5. Conclusion

Les formes naturelles et modifiées des minéraux argileux possèdent une capacité exceptionnelle à éliminer divers contaminants. Toutefois, les méthodes de modification permettent d'améliorer les propriétés d'adsorption des minéraux argileux, ce qui augmente le nombre de sites d'adsorption et de groupes fonctionnels capables de capter différents polluants environnementaux [60]. Cette revue met en évidence l'importance des méthodes de modification ainsi que le développement croissant de nouvelles approches de préparation des argiles basées sur la nanotechnologie, qui pourraient renforcer le contrôle de la pollution. La synthèse d'argiles fonctionnalisées, telles que les argiles intercalées (pillared clays) et les hétérostructures argileuses poreuses, donne naissance à une nouvelle classe de matériaux hétérostructurés dotés d'une capacité d'adsorption élevée, d'une grande efficacité et d'une bonne sélectivité. Grâce à leurs propriétés avantageuses, notamment une surface spécifique élevée, une stabilité thermique et mécanique, ainsi que la présence de groupes fonctionnels multiples favorisant une adsorption sélective, cette revue rassemble un large éventail de recherches liées aux problématiques de protection de l'environnement. Toutefois, une attention particulière est encore nécessaire pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, ainsi que les processus de régénération et de récupération de ces matériaux [61].

Partie 2

I. Généralités sur les semi-conducteurs

I.1. Introduction

I.2. les semi-conducteurs Semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

les semi-conducteurs peuvent être classés en deux grandes catégories : les semi-conducteurs élémentaires, tels que le silicium (Si) et le germanium (Ge), largement utilisés dans l'industrie électronique, et les semi-conducteurs composés, incluant notamment les oxydes métalliques et les chalcogénures, dont certains présentent des propriétés photocatalytiques remarquables [62]

Un semi-conducteur intrinsèque est constitué d'un matériau pur, ne contenant qu'un seul élément ou composé. À température nulle (0 K), il se comporte comme un isolant. Dans ce cas, le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal à celui des phonons dans la bande de valence, et le niveau de Fermi se situe au milieu de l'intervalle interdit entre ces deux bandes.

En revanche, un semi-conducteur extrinsèque est obtenu par l'introduction contrôlée d'impuretés, procédé connu sous le nom de dopage, qui permet de modifier la structure de bande du matériau. Le dopage avec des impuretés accepteurs (par exemple des éléments trivalents dans un réseau tétravalent) entraîne la formation d'un semi-conducteur de type p, dans lequel les trous sont les porteurs de charge majoritaires. Ces impuretés favorisent la création de niveaux d'énergie situés près de la bande de valence, facilitant la capture d'électrons. À l'inverse, l'introduction d'impuretés donneuses (telles que des éléments pentavalents) conduit à un semi-conducteur de type n, caractérisé par une augmentation du nombre d'électrons dans la bande de conduction, qui deviennent les porteurs majoritaires.

Le dopage influence également la position du niveau de Fermi : celui-ci se rapproche de la bande de valence dans les semi-conducteurs de type p, tandis qu'il se déplace vers la bande de conduction dans ceux de type n. (Fig. 1.1).

Dans les semi-conducteurs composés, un écart à la stœchiométrie peut entraîner l'apparition de niveaux donneurs ou accepteurs, selon qu'il s'agit d'un excès de cations ou d'anions dans le réseau cristallin. Plusieurs oxydes métalliques, tels que le ZnO, le TiO₂ ou le

Fe_2O_3 , sont connus pour être des semi-conducteurs de type n [63]. Cette propriété résulte généralement de légères déviations stœchiométriques, souvent associées à un déficit d'atomes d'oxygène [64]. Ce déficit génère des lacunes anioniques, qui provoquent une diminution locale de la charge négative. Pour compenser ce déséquilibre, les cations voisins voient leur état d'oxydation réduit, ce qui introduit des électrons libres dans la bande de conduction

À l'inverse, certains chalcogénures de métaux de transition à faible degré d'oxydation, comme Cu_2O , FeO ou FeS , présentent une semi-conduction de type p. Dans ces cas, la perte d'électrons peut s'interpréter comme une oxydation partielle de certains cations métalliques, induisant la formation de trous dans une bande de valence à caractère métallique prédominant [65]

De manière générale, les semi-conducteurs de type n sont plus fréquents parmi les oxydes métalliques, notamment lorsque le métal est dans un état d'oxydation élevé. En effet, une réduction partielle du métal vers un état d'oxydation inférieur permet l'introduction d'électrons dans la bande de conduction, souvent issue des orbitales métalliques [66].

Dans le cas particulier du dioxyde de titane (TiO_2), la formule chimique réelle peut être représentée par TiO_{2-x} , en raison de la présence de lacunes d'oxygène. Ces lacunes sont compensées par la formation d'ions Ti^{3+} , qui agissent comme donneurs d'électrons. Ainsi, le TiO_2 présente un comportement typique de semi-conducteur de type n.

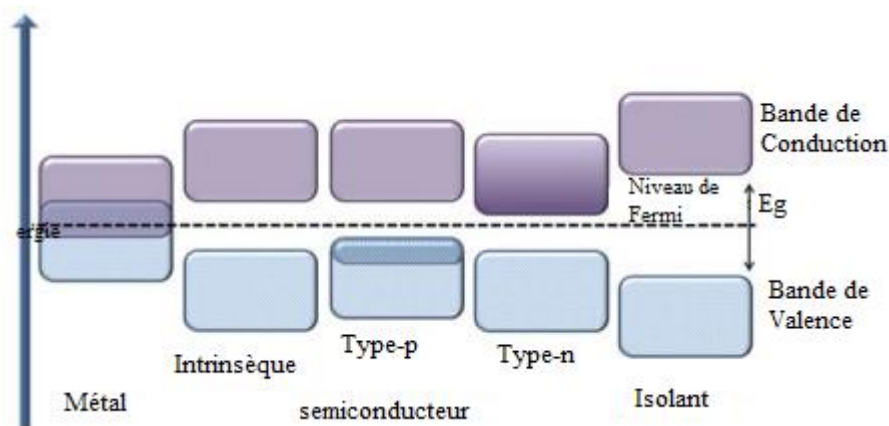


Figure I.8. Structures de bandes électroniques des métaux, semi-conducteurs et isolants indiquant le niveau de Fermi [67]

I.3. Les semi-conducteurs pour la photocatalyse

De nombreux composés binaires sont classés comme semi-conducteurs, mais tous ne conviennent pas aux applications photocatalytiques. Par exemple, les dichalcogénures de métaux de transition présentent une structure intéressante, car les bandes de valence et de

conduction sont formées par des orbitales d hybridées des atomes métalliques. Ainsi, l'excitation électronique de l'orbitale dz^2 de la bande de valence vers les orbitales dxy et dx^2y^2 de la bande de conduction n'affecte pas la liaison interatomique, rendant ces composés généralement très résistants à la photocorrosion. En revanche, dans les semi-conducteurs binaires classiques, le caractère de la bande de valence est souvent associé à l'anion, tandis que celui de la bande de conduction est lié au cation. Dans ces matériaux, la transition entre les bandes de valence et de conduction affaiblit la liaison interatomique, ce qui favorise la décomposition et la dissolution du solide lorsqu'il est exposé à une solution. Bien que les arséniures de silicium et de gallium aient un grand potentiel pour les applications photovoltaïques, ils ne sont pas adaptés aux applications photocatalytiques en raison de leur faible stabilité chimique [68].

Par conséquent, un semi-conducteur approprié pour la photocatalyse hétérogène doit répondre aux caractéristiques suivantes : une bande interdite appropriée (de l'ordre de 1,7 à 3,2 eV), une absorption lumineuse efficace, une mobilité élevée des porteurs, des positions précises des bords de bande à cheval sur les potentiels redox de l'eau, et être non toxique et chimiquement stable.

Le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme d'anatase et l'oxyde de zinc (ZnO) en phase wurtzite sont les oxydes métalliques les plus utilisés comme photocatalyseurs en raison de leur structure de bande électronique et de la combinaison des propriétés. La bande interdite (3,2 eV) et la position du bord de la bande de conduction de ces semi-conducteurs sont très similaires (ECB $\frac{1}{4}$ 0,51 V à pH 5–7 par rapport à NHE). Les deux sont des photocatalyseurs très efficaces ; cependant, bien que le ZnO soit parfois préféré au TiO_2 pour la dégradation de divers polluants organiques en raison de son efficacité quantique élevée, il n'est pas stable dans les suspensions aqueuses acides. Un semi-conducteur adapté à la photocatalyse hétérogène doit posséder plusieurs caractéristiques essentielles : une bande interdite appropriée (généralement entre 1,7 et 3,2 eV), une absorption lumineuse efficace, une mobilité élevée des porteurs, des positions de bords de bande adaptées aux potentiels redox de l'eau, ainsi qu'une non-toxicité et une stabilité chimique. Le dioxyde de titane (TiO_2) sous forme anatase et l'oxyde de zinc (ZnO) en phase wurtzite sont les oxydes métalliques les plus couramment utilisés comme photocatalyseurs, en raison de leur structure de bande électronique [69,70] et de la combinaison des propriétés mentionnées ci-dessus. La bande interdite (3,2 eV) et la position du bord de la bande de conduction de ces semi-conducteurs sont très similaires (ECB = 0,51 V à pH 5–7 par rapport à NHE) [71]. Bien que les deux soient des photocatalyseurs très efficaces, le ZnO est parfois préféré au TiO_2 pour la

dégradation de divers polluants organiques en raison de son efficacité quantique plus élevée. Cependant, il présente une limitation importante : sa stabilité dans les suspensions aqueuses acides est relativement faible [72].

I.4. Le dioxyde de titane (TiO₂)

Le dioxyde de titane de formule chimique TiO₂, est extrait de divers minerais naturels tels que le rutile, l'anatase et la brookite. Bien que relativement peu abondant dans la croûte terrestre (environ 0,60 %), il constitue néanmoins un composant majeur de ces minéraux, à hauteur d'environ 60 %. Ces derniers contiennent également d'autres éléments comme le fer (jusqu'à 10 %), ainsi que des traces de quartz, de tantale ou encore d'étain.

Initialement, le TiO₂ a été largement utilisé comme pigment blanc, notamment dans les peintures, puis son usage s'est étendu aux cosmétiques et à l'alimentation (sous le nom de colorant E171). L'Autorité européenne de sécurité des aliments (EFSA) a réévalué l'innocuité du TiO₂ en tant qu'additif alimentaire. Les études montrent une très faible absorption du TiO₂ par voie orale, avec une biodisponibilité quasi indépendante de la taille des particules. De plus, aucune génotoxicité n'a été observée. Toutefois, en l'absence d'études prolongées sur la reproduction (études sur plusieurs générations), l'EFSA n'a pas pu établir de dose journalière admissible (DJA) définitive. Malgré cela, les marges de sécurité calculées à partir des données toxicologiques existantes et des niveaux d'exposition estimés n'indiquent pas de risque préoccupant [73].

Grâce à sa capacité à absorber efficacement les rayons UV, le TiO₂ est couramment utilisé dans les crèmes solaires à haute protection. Il est aussi exploité comme catalyseur en chimie industrielle [74]. Son indice de réfraction élevé le rend précieux dans la fabrication de revêtements antireflets pour cellules photovoltaïques, ainsi que dans les films minces utilisés pour divers dispositifs optiques, notamment lorsqu'ils sont supportés sur de la métakaolinite [75].

Le TiO₂ est également très performant pour la détection de gaz, car sa conductivité électrique varie fortement en fonction de la composition du gaz environnant, permettant ainsi de détecter même de très faibles concentrations [76]. Sa biocompatibilité et sa non-toxicité apparente en font un matériau de choix pour les applications biomédicales, notamment pour le renforcement ou le remplacement d'implants osseux. Néanmoins, des incertitudes subsistent quant à sa toxicité lorsqu'il est utilisé sous forme de nanoparticules [77].

Sa grande stabilité chimique permet également son utilisation comme matériau de soutien ou de remplacement pour les électrodes (cathodes) dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) [78]. Les nanoparticules de TiO_2 présentent par ailleurs des propriétés mécaniques remarquables : une grande dureté (le rutile a une dureté de 6,5 sur l'échelle de Mohs) et une surface spécifique élevée [79]. À cela s'ajoutent des propriétés biologiques intéressantes, notamment un effet bactéricide et désodorisant.

Sur le plan photocatalytique, le TiO_2 reste le matériau de référence en raison de ses excellentes performances. Il possède un fort potentiel d'oxydation dans la bande de valence, facilitant le transfert d'électrons et donc l'oxydation des espèces adsorbées. Sa bande de conduction, avec un potentiel légèrement négatif (-0,1 V), permet une réduction efficace de l'oxygène [80].

D'autres matériaux, comme ZnS [81], MgO [82], ou Fe_2O_3 [83], ont été explorés pour leurs propriétés photocatalytiques, mais leur efficacité reste généralement inférieure à celle du TiO_2 . Le ZnO , par exemple, montre une activité intéressante [84], mais sa photoactivation peut entraîner la libération d'ions Zn^{2+} toxiques selon la réaction suivante :



Le CdS , avec une bande interdite de 2,4 eV (correspondant à une longueur d'onde de 517 nm), permet quant à lui une meilleure exploitation du spectre solaire. Toutefois, il est aussi sensible à la photocorrosion par auto-oxydation, comme l'indique la réaction suivante :



I.5. Les principaux types cristallographiques de titane

I.5.1. TiO_2 . Anatase

L'anatase est une autre phase cristalline du dioxyde de titane, appartenant également au système quadratique. Sa structure est constituée d'octaèdres TiO_6 , reliés entre eux par des arêtes pour former des chaînes s'étendant le long de l'axe a et disposées en zigzag selon l'axe c (voir Fig. 2a). Ce mode de liaison est également observé dans certaines autres phases du TiO_2 ainsi que dans certains titanates de sodium.

Ces chaînes s'associent ensuite par le partage de sommets le long de l'axe b, formant des blocs structurés (Fig. 2b), qui s'assemblent à leur tour selon l'axe c par mise en commun d'arêtes, donnant naissance à un réseau tridimensionnel cohérent (Fig. 2c) [85].

Les plans formés par les atomes d'oxygène ainsi que ceux contenant les lacunes du titane sont clairement visibles le long de la direction cristallographique [112]. La distance interplanaire mesurée $d_{1\bar{1}2}$ est de l'ordre de 1,166 Å, soit légèrement supérieure à celle observée pour le rutile, ce qui se traduit par une densité massique plus faible (environ 3,92 g/cm³). Les lacunes présentes dans les plans cationiques génèrent des tunnels symétriquement disposés selon les directions (100) et (010).

Lors d'un traitement thermique, l'anatase subit une transformation irréversible en rutile — la phase thermodynamiquement la plus stable du TiO₂ à des températures comprises entre 630 et 1050 °C. Cette température de transition est influencée par la taille des cristallites, celle-ci augmentant avec leur dimension, traduisant l'effet compétitif entre les énergies de surface et de volume au cours de la transition de phase (Figure 2) [86].

I.5.2. TiO₂ Rutile

Le rutile est la forme cristalline la plus abondante du dioxyde de titane. Son nom provient de sa teinte rouge caractéristique, bien qu'il puisse également apparaître sous des formes jaunes ou noires. Il cristallise dans un réseau quadratique (tétraogonal) de Bravais.

Parmi les différentes phases du TiO₂, le rutile, aux côtés de l'anatase, est l'une des plus couramment rencontrées dans la nature. Sa structure cristalline se compose d'octaèdres TiO₆, dans lesquels chaque octaèdre partage deux arêtes opposées avec ses voisins, formant ainsi des chaînes orientées le long de l'axe cristallographique c (voir Fig. 1a). Ces chaînes sont ensuite reliées entre elles par le partage de sommets avec quatre chaînes adjacentes (Fig. 1b).

Les plans contenant les atomes d'oxygène et ceux associés aux lacunes de titane s'organisent suivant les plans cristallographiques (100) et (010), avec une faible distance interplanaire $d(100) \approx 1,148$ Å. Cette compacité structurelle confère au rutile une densité massique relativement élevée, estimée à environ 4,24 g/cm³. La présence de lacunes dans le réseau de titane engendre la formation de tunnels à section carrée orientés selon la direction [001].

Sur le plan morphologique, le rutile se présente généralement sous forme de prismes allongés, tandis que l'anatase cristallise sous forme d'octaèdres. À des températures supérieures à 700 °C, l'anatase subit une transformation de phase irréversible pour se convertir en rutile, plus stable thermodynamiquement. (Figure 2) [87].

I.5.3 TiO₂ Brookite

Le brookite est une phase cristalline du dioxyde de titane appartenant au système orthorhombique, dont la maille élémentaire est décrite par le groupe d'espace $Pbca$. Sa structure est constituée d'octaèdres TiO_6 , chacun contenant un atome de titane en position centrale, entouré de six atomes d'oxygène situés aux sommets (voir figure 2). Ces octaèdres sont irréguliers, présentant des déformations significatives, et partagent à la fois des arêtes et des sommets, ce qui permet de respecter la stœchiométrie globale du cristal. Les longueurs de liaison $Ti-O$ varient selon la position des atomes d'oxygène, traduisant l'asymétrie de l'environnement local.

Les atomes d'oxygène sont répartis sur deux faces de l'octaèdre, presque perpendiculaires à la direction cristallographique (100). L'une de ces faces est occupée par des atomes d'oxygène de type O1, tandis que l'autre contient ceux de type O2. Chaque octaèdre partage trois arêtes avec ses voisins : une première détermine l'agencement du réseau cristallin le long de l'axe (100), et les deux autres organisent la croissance de la structure selon l'axe (001) (figure 2) [88]

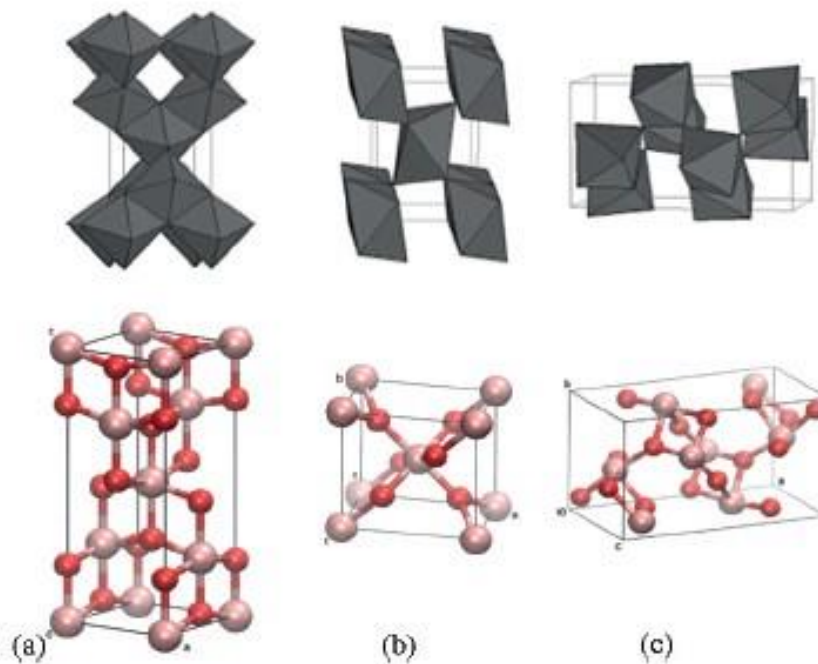


Figure I. 9. Structures cristallines du TiO_2 : (a) anatase, (b) rutile, et (c) brookite [89]

I.6. Avantages et inconvénients de l'utilisation du dioxyde de titane (TiO_2) comme semi-conducteur photocatalytique

I.6.1. Avantages

Le dioxyde de titane est un oxyde métallique binaire et cristallise sous trois formes allotropiques différentes : anatase (tétragonale), rutile (tétragonale) et brookite (rhomboédrique), néanmoins, seules les phases anatase et rutile présentent des caractéristiques structurales adéquates pour une application en photocatalyse. Les deux structures cristallines sont formées de chaînes d'octaèdres TiO_6 qui diffèrent par la distorsion de chaque octaèdre. L'octaèdre du rutile n'est pas régulier, montrant une légère distorsion orthorhombique, tandis que l'octaèdre de l'anatase est significativement déformé de sorte que sa symétrie est inférieure à l'orthorhombique. Ces différences dans les structures du réseau entraînent des structures de bande électronique différentes, entre les deux formes cristallines de TiO_2 . Par conséquent, la différence entre la bande interdite de 3,2 eV de l'anatase et la bande interdite de 3,0 eV du rutile réside principalement dans la position du bord CB, le bord de l'anatase étant 0,2 eV plus haut que celui du rutile la bande de valence de ces semi-conducteurs est principalement formée par le chevauchement des orbitales 2p de l'oxygène, tandis que la partie inférieure de la bande de conduction est principalement constituée des orbitales 3d, de symétrie t_{2g} , des cations Ti^{4+} [90].

L'anatase est la phase la plus active et est thermodynamiquement moins stable que le rutile, mais sa formation est cinétiquement favorisée à une température de synthèse plus basse (< 600 °C). En effet, les activités photocatalytiques de divers échantillons d'anatase et de rutile chevauchent car d'autres paramètres influencent ces activités [91]

En raison des lacunes d'oxygène présentes dans sa structure, TiO_2 est un semi-conducteur de type n.

Les transitions interbandes du TiO_2 sont indirectes, mais des facteurs comme la taille cristalline ou la présence de dopants peuvent modifier le type de transition. Cette caractéristique affecte directement l'efficacité photonique car les semi-conducteurs indirects présentent une absorption photonique réduite et nécessitent par conséquent une masse plus élevée de photocatalyseur pour obtenir le même effet. Dans tous les cas, il convient de souligner que jusqu'à 90 % des paires électron-trou se recombinent en moins de 10 ns et que, par conséquent, les porteurs photogénérés disponibles pour les réactions de surface sont assez limités [92].

En général, le TiO_2 présente plusieurs avantages tels que sa stabilité chimique élevée, son excellente fonctionnalité, sa non-toxicité et son prix relativement bas, mais l'un des avantages

les plus importants du TiO_2 parmi les autres semi-conducteurs est qu'il permet la réduction et l'oxydation de l'eau pour le processus de séparation de l'eau. Dans ce cas, l'anatase donne de meilleurs résultats que le rutile pour la production d'hydrogène dans la photocatalyse sur poudre. L'une des principales raisons de cette efficacité supérieure est probablement le potentiel de réduction plus élevé des électrons photogénérés dans le premier que dans le, second, c'est-à-dire que le bas de la bande de conduction de l'anatase est situé 0,1 V plus négatif que celui du rutile [93]. Cependant, il a souvent été rapporté que les activités photocatalytiques de l'anatase et du rutile sont fortement affectées par le type de substrats et que le rutile présente des activités plus élevées que l'anatase pour certaines réactions

Le dioxyde de titane (TiO_2) est un oxyde métallique binaire qui cristallise sous trois formes allotropiques : anatase, rutile et brookite. Parmi ces trois phases, seuls l'anatase et le rutile sont couramment utilisés en photocatalyse, en raison de leurs propriétés structurelles et électroniques favorables.

Ces deux structures cristallines sont composées d'octaèdres TiO_6 liés entre eux, mais elles diffèrent par la manière dont ces octaèdres sont distordus : ceux du rutile présentent une légère distorsion orthorhombique, tandis que ceux de l'anatase sont plus fortement déformés, ce qui entraîne une symétrie inférieure. Cette différence structurelle a un impact direct sur la structure de bande des deux formes, en particulier sur la position du bord de bande de conduction (CB). L'anatase possède une bande interdite de 3,2 eV, légèrement plus large que celle du rutile (3,0 eV), avec un bord de bande de conduction environ 0,2 eV plus élevé, ce qui confère à l'anatase un potentiel de réduction plus fort.

La bande de valence du TiO_2 est principalement constituée par le recouvrement des orbitales 2p de l'oxygène, tandis que la bande de conduction est formée à partir des orbitales 3d (symétrie t_{2g}) du titane (Ti^{4+}). En raison des lacunes en oxygène dans sa structure, le TiO_2 agit comme un semi-conducteur de type n. Ses transitions interbandes sont généralement indirectes, ce qui signifie que son absorption photonique est moins efficace que celle des semi-conducteurs à transition directe. Cela implique souvent la nécessité d'utiliser une masse plus importante de catalyseur pour atteindre une efficacité comparable.

I.6.2. Inconvénients

Malgré ses nombreux avantages, le dioxyde de titane (TiO_2) présente certaines limitations qui restreignent son efficacité photocatalytique dans les applications pratiques. L'un des principaux inconvénients réside dans la forte recombinaison des paires électron-trou (e^-/h^+)

générées lors de l'excitation sous irradiation, ce qui réduit considérablement le nombre de porteurs de charge disponibles pour les réactions d'oxydoréduction en surface. Il est estimé que jusqu'à 90 % de ces paires se recombinent en moins de 10 nanosecondes, limitant ainsi l'efficacité globale du processus photocatalytique.

Par ailleurs, le TiO_2 , en particulier sous forme non modifiée, présente généralement une faible surface spécifique ainsi qu'une capacité d'adsorption limitée vis-à-vis des polluants organiques, ce qui impacte négativement l'efficacité de la photocatalyse hétérogène. De plus, en raison de sa large bande interdite (environ 3,0 à 3,2 eV), le TiO_2 n'absorbe efficacement que dans la région ultraviolette du spectre solaire, qui ne représente qu'environ 4 % du rayonnement solaire total, ce qui réduit son efficacité sous lumière visible [94].

I.7. La chimie de surface de l'oxyde de titane

À la surface du dioxyde de titane (TiO_2), on distingue principalement deux types d'atomes de titane : ceux impliqués dans des liaisons en ponts Ti-O-Ti , et ceux associés à des groupes hydroxyles formant des liaisons Ti-OH . Ces derniers jouent un rôle crucial dans les interactions chimiques, notamment en permettant la greffe ou la réactivité avec des molécules organiques possédant des groupements fonctionnels spécifiques, tels que les organosilanes. Dans certaines conditions, les ponts Ti-O-Ti peuvent également manifester une activité chimique, leur conférant ainsi un certain potentiel réactif [95].

Par ailleurs, lorsque le TiO_2 est exposé à l'air, il adsorbe des molécules d'eau à sa surface sous forme de physisorption. Ces molécules forment un réseau de plusieurs couches grâce à des liaisons hydrogène. La déshydratation de cette surface débute vers 120 °C et se poursuit progressivement jusqu'à environ 200 °C pour les molécules d'eau faiblement liées. Au-delà de 400 °C, les groupes hydroxyles de type Ti-OH subissent une condensation qui conduit à la formation de ponts Ti-O-Ti [96].

I.7.1. Groupements chimiques à la surface de titane

L'analyse de la surface du dioxyde de titane vise à identifier la nature des liaisons métal-oxygène (M-O) présentes ainsi que la quantité d'eau physisorbée. Dans le cadre de notre étude, la densité maximale de groupes hydroxyles ($-\text{OH}$) présents en surface dépend à la fois du nombre d'atomes de titane par unité de surface et de leur capacité à stabiliser ces groupements.

Les recherches précédentes mettent en évidence la diversité des espèces oxygénées que l'on peut retrouver à la surface des oxydes métalliques [97]. Trois types majeurs de groupements ont été identifiés (voir Figure 3) :

Les ponts titoxanes, dans lesquels deux atomes de titane sont reliés par un atome d'oxygène à la surface.

Les groupements tilanols isolés, caractérisés par un atome de titane lié à trois atomes d'oxygène du réseau cristallin, et à un groupe hydroxyle de surface.

Les tilanols vicinaux, où deux groupes –OH portés par des atomes de titane voisins sont suffisamment proches pour établir des interactions par liaisons hydrogène [98].

I.8. TiO₂ supportés

L'application du dioxyde de titane (TiO₂) en suspension aqueuse présente deux inconvénients majeurs : la difficulté de récupération du catalyseur après traitement et la difficulté de sa réutilisation. En raison de la taille nanométrique des particules (environ 50 nm), la séparation du TiO₂ de l'eau traitée implique des procédés coûteux, rendant l'exploitation à grande échelle peu rentable. En effet, même si l'utilisation de la lumière solaire, gratuite en théorie, réduit les coûts énergétiques, elle ne compense pas les dépenses liées à la filtration du catalyseur [18]. La décantation pourrait représenter une alternative, mais elle exigerait des bassins de stockage volumineux et retarderait l'utilisation de l'eau purifiée.

Pour remédier à cette problématique, une approche efficace consiste à immobiliser le TiO₂ sur un support solide approprié. De nombreux travaux ont été menés dans ce sens, explorant différents matériaux comme les gels de silice, les fibres optiques en quartz, les fibres ou billes de verre, les céramiques, ou encore diverses argiles [99]. L'immobilisation permet non seulement de faciliter la récupération du catalyseur, mais aussi de simplifier le processus de traitement.

Un support destiné à accueillir du TiO₂ dans un contexte photocatalytique doit répondre à plusieurs critères essentiels [100,101]:

Il doit être transparent aux rayons UV,

Il doit offrir une large surface spécifique tout en assurant une faible perte de charge et une bonne efficacité catalytique.

Il doit être chimiquement stable et inerte.

Il doit établir une forte interaction avec les particules de TiO_2 sans pour autant altérer leur activité photocatalytique.

Par ailleurs, pour une utilisation efficace, ces supports doivent permettre le traitement de volumes importants de polluants avec des temps de contact très courts, de l'ordre de quelques secondes. La forme géométrique du support influence directement l'exposition du TiO_2 aux photons UV, condition essentielle pour une photocatalyse optimale. C'est pourquoi les matériaux poreux, à géométrie complexe et transmissibles à la lumière UV, sont généralement privilégiés dans le développement de ces systèmes.

I.8.1. Support en Silice

La silice est considérée comme un support efficace pour le dioxyde de titane en raison de la présence de groupements hydroxyles ($-\text{OH}$) à sa surface, favorisant l'ancrage du TiO_2 [102]. Elle peut être intégrée dans différentes catégories de verres, notamment le verre ordinaire, le quartz et le pyrex, qui peuvent être façonnés sous diverses formes pour des applications en photocatalyse : plaques, fibres de verre, fibres optiques, tubes, parois de réacteurs photocatalytiques ou encore billes [103].

De nombreuses études ont comparé les performances de TiO_2 immobilisé sur différents types de verre. Par exemple, Fernandez et collaborateurs ont étudié la dégradation photocatalytique de l'acide malique en phase aqueuse en utilisant du TiO_2 synthétisé par la méthode sol-gel et déposé en couche mince (100 à 200 nm) sur deux types de supports : du verre standard et du quartz pur, à l'aide de la technique de dépôt Dip-Coating. Leurs résultats ont montré que le système TiO_2 /quartz présente une activité photocatalytique supérieure à celui utilisant du verre ordinaire.

Cette différence a été attribuée à la présence d'impuretés cationiques (telles que Si^{4+} , Na^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+}) dans le verre standard. Lors du traitement thermique, ces cations peuvent migrer vers le film de TiO_2 , influençant sa structure cristalline. Bien que cette migration puisse renforcer l'adhésion entre le film et le support, elle perturbe la cristallisation du TiO_2 , ce qui peut conduire à une diminution de ses performances photocatalytiques.

I.8.2. Membranes

Les membranes photocatalytiques suscitent un intérêt croissant pour le traitement et la purification des eaux usées, en raison de leur efficacité énergétique élevée. Elles permettent de

combiner les avantages de la séparation membranaire avec les effets de la photocatalyse, tels que la dégradation des composés organiques et les propriétés antibactériennes. Le dioxyde de titane (TiO_2) est le matériau photocatalytique le plus utilisé dans ce domaine, en raison de sa stabilité chimique, de son innocuité et de son coût abordable. Ce travail présente une synthèse des avancées récentes concernant les membranes à base de TiO_2 , en abordant les différents types de membranes, leurs méthodes de fabrication et de caractérisation, ainsi que leurs principales applications dans la désinfection de l'eau et l'élimination des polluants [104].

I.8.3. Autres matériaux minéraux

De divers matériaux ont été explorés comme supports pour le dioxyde de titane (TiO_2), notamment les métaux tels que l'acier inoxydable. Des catalyseurs structurés à base de support métallique ont ainsi été obtenus en déposant un catalyseur Au/TiO_2 sur des monolithes. Ce catalyseur en poudre a été préparé par la méthode d'échange anionique, permettant d'obtenir une suspension stable utilisée pour le revêtement des supports. Des analyses par microscopie électronique en transmission (MET) et à balayage (MEB) ont montré que les nanoparticules d'or dans la poudre catalytique avaient un diamètre moyen de 3 à 4 nm. Toutefois, lors du dépôt sur les monolithes, des agrégats d'or de l'ordre de 9 nm se sont formés.

Avant la déposition, les monolithes ont subi un traitement thermique générant une couche rugueuse et adhérente d'oxydes, majoritairement constituée de trichites d' Al_2O_3 , favorisant la fixation du catalyseur. La couche finale contenait non seulement le catalyseur Au/TiO_2 , mais aussi des oxydes métalliques issus de la diffusion des composants de l'acier à travers la couche d'oxyde.

Les performances catalytiques ont été évaluées lors de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (CO) à température ambiante. Malgré la taille plus importante des nanoparticules d'or dans le catalyseur structuré, ce dernier a montré une activité catalytique supérieure à celle de la poudre seule. Cette amélioration pourrait être liée à la migration des oxydes de métaux de transition vers la surface, enrichissant la couche active [105]

Parmi onze polymères organiques commerciaux présentant différents additifs et techniques de mise en œuvre, seul le polypropylène, le polystyrène, le poly (méthacrylate de méthyle) obtenu par moulage de feuilles et le polychlorure de vinyle rigide présentaient des transmittances supérieures à 80 % à 360 nm, permettant ainsi une irradiation à travers ces matériaux.

Leur vieillissement a été étudié pendant 150 jours d'exposition au rayonnement solaire, avec et sans couche de TiO_2 . Il a été observé que seul le poly(méthacrylate de méthyle) conserve l'oxyde de titane et de bonnes propriétés optiques et mécaniques après vieillissement naturel, ce qui en fait le meilleur candidat pour l'immobilisation du TiO_2 dans les applications de traitement photocatalytique à l'air [106]. Un photoréacteur discontinu à lit fixe, utilisant un photocatalyseur TiO_2 supporté par des fibres de charbon actif (FCA) en feutre (TiO_2/FCA), a été développé pour réaliser la dégradation photocatalytique d'une solution de bleu de méthylène (BM). Les effets de la taille des particules de TiO_2 , de la quantité de TiO_2 chargée, de la concentration initiale en MB, du débit d'air et des cycles successifs sur la vitesse de décomposition ont été étudiés. Les résultats ont montré que le processus de photodégradation suivait une loi cinétique de pseudo-premier ordre. La constante apparente de réaction du premier ordre k était supérieure à $0,047 \text{ min}^{-1}$ avec un temps de demi-réaction $t_{1/2}$ inférieur à 15 min, ce qui était comparable aux données rapportées avec des particules de TiO_2 Degussa P-25 en suspension. La vitesse de dégradation élevée était principalement attribuée à l'adsorption des molécules de MB sur la surface du TiO_2/FCA . L'efficacité photocatalytique restait proche de 90 % après 12 cycles successifs, démontrant la possibilité d'une utilisation successive du photoréacteur conçu. L'effet synergétique de l'adsorption combinée avec l'ACF et la photodégradation avec le TiO_2 a été démontré en comparant les taux d'élimination du MB lors des cycles successifs de dégradation et d'adsorption, respectivement [78], les tissus [107], des céramiques [108] et des fibres de coton [109]. Il est possible de comparer l'activité de différents supports [110] où du TiO_2 a été déposé sur différents supports rigides. Dans la présente étude, TiO_2 a été supporté sur plusieurs substrats rigides. Le dépôt sur verre et quartz a été réalisé par une procédure de revêtement par immersion et le dépôt sur acier inoxydable par un procédé de dépôt électrophorétique. Les matériaux ont ensuite été testés pour la dégradation photocatalytique de l'acide malique. Pour cette réaction, l'échantillon supporté sur quartz a montré la plus forte activité catalytique. Le profil d'activité photocatalytique en fonction de la nature du support (silice fondue, verre, acier inoxydable) a suivi l'ordre décroissant : $\text{TiO}_2/\text{quartz} > \text{TiO}_2/\text{acier} \approx \text{TiO}_2/\text{verre}$ photolyse. Cette baisse d'activité a été corrélée à la présence d'impuretés cationiques (Si^{4+} , Na^+ , Cr^{3+} , Fe^{3+}) dans la couche en conséquence des traitements thermiques nécessaires pour améliorer la cohésion de la couche de titane et son adhérence sur le support. Ce dernier, était également meilleur que le TiO_2 déposé sur verre ordinaire. Ces résultats de différence d'activité ont été déjà obtenus. Il est également important de parler des travaux qui ont comparé la photodégradation du phénol en utilisant divers supports pour le titane tel que le verre ordinaire, l'alumine (Al_2O_3) et le verre contenant

de l'oxyde Cette étude décrit l'application de nouvelles méthodes chimiques à la fabrication de photocatalyseurs robustes à base d'oxyde de titane (TiO_2) nanostructuré.

Ces matériaux peuvent être utilisés dans le développement de systèmes photocatalytiques efficaces pour le traitement de l'eau. Des films et membranes photocatalytiques mésoporeux de TiO_2 ont été synthétisés par une méthode simple consistant à enduire par immersion des substrats appropriés dans un sol organique/inorganique composé d'isopropanol, d'acide acétique, de tétraisopropoxyde de titane et de tensioactif monooléate de polyoxyéthylènesorbitane (Tween 80), puis à calciner le revêtement à 500 °C. Des réactions contrôlées d'hydrolyse et de condensation ont été obtenues par absorption des molécules d'eau libérées par la réaction d'estérification de l'acide acétique avec l'isopropanol. L'incorporation stable subséquente du réseau Ti–O–Ti sur des tensioactifs auto-assemblés a permis d'obtenir des photocatalyseurs de TiO_2 aux propriétés structurales et catalytiques améliorées. Les propriétés incluaient une surface spécifique élevée (147 m^2/g) et une porosité élevée (46 %), une distribution étroite de la taille des pores allant de 2 à 8 nm, une homogénéité sans fissures ni piqûres, une phase cristalline anatase active et une petite taille de cristallites (9 nm). Ces photocatalyseurs TiO_2 se sont révélés très efficaces pour la destruction du bleu de méthylène et de la créatinine dans l'eau. La perméabilité à l'eau élevée et la forte rétention du polyéthylène glycol des membranes composites photocatalytiques $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ préparées ont démontré les bonnes propriétés structurelles des films de TiO_2 . De plus, le procédé de multicouches permet de contrôler efficacement les propriétés physiques de la couche de TiO_2 , telles que l'épaisseur du revêtement, la quantité de TiO_2 , l'activité photocatalytique, la perméabilité à l'eau et la rétention organique [111] Leurs études ont montré que la vitesse de photodégradation varie selon le support utilisé.

I.9. Propriétés physico-chimiques des catalyseurs supportés de TiO_2 /argile

Il est évident que les nanoparticules de TiO_2 en suspension ne possèdent pas les mêmes caractéristiques structurales que celles fixées sur un support. En effet, les interactions entre la surface du support et les nanoparticules influencent la formation de liaisons avec les composés accueillis. C'est pourquoi le développement de matériaux composites à base de TiO_2 et de supports solides suscite un grand intérêt dans le domaine de la photocatalyse, et fait l'objet de nombreux travaux de recherche [112].

Les argiles sont couramment utilisées comme matériaux supports dans la conception de composites fonctionnels, en raison de leur composition polyvalente et de leur structure en

feuilletés de silicate, qui peuvent servir d'éléments de base dans les procédés de synthèse. L'intérêt pour l'intégration des argiles dans ce domaine est en constante progression. Des approches innovantes sont mises en œuvre pour concevoir des composites TiO_2 /argile dotés de propriétés physico-chimiques spécifiques, en vue d'optimiser leur activité catalytique ou photocatalytique. Disponibles en grande quantité, peu coûteuses et non toxiques, les argiles s'inscrivent parfaitement dans une démarche de chimie durable. Leur structure lamellaire, avec des espaces interfoliaires à l'échelle nanométrique, est particulièrement adaptée à la fabrication de matériaux avancés. Elles sont capables d'interagir avec divers réactifs par physisorption ou chimisorption, favorisant ainsi une meilleure interaction avec les nanoparticules fixées à leur surface, ce qui renforce significativement l'efficacité des procédés catalytiques ou photocatalytiques [113]

De nombreuses études ont démontré l'efficacité du TiO_2 supporté sur des argiles, notamment la kaolinite et l'hectorite. Daria Kibanova et al. ont synthétisé des composites TiO_2 /argile par voie sol-gel, en utilisant l'isopropoxyde de titane comme précurseur, suivi d'un traitement hydrothermal à 180 °C pour obtenir la phase anatase. Les matériaux ont été caractérisés par DRX, MEB, XPS, ICP-OES, BET et porosimétrie. Les résultats ont révélé que la structure de l'argile influence fortement l'incorporation du TiO_2 . L'argile, grâce à sa structure expansible, a permis une charge élevée en anatase (> 36 % en masse de Ti), avec d'importantes modifications structurales [114]

Shiding Miao et al. ont élaboré des nanocomposites TiO_2 /montmorillonite (MMT) par imprégnation du tétrabutyloxyde de titane dans les interlignes de la MMT à l'aide d'éthanol supercritique, suivie d'une hydrolyse aqueuse et d'une calcination à 500 °C. La diffraction des rayons X et la microscopie électronique ont révélé une déstructuration partielle des feuilletés de MMT, tandis que la MET haute résolution a montré l'incorporation de nanoparticules de TiO_2 (< 5 nm) dans les couches exfoliées. Un décalage vers le bleu du seuil d'absorption UV, de 325 à 275 nm, a été observé. Les tests de photocatalyse sous UV ont montré une élimination efficace du bleu de méthylène, attribuée à la synergie entre l'adsorption par la MMT et la dégradation photocatalytique par le TiO_2 [115].

Cheng Ji et al. ont synthétisé un flocculant composite kaolin- TiO_2 -PAM par une méthode simple, adaptée à une production industrielle. Le TiO_2 a été d'abord déposé sur le kaolin, suivi d'une polymérisation en surface de l'acrylamide. Le composite obtenu a montré une efficacité de clarification de l'eau supérieure à 85 %, grâce à la synergie entre l'adsorption du kaolin et l'action flocculante du polymère PAM. Les analyses ont confirmé sa structure, une stabilité

thermique satisfaisante et une teneur en PAM d'environ 53,7 %. Les performances de floculation dépendent du dosage et du pH, avec une transmittance de l'eau pouvant dépasser 94 % [116]

Daria Kibanova et al. ont synthétisé des composites TiO_2 /hectorite par voie hydrothermale en variant les rapports molaires Li:Mg:Si. Le composite TH-2 (rapport 1,32:5,34:8) a présenté la meilleure performance photocatalytique, avec une constante de vitesse de dégradation du bleu de méthylène ($0,04361 \text{ min}^{-1}$) 3,12 fois supérieure à celle du TiO_2 P25. Cette efficacité est attribuée à sa grande surface spécifique, une meilleure absorption de la lumière, une séparation efficace des charges, ainsi qu'à la présence de fluor favorisant la formation de Ti^{3+} . Le matériau a également montré une bonne stabilité, conservant 87,9 % de son efficacité après cinq cycles [117]

Gopal Italiya et al. ont synthétisé deux composites, TZ (zéolite) et TB (bentonite), modifiés par de l'oxyde de titane, afin d'améliorer l'élimination des phosphates. Les analyses physico-chimiques ont permis de caractériser finement leur structure, et l'optimisation de plusieurs paramètres expérimentaux (pH, temps de contact, concentration initiale, dosage) a mis en évidence l'importance du pH, facteur le plus influent sur l'efficacité d'adsorption. Une approche par surface de réponse a permis d'optimiser le processus, avec des taux d'élimination atteignant 84 % pour TB et 83 % pour TZ à pH 3. Les tests de désorption ont confirmé le potentiel de réutilisation des matériaux, démontrant leur intérêt pour le traitement des eaux contaminées par les phosphates [118].

I.10 Conclusion

La dégradation photocatalytique hétérogène à l'aide du photocatalyseur TiO_2 est une méthode largement utilisée pour éliminer les contaminants organiques persistants dans l'air et dans l'eau. L'efficacité catalytique du TiO_2 peut être améliorée par la fabrication de nanocomposites argile/ TiO_2 . En effet, les minéraux argileux possèdent de grandes surfaces spécifiques, une forte capacité d'adsorption, de larges volumes de pores, une bonne stabilité chimique ainsi que d'excellentes propriétés mécaniques. Ces caractéristiques renforcent la dégradation des polluants organiques en présence des nanocomposites argile/ TiO_2 [119]. La croissance et l'ancrage de particules de TiO_2 à l'échelle nanométrique à la surface des argiles permettent d'augmenter le nombre de sites actifs, de réduire l'agglomération des particules de TiO_2 , et d'éviter la libération de nanoparticules dans l'environnement.

Parmi ces argiles, la structure tubulaire de l'halloysite et kaolinite en fait un support naturel particulièrement intéressant pour les nanoparticules de TiO_2 . Les nanotubes d'halloysite agissent comme stabilisateurs, empêchant l'agrégation des particules grâce à leur forme et leur grande surface spécifique. La photodégradation de composés tels que les colorants (cristal violet et bleu de méthylène), les herbicides (diméthachlore) ou les amines aromatiques (comme l'aniline) à l'aide de nanocomposites argile/ TiO_2 . Ces nanocomposites sont des photocatalyseurs écologiques, capables de dégrader efficacement divers composés organiques dans l'air et dans l'eau [120].

Chapitre II :

Les procédés d'oxydation avancée (POAs), Techniques d'analyses et de caractérisation

Partie 1

II.1. Les procédés d'oxydation avancée (POAs)

Au cours des dernières décennies, des efforts importants ont été consacrés au développement de technologies capables d'éliminer efficacement les polluants organiques persistants dans les eaux usées. Parmi ces technologies, les procédés d'oxydation avancée (POAs) se sont imposés comme des solutions prometteuses grâce à leur capacité à dégrader même les composés les plus récalcitrants [121].

Les POAs reposent sur la production in situ de radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), espèces oxydantes très réactives capables d'attaquer une grande variété de contaminants organiques. D'autres radicaux oxygénés, comme les peroxydes, hydroperoxydes ou superoxydes, peuvent également intervenir dans ces réactions [122]. Ces procédés sont particulièrement adaptés pour des eaux usées ayant une DCO inférieure ou égale à $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Lorsque la DCO est comprise entre 20 et $200 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, l'oxydation humide est préférable, tandis que pour des concentrations plus élevées, l'incinération devient la méthode la plus efficace [123].

Parmi les POAs les plus utilisés, on retrouve les systèmes à base de peroxyde d'hydrogène et de rayonnement UV ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UVC}$), d'ozone (O_3 seul ou combiné avec UV et H_2O_2), de dioxyde de titane activé par UV (TiO_2/UV) et les procédés de type Fenton (Fenton, photo-Fenton, électro-Fenton) [124] [125]. Ces méthodes visent la minéralisation complète des polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques, ou au minimum une réduction significative de leur concentration.

Les POAs présentent plusieurs avantages : absence de résidus secondaires, fonctionnement à température et pression ambiantes, adaptabilité à des débits et compositions variables. Cependant, leur efficacité dépend de nombreux facteurs (concentration en oxydant, intensité lumineuse, pH, température, composition du milieu) et leur coût reste souvent supérieur à celui des procédés biologiques classiques.

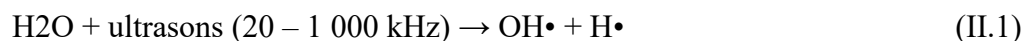
II.2. Procédés non-photochimiques

II.2.1. Oxydation électrochimique

Ce procédé repose sur la génération de radicaux hydroxyles par l'application d'un courant électrique modéré (inférieur à 10A) à une solution contenant du peroxyde d'hydrogène [126]. Plusieurs paramètres, tels que la température, le courant appliqué, ainsi que la nature et la configuration des électrodes, influencent son efficacité. L'un de ses principaux avantages réside dans l'absence de réactifs chimiques additionnels : les électrons produits aux électrodes agissent directement, rendant le procédé plus propre. Toutefois, ses inconvénients majeurs sont son coût relativement élevé et la nécessité d'une bonne conductivité de l'effluent à traiter, ce qui impose parfois l'ajout de sels. Les radicaux $\text{OH}\bullet$ peuvent être générés par oxydation directe à la surface d'électrodes telles que le PbO_2 ou le diamant dopé au bore (BDD), ou par oxydation indirecte, comme dans le procédé électro-Fenton [127]. Ce dernier repose sur la réduction de l'oxygène, la réaction de Fenton classique et la réduction du fer pour produire des $\text{OH}\bullet$ [128]. Ces technologies ont démontré leur efficacité dans l'élimination de divers polluants difficiles à traiter biologiquement, tels que les pesticides, les colorants et les antibiotiques.

II.2.2. La sonolyse

La sonolyse est une méthode de traitement des eaux polluées qui repose sur l'utilisation des ultrasons. Lorsqu'une onde sonore de fréquence supérieure à 20 kHz [129]. Se propage dans un milieu aqueux, elle génère des bulles de cavitation. L'effondrement de ces bulles induit des conditions extrêmes de température et de pression à l'échelle microscopique, entraînant la dissociation des molécules d'eau et la formation de radicaux réactifs tels que $\text{OH}\bullet$ et $\text{HOO}\bullet$ [130].



II.2.3. La radiolyse

Le phénomène de radiolyse, identifié pour la première fois en 1903 par F. Giesel, [128] Désigne les transformations chimiques résultant de l'interaction entre les rayonnements ionisants et les molécules d'eau. Cette interaction entraîne une absorption locale intense d'énergie, suffisante pour rompre les liaisons chimiques, d'où le terme « radiolyse ».

La radiolyse de l'eau en solution se déroule en trois étapes successives :

Étape physique : transfert d'énergie du rayonnement aux molécules d'eau.

Étape physico-chimique : formation d'ions H_2O^+ , d'électrons (e^-) et de molécules excitées H_2O^* , entre 10-15 et 10-12 secondes

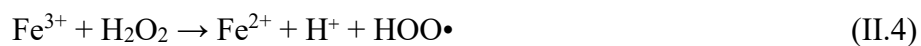
Étape chimique : à partir de 10-12 secondes, les espèces formées réagissent entre elles pendant environ 10-6 secondes, produisant divers composés radiolytiques [131]

Les rayonnements utilisés peuvent être des photons (rayons gamma), des électrons, des neutrons ou des particules lourdes chargées. Les sources gamma les plus courantes sont [le ^{60}Co (énergies de 1,17 et 1,33 MeV) et le ^{137}Cs (660 keV)]. Ces rayonnements provoquent une ionisation rapide de l'eau, générant des espèces réactives en quelques dizaines de nanosecondes [131]

II.2.4 Réaction de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$)

La réaction de Fenton, découverte par H.J.H. Fenton [132], repose sur l'activation du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des ions ferreux (Fe^{2+}), entraînant l'oxydation de composés organiques.

Cette réaction, réalisée en milieu acide, consiste à ajouter du H_2O_2 à une solution contenant un sel de Fe^{2+} (par exemple FeCl_2 ou $\text{FeSO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$). Le peroxyde d'hydrogène se décompose alors pour former des radicaux OH^\bullet et des ions hydroxyles [Eq. I.2], tandis que Fe^{3+} peut aussi réagir avec OH^\bullet pour former Fe^{3+} [Eq. I.3]. Le cycle catalytique se poursuit avec la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} par le H_2O_2 excédentaire, produisant des radicaux HOO^\bullet [Eq. I.4]. Ces derniers peuvent également interagir avec Fe^{3+} , générant de l'oxygène moléculaire et d'autres radicaux [Eq. I.5–I.6].



L'efficacité de ce procédé dépend de la concentration en Fe^{2+} et H_2O_2 , car la formation de radicaux OH^\bullet en est directement tributaire. En l'absence de substrats organiques, OH^\bullet peut réagir avec H_2O_2 [Eq. I.7]. En présence de composés organiques (RH), OH^\bullet peut également engendrer des radicaux organiques R^\bullet par abstraction d'un atome d'hydrogène [Eq. I.8]. Environmental Implications of Hydroxyle Radicales ($\bullet\text{OH}$) [133].



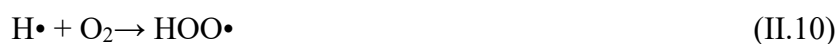
II.3. Procédés photochimiques d'oxydation avancés

Les procédés photochimiques d'oxydation avancée (POAs) permettent de générer des radicaux hydroxyles via la photodissociation de l'eau ou de réactifs tels que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ou l'ozone (O_3), ou encore par l'activation de semi-conducteur [134]

II.3.1 Photolyse directe de l'eau (UV/ H_2O)

Lorsque l'eau liquide est exposée à une lumière UV de longueur d'onde inférieure à 185 nm, l'absorption photonique peut entraîner une rupture homolytique des liaisons O–H, générant des radicaux $\text{OH}\cdot$. En raison de la forte absorption de l'air à ces longueurs d'onde, les expériences doivent être réalisées sous vide (rayonnement UV du vide, ou Vacuum UV – VUV).

Les radicaux $\text{OH}\cdot$ formés peuvent ensuite réagir pour former du peroxyde d'hydrogène [Eq. I.9], tandis que les radicaux $\text{H}\cdot$ réagissent avec l'oxygène dissous pour produire des $\text{HOO}\cdot$ [Eq. I.10], qui peuvent ensuite générer des espèces superoxydes [Eq. I.11].



Par ailleurs, les substrats présents en solution peuvent également absorber les photons UV, ce qui provoque la rupture de leurs liaisons chimiques. Chaque composé présentant une bande d'absorption spécifique, l'ensemble du spectre UV-Visible peut ainsi activer une large gamme de substances [135] [136].

II.3.2. Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV/ H_2O_2)

Le procédé UV/ H_2O_2 repose sur l'absorption de photons UV par les molécules de H_2O_2 , induisant leur excitation et la rupture de la liaison O–O. Cela produit deux radicaux $\text{OH}\cdot$ hautement oxydants [Eq. I.12]. Ces radicaux participent également à des réactions secondaires qui accélèrent la décomposition du H_2O_2 [Eq. I.12–I.18] [137].



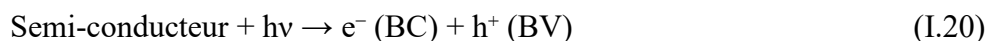


II.4. La photocatalyse hétérogène

Elle repose sur la présence d'un semi-conducteur et de rayonnements UV. La photocatalyse a fait l'objet de plusieurs travaux de recherche [138,139] et s'est révélée comme étant un procédé très efficace pour la dépollution de l'eau et de l'air. D'après la littérature, un grand nombre de substances organiques de différentes tailles, structures et toxicités ont été traitées jusqu'à la minéralisation totale en CO_2 , H_2O , N_2 et acide minéral correspondant [140].

II.4.1. Principe de la photocatalyse

La photocatalyse repose sur des phénomènes électroniques se produisant à la surface d'un matériau semi-conducteur. Lorsqu'un rayonnement lumineux, généralement dans l'ultraviolet, atteint ce matériau avec une énergie photonique ($h\nu$) supérieure à celle de sa bande interdite (E_g), un électron est excité depuis la bande de valence vers la bande de conduction. Ce transfert électronique engendre la formation d'un doublet réactif : un électron libre (e^-) dans la bande de conduction et une lacune électronique ou trou positif (h^+) dans la bande de valence, servant respectivement de sites de réduction et d'oxydation. Ce mécanisme peut être exprimé par la réaction suivante [141] :



La valeur de l'énergie de la bande interdite (E_g) détermine les longueurs d'onde capables d'exciter le semi-conducteur. Pour que l'activation ait lieu, l'énergie lumineuse incidente doit être supérieure à E_g . Étant donné que E_g est généralement de quelques électronvolts, l'excitation nécessite des photons situés dans le domaine des ultraviolets [142].

II.4.2. La catalyse hétérogène ou photocatalyse

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance, appelée catalyseur, est utilisée en très faible quantité par rapport aux produits réactifs en présence [143]. C'est l'association provisoire du catalyseur avec les réactifs par adsorption qui permet un abaissement de l'énergie nécessaire à la réaction, appelée énergie d'activation. Le catalyseur offre aux réactifs mis en jeu un parcours énergétique simplifié ou abaissé, donc plus économique, tout en garantissant le même résultat final. Notons qu'un catalyseur, s'il accélère une réaction, ne peut rien contre la thermodynamique. Il ne catalysera aucune réaction thermodynamiquement défavorable. Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène [144].

La photocatalyse est un cas particulier de catalyse hétérogène initiée par l'irradiation de matériaux semi-conducteurs avec des photons d'énergie adaptée au solide. Elle permet l'oxydation rapide jusqu'à la minéralisation complète de nombreux composés organiques azotés, etc. adsorbés sur le catalyseur. Le dioxyde de titane TiO_2 est le plus important photocatalyseur utilisé dans les procédures de dépollutions [145].

II.4.3. Application de la photocatalyse

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement :

Purification de l'eau [146]

Récupération des métaux [147]

Traitement de l'air et désodorisation, [148]

Revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,) [149].

II.4.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

L'efficacité du procédé photocatalytique ainsi que les vitesses d'oxydation sont étroitement liées à divers paramètres opératoires qui influencent directement le mécanisme de photodégradation des composés organiques [150]. Plusieurs études ont souligné l'importance des paramètres opérationnels.

II.4.4.1. La concentration initiale du polluant

L'efficacité de la photocatalyse repose en grande partie sur l'adsorption des colorants à la surface du photocatalyseur, car seule la fraction adsorbée intervient activement dans le processus réactionnel, contrairement à celle restant en solution. Cette adsorption est influencée par la concentration initiale du colorant, qui constitue un paramètre clé dans les réactions photocatalytiques. Il est généralement observé qu'une augmentation de la concentration initiale du colorant, pour une quantité constante de catalyseur, entraîne une diminution du taux de dégradation [151].

Ce phénomène s'explique par le fait qu'une concentration plus élevée en colorant entraîne une plus grande adsorption de molécules organiques à la surface du TiO_2 , limitant ainsi l'accès des photons à cette surface. Cette réduction de l'irradiation efficace diminue la génération des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), principaux agents oxydants, ce qui réduit l'efficacité de la dégradation. Il est observé que plus la concentration en colorant diminue, plus l'efficacité de la photodégradation s'accroît [152].

II.4.4.2. La concentration en catalyseur

La dégradation du colorant est affectée par la quantité de photocatalyseur. La photodégradation du colorant augmente avec la quantité de catalyseur, ce qui est une caractéristique de la photocatalyse hétérogène. L'augmentation de la quantité de catalyseur augmente le nombre de sites actifs à la surface du photocatalyseur, entraînant ainsi une augmentation de la formation de radicaux OH , qui peuvent participer à la décoloration de la solution de colorant. Au-delà d'une certaine quantité de catalyseur, la solution devient trouble et bloque ainsi le rayonnement UV, empêchant ainsi la réaction de se poursuivre. Le pourcentage de dégradation commence donc à diminuer [153].

II.4.4.3. Le pH

Le pH de la solution joue un rôle crucial dans la photodégradation des colorants. En effet, la variation du pH modifie la charge de surface du TiO_2 , ce qui influence directement l'adsorption des molécules de colorant sur le photocatalyseur, et par conséquent, la vitesse de la réaction. Le pH affecte également les potentiels d'oxydation et de réduction impliqués dans le processus photocatalytique [154].

En milieu acide, la surface du TiO_2 tend à se protoner, alors qu'en milieu basique, elle se déprotonne, selon les équilibres suivants :

La surface du TiO_2 est représentée par des groupements hydroxyles de surface ($\equiv\text{Ti}-\text{OH}$). En fonction du pH :

En milieu acide (protonation) :



En milieu basique (déprotonation) :



Ainsi, la surface de l'oxyde de titane reste chargée positivement en milieu acide et négativement en milieu alcalin. Le dioxyde de titane présente une activité oxydante plus élevée à faible pH, mais un excès de H^+ peut réduire la vitesse de réaction. Le TiO_2 se comporte comme un acide de Lewis fort en raison de sa charge positive de surface. Autrement dit, le colorant anionique agit comme une base de Lewis forte et peut facilement s'adsorber sur la surface du catalyseur chargée positivement [155]. Cela favorise l'adsorption du colorant en conditions acides, tandis qu'en conditions alcalines, ce processus de complexation est freiné, probablement en raison de l'adsorption compétitive par les groupes hydroxyles et la molécule de colorant, ainsi que de la répulsion coulombienne due au catalyseur chargé négativement avec la molécule de colorant. L'adsorption d'un colorant sur un photocatalyseur est influencée par plusieurs facteurs, notamment sa concentration initiale, ses caractéristiques chimiques, la surface spécifique du catalyseur et le pH du milieu réactionnel. Ce dernier joue un rôle crucial en influençant la charge de surface du photocatalyseur. En particulier, l'adsorption est généralement réduite lorsque le pH de la solution correspond au point isoélectrique du matériau, c'est-à-dire lorsque sa surface ne présente aucune charge nette [156]

II.4.4.4. Taille et structure du photocatalyseur

La structure de surface, incluant la taille des particules et la formation d'agglomérats, joue un rôle déterminant dans l'efficacité de la dégradation photocatalytique. En effet, il existe une corrélation directe entre la surface active du photocatalyseur et l'interaction avec les composés organiques [157]. La vitesse de réaction est régie par la quantité de photons atteignant la surface du catalyseur, la réaction se produisant uniquement dans la phase activée par la lumière. Ainsi, diverses morphologies de TiO_2 ont été élaborées afin d'optimiser ses propriétés photocatalytiques [158]

II.4.4.5. Surface spécifique

La morphologie en surface du TiO_2 joue un rôle fondamental dans son activité photocatalytique, car l'ensemble des réactions chimiques y a lieu. L'agrandissement de sa surface spécifique a été souvent recherché en utilisant des particules ultrafines, mises en suspension dans des solvants ou déposées sous forme de films poreux. Les matériaux à structure nanométrique, présentant des cristallites ou des grains de taille inférieure à 20 nm, suscitent un intérêt considérable en recherche. Cette fascination découle de leurs propriétés physiques singulières, nettement différentes de celles des matériaux à l'état massif, ouvrant ainsi la voie à de nouvelles opportunités d'utilisation en tant que photocatalyseurs dans divers domaines [159].

II.4.4.6. La température de réaction

Une augmentation de la température de réaction entraîne généralement une augmentation de l'activité photocatalytique. Cependant, une température de réaction supérieure à 80 °C favorise la recombinaison des porteurs de charge et défavorise l'adsorption des composés organiques à la surface du titane.

En dessous de 80 °C, l'adsorption est favorisée, tandis qu'une réduction supplémentaire de la température de réaction à 0 °C entraîne une augmentation de l'énergie d'activation apparente. Par conséquent, une plage de températures comprise entre 20 et 80 °C est considérée comme la température souhaitée pour une photominéralisation efficace de la matière organique [160]

II.4.4.7. Concentration et nature des polluants

La vitesse de dégradation photocatalytique de certains polluants dépend de leur nature, de leur concentration et des autres composés présents dans la matrice aqueuse. Plusieurs études ont montré que la vitesse de réaction du TiO_2 dépend de la concentration de contaminants dans l'eau. Une forte concentration de polluants dans l'eau sature la surface du TiO_2 et réduit ainsi l'efficacité photonique et la désactivation du photocatalyseur [161].

Outre la concentration de polluants, la structure chimique du composé cible influence également les performances de dégradation du réacteur photocatalytique. Par exemple, le 4-chlorophénol nécessite une irradiation prolongée en raison de sa transformation en intermédiaires, contrairement à l'acide oxalique qui se transforme directement en dioxyde de carbone et en eau, ce qui entraîne une minéralisation complète [162]. De plus, si la nature des contaminants de l'eau cible est telle qu'ils adhèrent efficacement.

À la surface du photocatalyseur, le procédé serait plus efficace pour éliminer ces composés de la solution. La dégradation photocatalytique des aromatiques dépend fortement du groupe substituant. Les substrats organiques électroattracteurs (acide benzoïque, nitrobenzène) adhèrent fortement au photocatalyseur et sont donc plus sensibles à l'oxydation directe que les groupes électrodonneurs [163]

II.4.4.8. Les ions inorganiques

Différents ions inorganiques, tels que le magnésium, le fer, le zinc, le cuivre, le bicarbonate, le phosphate, le nitrate, le sulfate et le chlorure, présents dans les eaux usées, peuvent affecter la vitesse de dégradation photocatalytique des polluants organiques, car ils peuvent être adsorbés à la surface du TiO_2 [164].

Une désactivation photocatalytique a été observée, que le photocatalyseur soit utilisé en suspension ou en lit fixe, ce qui est lié à la forte inhibition exercée par les ions inorganiques à la surface du TiO_2 [165].

De nombreuses études ont été menées sur l'effet des ions inorganiques (anions et cations) sur la dégradation photocatalytique du TiO_2 . Certains cations, tels que le cuivre, le fer et le phosphate, diminuent l'efficacité de la photodégradation s'ils sont présents à certaines concentrations, tandis que le calcium, le magnésium et le zinc ont peu d'effet sur la photodégradation des composés organiques. Ce phénomène est dû au fait que ces cations sont à leur état d'oxydation maximal, ce qui les empêche d'inhiber le processus de dégradation.

Les anions inorganiques tels que les nitrates, les chlorures, les carbonates et les sulfates sont également connus pour inhiber l'activité de surface du photocatalyseur. La présence de sels diminue la stabilité colloïdale, augmente le transfert de masse et réduit le contact de surface entre le polluant et le photocatalyseur. Outre l'encrassement de la surface du TiO_2 , certains anions tels que les chlorures, les carbonates, les phosphates et les sulfates piègent également les radicaux hydroxyles et les radicaux hydroxyles [166].

II.4.4.9. L'effet de l'intensité lumineuse et du temps d'irradiation

L'intensité de la lumière ainsi que la durée d'irradiation influencent fortement la dégradation du colorant. Il a été observé qu'à faible intensité lumineuse ($0-20 \text{ mW/cm}^2$), la vitesse de réaction suit une croissance linéaire par rapport à l'intensité, indiquant un comportement de premier ordre. Lorsque l'intensité atteint des valeurs intermédiaires (environ 25 mW/cm^2), la vitesse de dégradation devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité [167] À des intensités élevées, la vitesse devient pratiquement indépendante de l'intensité

lumineuse. Cela s'explique par le fait qu'à faible intensité, les paires électron-trou générées participent activement à la réaction, tandis que la recombinaison est négligeable. En revanche, lorsque l'intensité augmente, la compétition entre la séparation des charges et leur recombinaison réduit l'impact de l'intensité sur la vitesse globale de réaction [168].

II.4.4.10. L'oxygène dissous

Dans les réactions photocatalytiques, l'oxygène dissous dans la solution joue fréquemment le rôle d'accepteur d'électrons, permettant ainsi de piéger les électrons excités de la bande de conduction et de limiter leur recombinaison [169]. Bien que l'oxygène ne participe pas directement à l'adsorption sur la surface du TiO_2 , car les sites de réduction et d'oxydation sont spatialement distincts, il contribue activement à la stabilisation des espèces radicalaires intermédiaires. Il joue également un rôle crucial dans les processus de minéralisation et dans certaines réactions photocatalytiques directes. En outre, la présence d'oxygène est connue pour favoriser la rupture des cycles aromatiques présents dans les composés organiques polluants des milieux [170].

II.4.4.11. Effet des dopants sur la dégradation des colorants

La photocatalyse hétérogène utilisant le dioxyde de titane (TiO_2) est considérée comme l'une des méthodes les plus efficaces pour éliminer les colorants organiques. Toutefois, l'un des inconvénients majeurs du TiO_2 réside dans son faible rendement photochimique, principalement dû à la recombinaison rapide des paires électron-trou générées sous irradiation. Par ailleurs, en raison de sa large bande interdite (environ 3,03 eV pour la phase rutil et 3,18 eV pour l'anatase) [171]. Le TiO_2 ne peut pas exploiter la lumière visible, ce qui limite son utilisation dans les procédés basés sur la lumière solaire. Pour pallier ces limitations, différentes stratégies ont été explorées afin d'étendre sa sensibilité au spectre visible. Parmi celles-ci figurent : la modification de surface par l'intégration de composés organiques ou d'autres semi-conducteurs, l'introduction de défauts tels que les lacunes d'oxygène ou une sous-stœchiométrie contrôlée, ainsi que le dopage avec des éléments métalliques ou non métalliques [172].

II.5. La dépollution de l'eau et de l'air

Les premières applications du procédé photocatalytique ont vu le jour au début des années 1980. De nombreuses études ont été réalisées depuis, concernant la dégradation de différentes familles de composés : alcool, aldéhydes, cétones, acides, composés aromatiques, pesticides, composés incluant un hétéroatome, surfactants, colorants etc [173]. Ces études ont montré que

la photocatalyse permet la dégradation totale de la majorité de ces substances à l'exception des chlorocarbones (CFC) et de l'acide cyanurique Ce composé, sous-produit fréquent des colorants de la famille des triazines, n'est cependant pas toxique La détoxification des eaux par photocatalyse est intéressante tant du point de vue technologique que du point de vue environnemental [174]. En effet, cette technique peut être étendue à grande échelle pour traiter les rejets industriels ou domestiques ou pour la purification des eaux contaminées [175]

II.6. Les colorants

Les colorants sont des substances capables d'apporter une teinte à un substrat en modifiant, au moins temporairement, sa structure, y compris sa cristallinité. Dotés d'une forte capacité colorante, ils sont largement utilisés dans divers secteurs industriels tels que le textile, la pharmacie, l'agroalimentaire, la cosmétique, les plastiques, la photographie et la fabrication de papier. Ces substances interagissent avec les surfaces via différents mécanismes : dissolution, liaison covalente, formation de complexes métalliques, adsorption physique ou rétention mécanique [176].

Les colorants sont généralement classés en fonction de leur mode d'application et de leur structure chimique. Ils possèdent des groupements fonctionnels appelés chromophores, responsables de leur couleur, parmi lesquels on trouve des groupes azo, anthraquinone, méthine, nitro, arylméthane, carbonyle, etc. La présence d'auxochromes des groupes donneurs ou attracteurs d'électrons comme les amines, les groupes carboxyle, sulfonate ou hydroxyle permet de renforcer ou de modifier l'intensité de la couleur [177]

On estime qu'il existe plus de 10 000 types de colorants et pigments utilisés à l'échelle industrielle, avec une production annuelle dépassant 700 000 tonnes dans le monde. Dans le domaine textile, les matériaux peuvent être teints de différentes façons : par lots, en continu ou en semi-continu. Le choix de la méthode dépend du type de fibre, de la structure du textile, de la taille du lot et des exigences de qualité. Parmi ces méthodes, la teinture par lots est la plus répandue [177].

Cependant, jusqu'à 200 000 tonnes de colorants sont perdues chaque année dans les effluents textiles à cause du faible rendement des procédés de teinture. Ces substances, souvent très stables face à la lumière, la température, les produits chimiques et l'action de la sueur ou des détergents, échappent fréquemment aux traitements classiques des eaux usées. En outre, des agents antimicrobiens résistants à la biodégradation sont souvent intégrés dans les textiles,

en particulier ceux à base de fibres naturelles comme le coton, ce qui complique davantage le traitement des effluents [178].

L'industrie textile figure parmi les secteurs les plus consommateurs d'eau, notamment dans les étapes de teinture et de finition. Les eaux usées générées présentent une charge polluante élevée, tant en quantité qu'en complexité chimique. L'augmentation continue de la demande textile et l'utilisation massive de colorants synthétiques font des rejets issus des procédés de teinture l'une des principales sources de pollution environnementale actuelle. Face à cela, les réglementations environnementales imposent de plus en plus aux industriels de traiter efficacement leurs effluents colorés avant tout rejet dans les milieux aquatiques [179].

II.5.1. Généralités sur les colorants textiles

Un colorant, pour être efficace, ne doit pas seulement posséder une couleur visible, mais également présenter une capacité à se fixer durablement sur une fibre textile. Cette aptitude, liée à l'affinité chimique entre le colorant et la fibre, constitue l'un des principaux défis rencontrés lors des procédés de teinture. En effet, selon leur mode d'application et leur usage final, les colorants synthétiques doivent satisfaire à divers critères de performance, notamment une bonne résistance aux agents oxydants (comme les détergents) et une stabilité face aux attaques microbiennes. Cette forte affinité avec les fibres rend les colorants plus tenaces, mais également plus persistants dans l'environnement, limitant ainsi leur biodégradabilité [180]

Les substances colorantes se distinguent par leur capacité à absorber la lumière dans le domaine du spectre visible, généralement entre 380 et 750 nm. Lorsqu'un matériau colore la lumière, cela résulte d'un phénomène d'absorption sélective de certaines longueurs d'onde, provoqué par des groupements atomiques spécifiques appelés chromophores [181]

Les colorants sont constitués de plusieurs éléments structuraux :

Les chromophores (tels que $-N=N-$, $-NO$, $-N-OH$, $=C=O$, $-C=C-$, $-NO_2$, $=NO-OH$, $>C=S$), responsables de l'absorption de la lumière.

Les auxochromes, comme $-NH_2$, $-NHCH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-OH$, $-OR$, qui sont des groupes fonctionnels capables de modifier l'intensité et la teinte de la couleur en interagissant électroniquement avec le chromophore.

Les systèmes aromatiques conjugués, tels que les cycles benzéniques, anthracène ou pérylène, qui renforcent la délocalisation électronique et intensifient la couleur.

L'augmentation du nombre de cycles aromatiques entraîne une conjugaison plus étendue, ce qui diminue l'énergie des transitions électroniques π et augmente l'absorption de la lumière à de plus grandes longueurs d'onde. De même, l'ajout de groupes auxochromes donneurs d'électrons (comme les groupements amino, hydroxy ou alkoxy) sur ces systèmes conjugués provoque un déplacement bathochrome (vers le rouge), produisant des teintes plus foncées et plus intenses [182]

II.5.2 Classification des colorants

Dans l'industrie textile, les colorants sont généralement classés selon deux critères principaux : leur structure chimique et leur mode d'application sur les divers substrats (tissus, papier, cuir, plastiques, etc.).

II.5.2.1 Classification chimique

La classification chimique repose sur la nature du groupe chromophore principal contenu dans la molécule. Parmi les familles les plus représentatives, on trouve :

II.5.2.1.1 Les colorants anthraquinoniques

Ces colorants sont dérivés de l'anthracène et contiennent un noyau quinonique. La teinte est obtenue par la conjugaison de ce noyau avec divers groupes fonctionnels tels que les groupements hydroxyle ou amino, qui influencent l'intensité et la nuance de la couleur.[183]

II.5.2.1.2 Les colorants xanthènes

Les colorants de cette famille sont connus pour leurs couleurs vives et fluorescentes. Ils sont souvent utilisés dans les encres, les marqueurs et certains textiles spéciaux.[184]

II.5.2.1.3 Les phtalocyanines

Ces colorants se caractérisent par une structure macrocyclique complexe centrée autour d'un métal, généralement le cuivre. Ils sont synthétisés par la réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogène métallique (Cu, Ni, Pt, etc.). Les phtalocyanines sont très stables chimiquement et thermiquement, ce qui les rend particulièrement utiles pour les applications industrielles exigeantes.[185]

II.5.2.1.4 Les colorants nitrés et nitrosés

Il s'agit d'une classe ancienne de colorants, peu nombreuse, mais encore utilisée en raison de leur faible coût de production. Ils sont composés typiquement d'un groupement nitro en

position ortho par rapport à un groupement donneur d'électrons, tel qu'un hydroxyle ou une amine, ce qui confère une certaine activité colorante [186]

II.5.2.2 Classification tinctoriale

Du point de vue du teinturier, les colorants sont surtout classés en fonction de leur utilisation pratique : leur solubilité dans le bain de teinture, leur affinité avec les fibres et la nature de leur fixation sur le substrat (liaison ionique, covalente, hydrogène ou forces de Van der Waals).

II.5.2.2.1 Les colorants acides (anioniques)

Ces colorants sont majoritairement utilisés pour teindre les fibres protéiques telles que la laine et la soie, ainsi que certaines fibres synthétiques comme le nylon. Ils contiennent des groupes acides, tels que le sulfonate ($-SO_3H$) ou le carboxyle ($-COOH$), et sont généralement commercialisés sous forme de sels de sodium ou de potassium. En milieu acide ($pH < 4,8$), les fibres agissent comme des bases, permettant la fixation du colorant par liaison ionique entre les groupes acides du colorant et les groupes amino présents sur la fibre. La solubilité et la capacité de diffusion du colorant dans la fibre augmentent avec le nombre de groupes sulfonés dans la molécule [187]

II.5.2.2.2 Les colorants basiques (cationiques)

Constitués principalement de sels d'amines organiques, ces colorants contiennent un ou plusieurs groupes basiques, tels que $-NH_2$. Leur fixation s'effectue par liaison entre les sites cationiques du colorant et les sites anioniques des fibres. Ils sont utilisés pour la teinture de la laine, de la soie et, plus récemment, des fibres acryliques, pour lesquelles ils permettent l'obtention de teintes vives et résistantes. Bien qu'ils soient anciens, leur utilisation a connu un regain d'intérêt grâce au développement des fibres synthétiques [188]

II.5.2.2.3 Les colorants réactifs

Les colorants réactifs se distinguent par la présence d'un groupement chimique réactif tel que le triazinique ou la vinylsulfone capable de former une liaison covalente avec les groupes fonctionnels présents dans les fibres naturelles (cellulose, laine, soie) ou synthétiques (polyamides). Leur structure chromophore est généralement dérivée de familles comme les azoïques, anthraquinoniques ou phtalocyanines. Ce type de fixation assure une excellente solidité au lavage et à la lumière [189].

II.5.2.2.4 Les colorants directs

Également appelés colorants substantifs, ils possèdent une affinité naturelle avec les fibres cellulosiques (coton, viscose) sans nécessiter de mordant. Leur fixation repose sur des interactions électrostatiques entre les charges opposées du colorant et de la fibre. Leur structure plane favorise une bonne pénétration dans le matériau textile. Ils sont simples d'utilisation et offrent des teintes variées, bien qu'ils présentent souvent une faible résistance au lavage [190]

II.5.2.2.5 Les colorants à mordant

Ces colorants nécessitent l'emploi d'un mordant métallique (sels d'aluminium, de chrome, de cuivre, de fer, etc.) pour fixer le colorant à la fibre. La teinture repose sur la formation d'un complexe stable entre le mordant, la fibre et la molécule colorante. Ce procédé permet d'obtenir des couleurs résistantes et nuancées, souvent utilisées pour la laine et la soie [191].

II.5.2.2.6 Les colorants de cuve

Les colorants de cuve, tels que l'indigo, sont insolubles dans l'eau sous leur forme native. Pour être utilisés en teinture, ils sont d'abord transformés en leucoderivés solubles par une réduction alcaline. Une fois fixés sur la fibre, ils sont réoxydés in situ pour retrouver leur forme initiale, insoluble et stable. Ce type de colorant est apprécié pour sa résistance élevée à la lumière, au lavage et aux agents chimiques [192].

II.5.2.2.7. Les colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de composés aminés ou phénoliques en présence de soufre ou de sulfures. Insolubles dans l'eau à l'état brut, ils doivent être réduits en leucodérivés pour pénétrer les fibres. Après application, une réoxydation permet de régénérer la forme insoluble dans la fibre. Pour faciliter leur emploi, ils peuvent être transformés en formes solubles dans l'eau via traitement au sulfite de sodium (dérivés triosulfonés). Bien qu'ils offrent une bonne solidité, les teintes obtenues sont généralement ternes.[193]

II.5.2.2.8 Les colorants développés (ou azoïques insolubles)

Les colorants développés sont synthétisés directement sur la fibre. Le procédé comprend l'imprégnation du textile par un naphthol (ou copulant), suivi d'un traitement avec une solution de sel de diazonium. La copulation qui s'ensuit forme in situ un colorant azoïque insoluble au sein de la fibre. Cette méthode permet une excellente fixation et est utilisée pour produire des teintes vives et solides [194].

II.5.2.2.9. Les colorants dispersés (Plast solubles)

Ce sont des colorants à faible solubilité dans l'eau, principalement de nature azoïque ou anthraquinonique. Développés pour les fibres synthétiques (polyester, acétate), ils sont appliqués sous forme de poudres finement dispersées dans le bain de teinture. À haute température, les molécules diffusent dans les fibres et s'y fixent, donnant des teintes vives et durables.[195]

II.5.2.2.10. Les colorants azoïques

Les colorants azoïques représentent la famille la plus importante en termes de volume de production, couvrant plus de 50 % des colorants utilisés mondialement. Leur structure repose sur un groupe azo (-N=N-), conjugué à des cycles aromatiques et à divers groupes auxochromes. On distingue plusieurs types : acides, basiques, directs, réactifs, à mordant (solubles ou insolubles), ainsi que des azoïques dispersés.

Un procédé spécifique de formation in situ est également utilisé : le textile est imprégné d'un copulant (naphtol), puis traité avec un sel de diazonium. La réaction de copulation produit le colorant directement au sein de la fibre, assurant une fixation efficace.

Cependant, ce type de colorant présente des inconvénients environnementaux. Environ 10 à 15 % des quantités initiales ne sont pas fixées et se retrouvent dans les effluents, sans traitement préalable. Ces composés sont souvent cancérigènes, réfractaires aux traitements classiques et difficilement biodégradables, ce qui soulève d'importants enjeux écotoxiques [196].

II.6 Les composés organiques volatiles « COV » :

Les composés organiques volatils (COV) sont des substances chimiques organiques présentes dans divers produits qui se vaporisent facilement à température ambiante, se diffusent rapidement dans l'environnement et résistent à la dégradation. Ils comprennent notamment les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, xylène, éthylbenzène) et les hydrocarbures halogénés (chloroéthylène, trichloroéthylène). Parmi eux, les COVs cancérigènes constituent une catégorie particulière capable de provoquer des cancers chez l'homme. Les principales voies d'exposition aux COVs provenant d'eaux contaminées incluent la consommation, la baignade, le lavage du linge ou encore l'alimentation [197]. Les sources de COVs sont variées, naturelles (émissions de plantes, feux de forêt, processus anaérobies) ou anthropiques, issues des activités industrielles, agricoles et domestiques telles que l'utilisation de pesticides et

d'engrais, la chloration de l'eau, la combustion d'hydrocarbures, la circulation automobile, le nettoyage à sec, l'impression, ou encore la fabrication pharmaceutique [198]. L'augmentation des activités agricoles à l'échelle mondiale a contribué à la dissémination des COVs dans l'environnement. À l'intérieur des habitations, plusieurs études ont rapporté la présence de COV liés à la fumée de tabac, à l'eau chlorée, aux parfums, aux peintures, aux adhésifs, aux plastiques, aux vêtements neufs et aux appareils de chauffage au kérosène. Certains chercheurs ont même détecté des COVs dans l'eau en bouteille, tandis que d'autres ont identifié des COVs microbiens dans l'air intérieur, émis par des métabolites microbiens ou des spores de champignons [199]. Le compostage est également une source importante d'émission de COV tout comme certains solvants contenant des liquides ioniques. À ce jour, l'USEPA a classé 189 polluants atmosphériques, dont 97 sont des COV. Certains d'entre eux ont été identifiés comme gaz à effet de serre, capables d'absorber le rayonnement terrestre et contribuant ainsi au réchauffement climatique [200]. Par ailleurs, les COV issus des eaux usées limitent la réutilisation de cette ressource pour des applications telles que l'irrigation, ce qui accroît la pression sur les ressources primaires. L'industrie pharmaceutique est l'un des principaux émetteurs de COV, en raison de son usage intensif de solvants organiques comme l'éthanol, l'alcool isopropylique, le toluène ou le xylène. Pour limiter leur impact, plusieurs techniques conventionnelles sont utilisées : incinération, oxydation biologique, oxydation chimique, ou adsorption sur matériaux carbonés. Une tendance émergente repose sur l'utilisation de nanomatériaux, capables de piéger, d'adsorber ou de dégrader chimiquement les COV, tout en tenant compte de l'efficacité, du coût et de la possibilité de régénération [201].

II.6.1 Types des composés organiques volatiles « COVs »

Les composés organiques volatils se différencient selon leurs toxicités et leurs compositions

Chimiques. Les plus connus sont le benzène, l'éthylbenzène, le xylène et le toluène.

II.6.1.1 Le benzène

Il est de formule brute C_6H_6 est un solvant industriel utilisé comme un intermédiaire de synthèse de certains composés organiques. C'est un tératogène qui peut causer la leucémie [202]. Le benzène est le plus petit et le plus stable des hydrocarbures aromatiques. Pour être toxique, le benzène doit être métabolisé en intermédiaires réactifs. Les études disponibles suggèrent que la toxicité du benzène est médiée par plusieurs métabolites agissant sur diverses cibles cellulaires. Cette discussion propose une brève revue

du métabolisme du benzène, du mécanisme de formation de ses métabolites et de la réactivité chimique de ces métabolites en lien avec leurs cibles cellulaires[203]

II.6.1.2 Le butyraldéhyde

Le butyraldéhyde, C_4H_8O , également connu sous le nom de butanal, est un aldéhyde à quatre atomes de carbone. C'est un liquide clair à l'odeur âcre. La vapeur de butyraldéhyde est plus dense que l'air et peut se déplacer au ras du sol, ce qui rend possible une inflammation à distance. Il est hautement inflammable. Les mélanges de butyraldéhyde et d'air sont explosifs. Sa masse moléculaire est de 72,10g/mol [204]. Le butyraldéhyde est utilisé dans la production industrielle de résines synthétiques, accélérateurs de vulcanisation pour le caoutchouc, plastifiants et polymères de haut poids moléculaire. Il est également présent naturellement dans les huiles de certaines plantes et constitue un composé volatil chez certaines fougères. On retrouve du butyraldéhyde dans les gaz d'échappement des moteurs diesel, dans certains foyers à bois, ainsi que dans les installations qui le produisent ou l'utilisent. L'exposition au butyraldéhyde se produit généralement lors du chargement ou du déchargement de cette substance à des fins industrielles, ainsi que lors de l'entretien des équipements dans lesquels elle est utilisée [205]

Les symptômes d'une sur-exposition aux vapeurs de butyraldéhyde comprennent des sensations de brûlure, de la toux, un essoufflement, des maux de tête et des nausées. Cette substance est destructrice pour les voies respiratoires supérieures et les muqueuses. À des niveaux d'exposition plus élevés, elle peut entraîner le développement d'un œdème pulmonaire, ainsi que des effets narcotiques [206].

II.6.1.3. L'éthylbenzène

Le styrène est produit par alkylation du benzène avec de l'éthylène. Il est utilisé presque exclusivement pour la production de styrène. Il a également quelques usages secondaires, notamment comme solvant pour peintures, agent antidétonant dans les carburants pour moteurs et avions, dans l'industrie des semi-conducteurs et comme solvant général.

On le retrouve également dans des mélanges commerciaux de xylènes à des teneurs allant jusqu'à 25 %, et par conséquent, il est aussi présent dans certaines peintures, laques, encres d'impression, insecticides et solvants

La majorité des expositions humaines surviennent dans un contexte professionnel, notamment dans l'industrie chimique. Cependant, on le retrouve largement diffusé à faibles concentrations dans l'environnement, à cause des émissions industrielles, des gaz

d'échappement des véhicules, de la fumée de cigarette, ainsi que dans certains aliments et produits de consommation. Le CIRC (Centre International de Recherche sur le Cancer) a récemment évalué l'éthylbenzène et a conclu qu'il existe des preuves suffisantes de sa cancérogénicité chez l'animal, le classant comme un cancérogène possible pour l'homme (groupe 2B) [207].

Les tests biologiques du Programme National de Toxicologie (NTP) réalisés sur des rongeurs ont montré des preuves claires d'une activité cancérogène après une exposition par inhalation chez des rats mâles F344/N, avec une augmentation de l'incidence des néoplasmes des tubules rénaux à la dose la plus élevée de 750 ppm.

Cette augmentation de tumeurs était accompagnée d'une hyperplasie des tubules rénaux et d'une néphropathie. L'incidence des adénomes testiculaires a également augmenté, bien qu'elle ait seulement légèrement dépassé la plage de contrôle historique pour ce type de tumeur très fréquent [208].

II.7 Généralités sur le phénomène d'adsorption

L'adsorption est un processus physico-chimique réversible qui se produit à l'interface entre une surface solide et un fluide. Il consiste en la fixation d'atomes ou de molécules à la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant, sous l'influence de forces d'interaction pouvant être faibles ou fortes [209].

Ce mécanisme est couramment utilisé pour l'épuration des eaux, car il permet de séparer physiquement des contaminants présents dans une solution liquide sans transformation chimique. Les substances polluantes se fixent ainsi sur la surface de l'adsorbant, soit en raison de leur affinité avec celui-ci (via des interactions physiques ou chimiques), soit parce qu'elles sont mal solubles dans le solvant, comme c'est souvent le cas pour les composés organiques hydrophobes.

Le caractère spontané de ce phénomène est attribué aux forces résiduelles présentes à la surface du solide, qui peuvent être de nature physique ou chimique. Selon le type d'interaction entre le polluant (adsorbat) et le matériau adsorbant, on distingue deux formes principales d'adsorption : la physisorption, impliquant des forces faibles, et la chimisorption, où des liaisons chimiques plus fortes interviennent [210].

II.7.1 Types d'adsorption

La nature des liaisons entre les molécules adsorbées et la surface du solide, ainsi que l'intensité de l'adsorption, peuvent fortement varier selon le système étudié. On classe généralement ce phénomène en deux grandes catégories : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption).

II.7.1.1 Adsorption physique

La physisorption se produit généralement à basse température et implique la formation de plusieurs couches d'adsorbats sur la surface du solide. Les énergies d'adsorption associées sont faibles, généralement inférieures à 20 kcal/mol. Les interactions entre les molécules adsorbées et le support solide reposent sur des forces électrostatiques telles que les interactions dipôle-dipôle, les liaisons hydrogène ou les forces de Van der Waals. Ce type d'adsorption est en général peu spécifique et facilement réversible [211]

II.7.1.2 Adsorption chimique

La chimisorption se caractérise par l'établissement de liaisons chimiques, qu'elles soient covalentes ou ioniques, entre les molécules adsorbées et la surface du solide. Ce processus est généralement irréversible et entraîne souvent une transformation des espèces adsorbées. Contrairement à la physisorption, l'adsorption chimique se limite à une seule couche moléculaire (monocouche). Elle se distingue également par une chaleur d'adsorption plus élevée, généralement située entre 20 et 200 kcal/mol, et par une distance plus courte entre l'adsorbat et l'adsorbant [212].

La compréhension du phénomène d'adsorption s'appuie sur trois types de données expérimentales :

- Les quantités d'espèces adsorbées à l'équilibre, modélisées par des isothermes d'adsorption
- Les vitesses d'adsorption, analysées à l'aide d'études cinétiques
- Les caractéristiques des espèces adsorbées, en lien avec leur structure et leur aptitude à être désorbées, c'est-à-dire à retourner en phase liquide.

Ainsi, l'adsorption est généralement interprétée à travers des isothermes et des modèles cinétiques afin de mieux en cerner les mécanismes sous-jacents [213].

II.7.2 Facteurs influençant l'adsorption

Le transfert des polluants entre les phases est régi par trois principaux phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique, qui fixe les limites de l'adsorption, la dynamique du processus (cinétique d'adsorption), ainsi que la compétition entre les différentes espèces adsorbées. Plusieurs paramètres peuvent influencer ces mécanismes, tels que la concentration initiale du contaminant, les conditions hydrodynamiques comme le temps de contact, ou encore les caractéristiques de la solution, incluant le pH, la force ionique et la température. Généralement, une baisse de la température favorise l'adsorption, car ce processus est souvent exothermique, impliquant une libération de chaleur qui rend l'adsorption plus efficace à température réduite.

D'autres éléments comme la solubilité, la structure moléculaire, la polarité ou la charge du polluant peuvent également affecter l'efficacité de l'adsorption [214].

II.7.3 Isothermes d'adsorption

À température constante, les phénomènes d'adsorption sont généralement décrits à l'aide d'isothermes reliant la concentration de la substance en solution à l'équilibre (exprimée en mg/L) à la quantité adsorbée sur la phase solide (Q_e , en mg/g). Ces isothermes permettent de mieux comprendre le comportement des systèmes d'adsorption. Selon la classification [215], les isothermes d'adsorption en phase liquide/solide peuvent être regroupées en quatre types principaux : les isothermes de type S (sigmoïde), caractérisées par une adsorption coopérative ; les isothermes de type L, représentant un système à affinité modérée selon le modèle de Langmuir ; les isothermes de type H, illustrant une très forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat ; et enfin, les isothermes de type C, traduisant une adsorption proportionnelle à la concentration, sans saturation apparente [216]

II.7.3.1 Isotherme de type S

L'isotherme de type S (sigmoïde) se manifeste lorsque les molécules du soluté interagissent avec la surface de l'adsorbant principalement par un seul groupement fonctionnel. Dans ce cas, l'adsorption progresse lentement aux faibles concentrations en soluté, puis s'accroît brusquement à des concentrations plus élevées. Ce comportement est typique des systèmes dans lesquels la molécule adsorbée, en raison d'interactions modérées, adopte une orientation verticale par rapport à la surface de l'adsorbant. L'allure sigmoïde de la courbe

traduit également une forte concurrence entre le soluté et le solvant, ou d'autres espèces présentes, pour l'occupation des sites d'adsorption [217].

II.7.3.2 Isotherme de type L

Sites d'adsorption vacants diminuent progressivement. Ce comportement traduit une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbat, suggérant que les molécules de soluté peuvent se fixer soit horizontalement, soit verticalement à la surface de l'adsorbant. Cette disposition limite la compétition avec le solvant pour l'accès aux sites actifs. L'aspect de la courbe est typique d'un mécanisme de chimisorption, impliquant des interactions spécifiques entre l'adsorbant et l'adsorbat. Ce type d'isotherme peut être correctement décrit par le modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche sur des sites homogènes [218]

II.7.4.3 Isotherme de type H

Ce type d'isotherme représente un cas particulier, voire extrême, de l'isotherme de type L. Il reflète une très forte affinité entre le soluté et l'adsorbant, se traduisant par une adsorption rapide et quasi complète dès les faibles concentrations. Ce comportement est généralement observé avec des molécules organiques de poids moléculaire élevé, telles que des micelles ioniques ou des espèces polymériques, dont la structure favorise une interaction intense avec la surface de l'adsorbant [219].

II.7.4.4 Isotherme de type C

Dans ce contexte, une relation linéaire est généralement observée entre la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (Q_e) et sa concentration résiduelle en solution (C_e), jusqu'à un certain seuil. Au-delà de cette concentration, l'isotherme atteint un plateau, indiquant une saturation progressive des sites actifs de l'adsorbant. Ce comportement est caractéristique d'une isotherme de type coopératif, typiquement associée à un mécanisme de physisorption. De telles isothermes ont été rapportées notamment lors de l'adsorption de composés organiques sur des substances humiques purifiées ou des sols organiques [220].

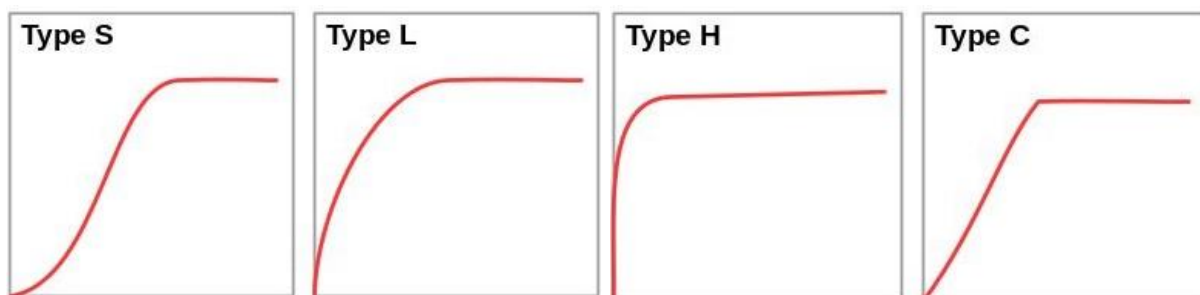


Figure II. 1. les types d'isothermes d'adsorption

Partie 2

II. Techniques d'analyses et de caractérisations

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X constitue une méthode couramment employée pour l'évaluation des contraintes résiduelles présentes dans les matériaux. Cette technique repose sur l'irradiation de l'échantillon à l'aide d'un faisceau X, et sur la détection des rayons diffractés selon des angles spécifiques. En supposant que le rayon incident forme un angle θ avec la surface du matériau (illustré à la figure II.3), seuls les plans cristallins satisfaisant la condition de Bragg participeront à la diffraction, ce qui se manifeste par une variation de l'intensité du signal en fonction de θ [221]. L'équation de Bragg, exprimée par :

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

Où λ est la longueur d'onde et $dhkl$ est la distance interréticulaire entre les plans de même famille hkl . Seuls les cristaux orientés dans les grains A et B satisfont spontanément cette condition, tandis que ceux du grain C nécessitent une rotation d'un angle ψ pour aligner les plans cristallins de manière adéquate. En mesurant les angles d'apparition des pics de diffraction, il est possible de déterminer les distances interréticulaires. Si le matériau est soumis à des contraintes internes ou externes, ces distances diffèrent de celles d'un matériau non contraint, la variation étant directement liée au niveau de contrainte exercé sur les plans atomiques.

Les contraintes résiduelles superficielles peuvent ainsi être quantifiées en fonction de plusieurs inclinaisons ψ , par analyse des modifications d'angle θ . En traçant la courbe $2\theta=f(\sin^2\psi)$, et en appliquant les principes de l'élasticité linéaire, les contraintes (qu'elles soient appliquées ou résiduelles) peuvent être déterminées [221].

Les mesures de diffraction ont été réalisées à l'aide du diffractomètre à rayons X X'Pert Pro Panalytical, équipé d'un détecteur à scintillation X'Celerator à haute vitesse. L'appareil utilise un rayonnement $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 0,154060$ nm), avec une tension de 40 kV et un courant de 30 mA. Les analyses ont été effectuées sur des échantillons en poudre, dans une plage angulaire de 2θ comprise entre 10° et 80° [222].

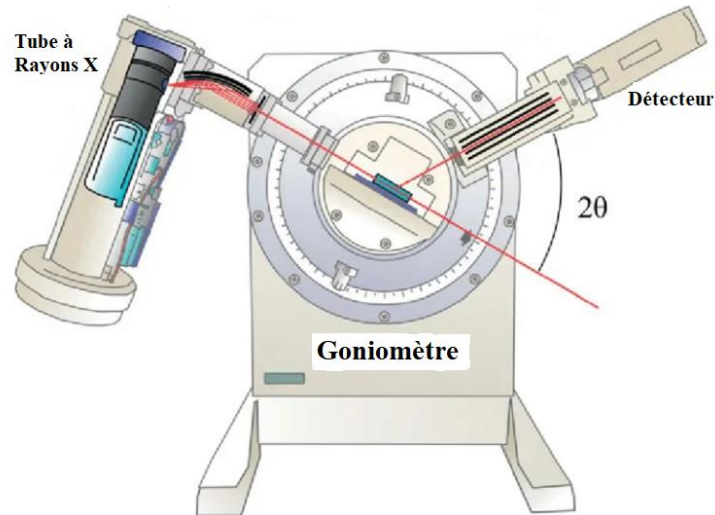


Figure II.2. Principe de la diffraction des rayons X et de la loi de Bragg [223]

II.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le principe du microscope électronique à balayage (MEB) repose sur l'analyse des interactions entre un faisceau d'électrons focalisé et la surface d'un échantillon. Ces interactions génèrent divers signaux, qui sont ensuite convertis en signaux électriques. Ces derniers servent à moduler l'intensité du faisceau dans un système d'affichage synchronisé, tel qu'un tube cathodique, permettant ainsi la formation d'une image après un balayage complet de l'écran. Bien que le MEB soit essentiellement adapté à l'étude des matériaux solides et des minéraux, son champ d'application est particulièrement étendu lorsqu'il s'agit d'observer les caractéristiques morphologiques par imagerie électronique. Il permet notamment d'identifier les minéraux présents dans les sédiments, de détecter la présence de microfissures ou de microcavités, d'analyser les textures à l'échelle microscopique, de caractériser les phénomènes de corrosion, ou encore d'examiner l'état de surface de matériaux catalytiques [224].

Lorsque le faisceau d'électrons primaires interagit avec les atomes présents dans le matériau étudié, des photons X sont émis suite à des processus de désexcitation. La détection de ces rayons X caractéristiques à l'aide d'un système d'analyse associé, tel qu'un détecteur EDS (également désigné EDX ou EDAX), intégré au microscope électronique à balayage, permet de compléter l'observation morphologique par une analyse élémentaire de la composition chimique de surface. Pour cette étude, les échantillons ont été préparés sous forme de pastilles à l'aide d'une pastilleuse Specac Eurolabo, puis examinés à l'aide d'un microscope MEB de type FEI Quanta 200, équipé d'un détecteur EDAX pour la microanalyse de surface [225]

L'examen de la morphologie des poudres a été réalisé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Cette méthode repose sur l'interaction intense des électrons secondaires et rétrodiffusés générés à la surface de l'échantillon, permettant la reconstruction d'images détaillées. Le fonctionnement du MEB s'effectue généralement sous des tensions allant de 10 à 30 kV, offrant des grossissements atteignant jusqu'à 30 000 fois.

Pour la préparation, l'argile, préalablement broyée afin d'obtenir une granulométrie inférieure à 100 μm , a été mise en suspension dans l'acétone. Une goutte de cette suspension a été déposée sur un support pour séchage. L'utilisation de l'acétone, en remplacement de l'eau, a été privilégiée afin d'accélérer le processus de séchage [226].

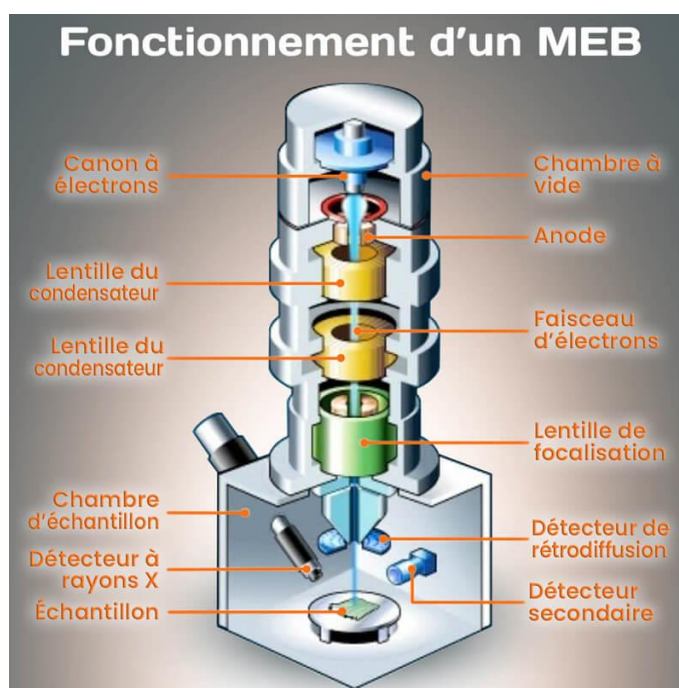


Figure II. 3. Schéma principe de fonctionnement du MEB [227]

II.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une méthode analytique permettant d'enregistrer les spectres électromagnétiques dans la région de l'infrarouge. Dans cette technique, un faisceau de lumière infrarouge traverse l'échantillon, générant un interférogramme. Ce dernier est ensuite transformé par une transformée de Fourier afin d'obtenir un spectre infrarouge, où les bandes observées correspondent à des nombres d'onde caractéristiques des groupements fonctionnels présents dans les molécules de l'échantillon étudié [228].

L'analyse des échantillons en poudre a été réalisée à l'aide d'un spectromètre FTIR de type Bruker Vertex 70, avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et une plage d'acquisition allant de

400 à 4000 cm^{-1} . Pour la caractérisation de l'acidité de surface des matériaux minéraux, des molécules basiques sont couramment utilisées. L'adsorption de ces molécules sondes est suivie in-situ par spectrométrie infrarouge [229]. Parmi les molécules sondes, nous pouvons citer la pyridine dont la constante de basicité (K_b) est égale à $1,46 \cdot 10^{-9}\text{ M}$, soit un $\text{p}K_b$ de 8,84. Cette molécule, de formule brute $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, possède un doublet électronique sur l'azote. L'adsorption de la pyridine à la surface des zéolites utilisées comme supports de catalyseur, permet de distinguer deux types de sites. Les sites acides de Brønsted : un proton de la surface du solide est transféré vers la molécule sonde, ce qui conduit à la formation d'un ion pyridinium selon la Réaction (II-2). La bande d'adsorption de cet ion pyridinium apparaît à 1545 cm^{-1} . [230]

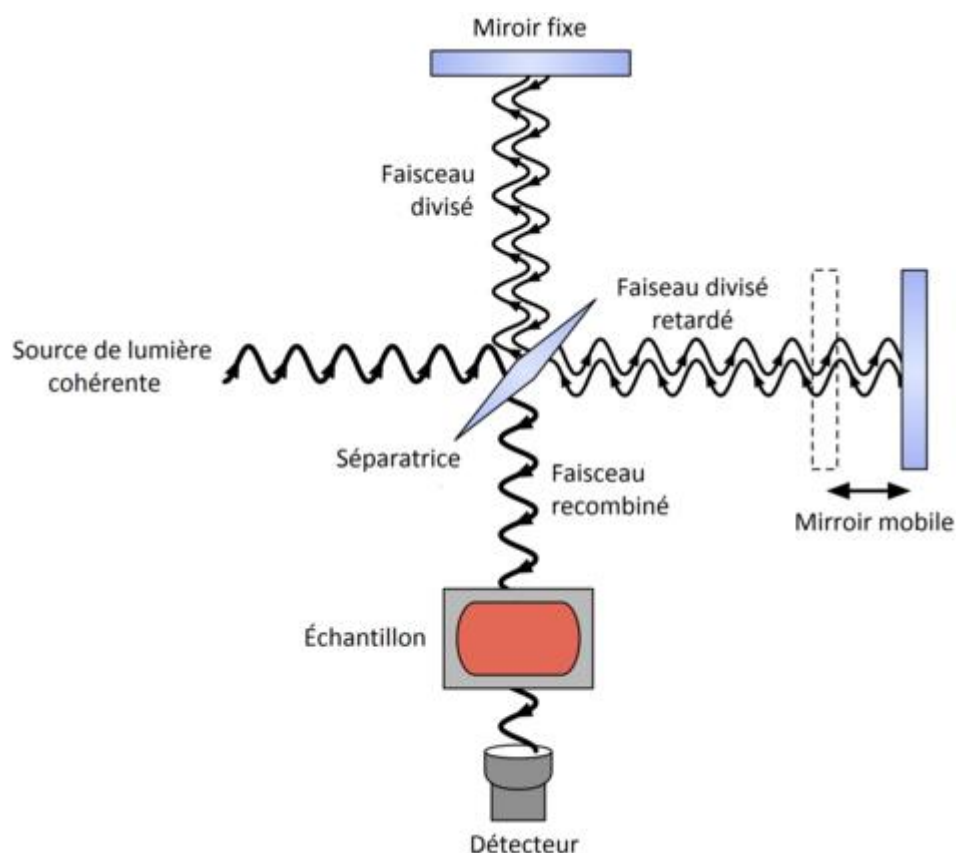


Figure II.4. Schéma principe de fonctionnement de l'IRTF [231]

II.4 Mesure de surface spécifique par la méthode de BET

La détermination de la surface spécifique des matériaux repose principalement sur la méthode d'adsorption de l'azote, qui est largement utilisée dans le domaine de la caractérisation physico-chimique. Le modèle théorique proposé par Brunauer, Emmett et Teller (BET) décrit l'adsorption de l'azote en multicouches. Cette technique implique la mesure de l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température proche de son point d'ébullition (-195 °C).

Afin d'assurer l'exactitude des résultats, les échantillons doivent être préalablement dégazés avec soin, notamment pour éliminer l'eau adsorbée, permettant ainsi un accès complet des molécules d'azote aux surfaces disponibles [232].

La détermination de la surface spécifique repose sur l'analyse de l'isotherme d'adsorption obtenue expérimentalement. Cette approche permet d'évaluer la quantité de gaz nécessaire pour former une monocouche à la surface du matériau, à partir de laquelle la surface spécifique peut être calculée. L'équation de Brunauer–Emmett–Teller (BET), utilisée pour décrire l'adsorption physique des gaz sur les solides, s'exprime comme suit :

$$\frac{P}{(V(P_0 - P))} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{II.2})$$

P : Pression d'équilibre ;

P₀ : pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de l'essai ;

V : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ;

V_m : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une monocouche moléculaire d'adsorbat ;

C : constante caractéristique du système gaz-solide étudié ;

L'équation BET permet de déterminer le volume adsorbé en monocouche V_m. Une fois ce volume connu, la surface spécifique de l'échantillon est obtenue par l'équation :

$$SBET = (V_m / 22414) \cdot N_A \cdot \sigma \quad (\text{II.3})$$

SBET : Surface totale de l'échantillon ;

N_A : Nombre d'Avogadro ;

σ : surface d'une molécule de gaz N₂ (σ = 0.162 nm²) ;

V_m = 1 / (a + b) : est déterminé en traçant la courbe P / [V (P₀ - P)] en fonction de P/P₀ qui est une droite avec a coefficient directeur de la droite et b son ordonnée à l'origine.

La méthode de Barrett–Joyner–Halenda (BJH) permet, à partir de l'adsorption complète, de déterminer le volume poreux total, tandis que la courbe de désorption est utilisée pour obtenir la distribution des pores.

Les mesures de surface spécifique et d'analyse porosimétrique ont été réalisées à l'aide d'un analyseur Micromeritics ASAP 2420, en utilisant de l'azote liquide comme fluide cryogénique à -195,78 °C [233]

La surface spécifique, également appelée aire massique, correspond à la surface totale accessible par unité de masse d'un matériau pulvérulent. Elle joue un rôle déterminant dans les phénomènes d'échange, notamment en ce qui concerne les propriétés catalytiques et les capacités d'adsorption des argiles. Sa mesure expérimentale repose sur l'adsorption d'azote à basse température.

En connaissant la quantité de gaz adsorbé, la taille des molécules d'adsorbât, ainsi que leur mode d'arrangement à la surface, il devient possible d'estimer l'aire sur laquelle ces molécules se fixent, en s'appuyant sur le modèle théorique proposé par Brunauer, Emmett et Teller (BET). Cette méthode nécessite une étape préalable de préparation des échantillons, impliquant leur dégazage et leur déshydratation à une température comprise entre 150 et 300 °C, afin d'éliminer toute adsorption résiduelle.

Il convient de noter que cette technique permet uniquement de déterminer la surface externe réellement accessible aux molécules d'azote, sans prendre en compte d'éventuelles porosités inaccessibles à l'adsorbât [234,235].



Figure II.5. L'appareils de mesure de la surface spécifique par la méthode de BET

II.5 Spectroscopie UV-Vis de réflexion diffuse (DRS)

La spectroscopie en réflexion diffuse (DRS) permet d'évaluer la quantité de lumière réfléchiée de manière diffuse par la surface d'un matériau solide, après absorption des photons incidentes, afin d'estimer l'énergie de sa bande interdite (ou band gap, notée E_g). Le pourcentage de réflectance mesuré (R) peut être corrélé au coefficient d'absorption du matériau à l'aide de la fonction de Kubelka-Munk, exprimée comme suit :

$$\alpha = (1 - R)^2 2R \tag{Eq. I.22}$$

Pour un semi-conducteur avec un gap indirect tel que TiO₂, la valeur de l'énergie E_g peut être obtenue à partir la relation de Tauc :

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^2 \tag{Eq. I.23}$$

Où h représente la constante de Planck, ν la fréquence des photons, et B une constante propre au matériau. En représentant graphiquement (αhν)^{1/2} en fonction de hν et en extrapolant linéairement la partie linéaire de la courbe jusqu'à l'axe des abscisses, on peut déterminer la valeur du band gap E_g [236]. Les spectres DRS, correspondants à la représentation (αhν)^{1/2}=f(hν), ont été enregistrés à l'aide d'un spectrophotomètre Varian Cary 5, équipé d'une sphère d'intégration, en utilisant le polytétrafluoroéthylène (PTFE) comme matériau de référence.

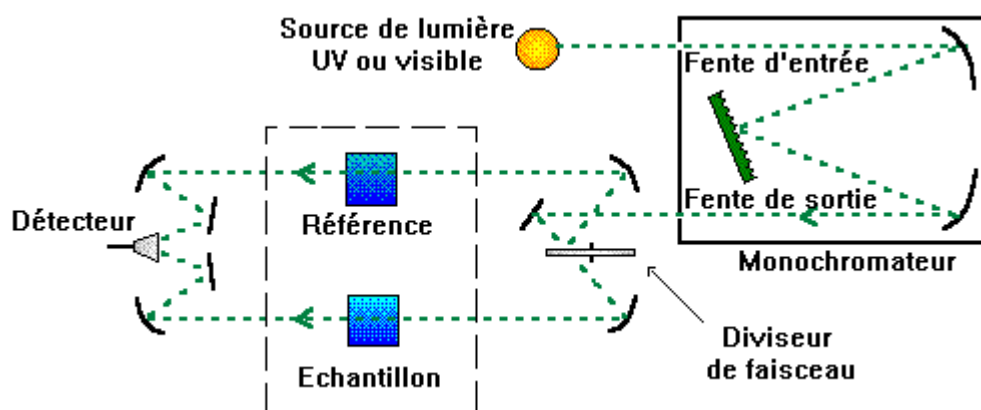


Figure II. 6. Schéma principe de fonctionnement du UV-DRS[237]

II.6 Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-Visible est une méthode analytique basée sur l'interaction entre la lumière et la matière, exploitant les photons dont les longueurs d'onde se situent dans les domaines de l'ultraviolet (100 à 400 nm), du visible (400 à 750 nm) et du proche infrarouge (750 à 1400 nm). Cette technique est couramment utilisée pour l'analyse de solutions contenant des métaux de transition ou des composés organiques. Le spectre obtenu est généralement représenté sous forme de courbe d'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

La relation entre l'absorbance et la concentration d'une espèce chimique en solution est donnée par la loi de Beer-Lambert, exprimée par l'équation suivante :

$$A_\lambda = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon \lambda . l . C \tag{Eq I.24}$$

Où I/I_0 est la transmittance de la solution (sans unité), A est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ (sans unité), ϵ est le coefficient d'extinction molaire (en $L.mol^{-1}.cm^{-1}$)

En pratique, la concentration d'un analyte peut être déterminée soit à partir d'une courbe d'étalonnage tracée à la longueur d'onde d'absorption maximale (λ_{max}), soit directement en appliquant l'équation de Beer-Lambert si la valeur de ϵ est connue [238].

La concentration résiduelle de phénol a été déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible (modèle Jasco V-530) en mesurant l'absorbance à la longueur d'onde maximale de 270 nm. Ce même appareil a également servi à quantifier le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par la méthode d'Eisenberg, reposant sur la formation d'un complexe avec le chlorure de titane ($TiCl_4$), détecté à 410 nm [239]

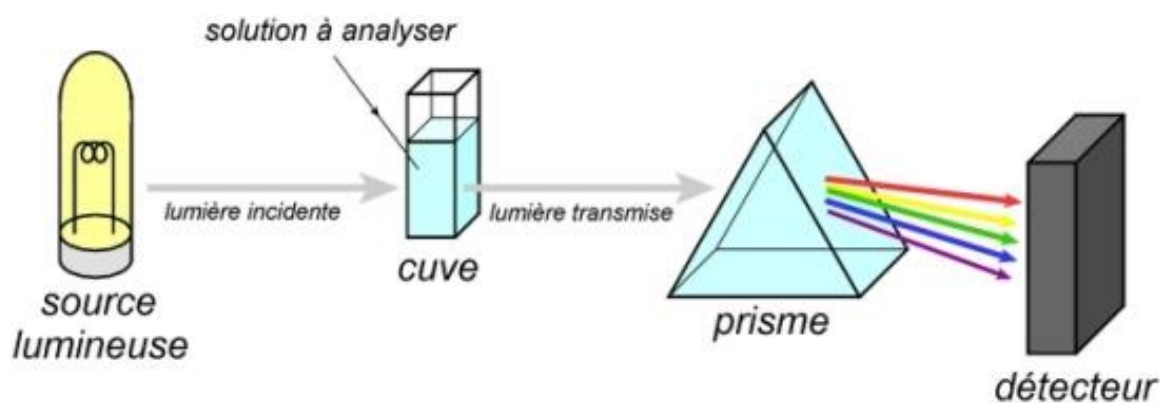


Figure II. 7. Schéma principe de fonctionnement du spectrophotomètre UV-Visible[240]

II.7 Carbone organique totale (COT)

Il existe plusieurs techniques permettant de déterminer le carbone organique total (COT), toutes ayant pour principe fondamental l'oxydation du carbone organique en dioxyde de carbone, suivie de la quantification de ce dernier. Parmi les méthodes d'oxydation couramment employées, on retrouve l'utilisation d'agents chimiques comme les persulfates, la combustion catalytique, l'exposition à des rayonnements ionisants tels que les UV, le chauffage, ou encore des combinaisons de ces approches [241]

La méthode de combustion catalytique à 680 °C permet une oxydation complète de l'échantillon en le chauffant à haute température dans une atmosphère enrichie en oxygène. Cette réaction est optimisée grâce à l'utilisation d'un tube de combustion contenant un catalyseur à base de platine. Contrairement aux méthodes nécessitant un pré- ou post-traitement

chimique avec des agents oxydants, cette technique repose uniquement sur la combustion thermique, ce qui en simplifie considérablement la mise en œuvre. Le dioxyde de carbone généré est ensuite quantifié à l'aide d'un détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) [242].

Le carbone total (CT) correspond à la somme du carbone organique total (COT) et du carbone inorganique total (CIT). Il convient de souligner que la mesure du CIT par l'appareil se limite aux formes carbonatées telles que les ions bicarbonate (HCO_3^-) et acide carbonique (H_2CO_3), le dioxyde de carbone dissous étant éliminé par purge avant analyse.

Pour déterminer le CT, l'échantillon est d'abord dilué avec de l'eau ultrapure, puis injecté dans un four chauffé à $680\text{ }^\circ\text{C}$ contenant un catalyseur au platine. Cette étape entraîne une oxydation complète du carbone en CO_2 . Le gaz produit est ensuite refroidi, asséché et transporté jusqu'au détecteur infrarouge non dispersif (NDIR) à l'aide d'un flux d'air. Concernant la mesure du CIT, elle repose sur une réaction acide entre le carbone inorganique et l'acide phosphorique (H_3PO_4), libérant du CO_2 , qui est analysé selon le même principe que pour le CT. La concentration en carbone organique est ensuite calculée par soustraction :

$$\text{COT} = \text{CT} - \text{CIT} \quad (\text{Eq. I.25})$$

Une courbe d'étalonnage est réalisée à partir de deux solutions standards : l'une contenant du phtalate de potassium ($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pour le COT, l'autre un mélange de carbonate et bicarbonate de sodium ($1000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) pour le CIT. Ces étalonnages sont contrôlés quotidiennement avant chaque série de mesures [243]



Figure II.8. L'appareil de mesure de Carbone organique totale (COT)

Chapitre III :
Tests de nanocomposites
kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du
bleu de méthylène :
photodégradation et mécanisme

III.1 Introduction

Les effluents rejetés par l'industrie textile, qui utilise des produits chimiques nocifs tels que les colorants, contiennent divers groupes chromophores ayant des effets néfastes sur la flore et la faune. Des études ont montré que 1 à 20 % de la production mondiale de colorants est gaspillée et jetée lors du processus de teinture, ce qui met gravement en danger la santé humaine, les écosystèmes aquatiques et l'environnement [244]. L'un de ces colorants, le bleu de méthylène (MB), illustré à la figure S1, est un composé toxique, cancérigène et non biodégradable, mettant en péril l'environnement et la santé humaine. En général, il est directement rejeté dans les ressources en eau naturelles, constituant une menace pour la santé humaine et animale [245].

Pour résoudre ce problème, diverses techniques de traitement des eaux usées ont été étudiées, notamment des technologies physiques : adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, osmose inverse, coagulation avec des composants chimiques et échange d'ions sur adsorbants synthétiques. Cependant, ces méthodes ne sont pas destructives, car elles ne font que transporter les substances organiques de l'eau vers d'autres phases, créant ainsi une contamination supplémentaire. Des traitements alternatifs moins coûteux sont donc nécessaires pour le traitement final des eaux usées et la régénération des matériaux adsorbants [246]

Par conséquent, la recherche s'est concentrée sur d'autres procédés écologiques et non toxiques de minéralisation des polluants, tels que la photocatalyse hétérogène, qui repose sur l'utilisation de semi-conducteurs nanostructurés comme catalyseurs pour oxyder les molécules organiques [247]. Parmi les nanoparticules présentant ces propriétés, le dioxyde de titane (TiO₂), le ZnO et le CuO ont suscité un vif intérêt dans le domaine de la photocatalyse [248].

En raison de leur grande efficacité et de leur nanotoxicité, les nanoparticules de TiO₂ ont suscité un vif intérêt en tant que photocatalyseurs. Cependant, l'agrégation des nanoparticules, provoquée par la réduction d'énergie, limite le nombre de sites actifs à la surface du TiO₂, ce qui entraîne une diminution de sa surface spécifique [249]. Lorsque ces nanoparticules sont utilisées comme photocatalyseurs pour le traitement des eaux usées, ce problème doit être pris en compte. Une solution simple consiste à charger les nanoparticules de TiO₂ sur des supports spécifiques (argile supportée [250], charbon actif supporté [251], et apatite [252]) afin d'améliorer leur dispersion.

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

L'argile provient principalement de minéraux bruts, présentant différents types de géométrie et de morphologie. Elle peut être utilisée pour l'élimination et le stockage de produits chimiques dangereux, notamment pour la dépollution des eaux contaminées. Dans plusieurs industries, les minéraux argileux, tels que la montmorillonite [253], la zéolite [246] et la kaolinite [254], ont été utilisés comme matières premières pour des centaines d'applications industrielles en raison de leur abondance et de leur faible coût. L'argile est donc utilisée comme adsorbant prometteur dans diverses méthodes d'adsorption grâce à ses caractéristiques spécifiques et à ses performances d'élimination élevées [255]

La kaolinite est un minéral argileux à structure multicouche et à formule chimique exceptionnelle $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Elle est fréquemment utilisée dans divers secteurs et applications : papier [256], céramique [257], peintures [258], ciment [259] et traitement des eaux usées [260]. Dans ce travail, nous avons préparé des nanocomposites kaolinite/TiO₂ en mélangeant de la kaolinite avec du TiO₂ dans des proportions bien définies, puis en les calcinant à une température fixe (800 °C) avec un temps de calcination variable.

Ces traitements ont été choisis afin d'étudier leurs effets sur les propriétés structurales et catalytiques des minéraux argileux, notamment dans le cadre de leur application comme supports du TiO₂ en photocatalyse pour l'élimination du bleu de méthylène (MB) en solution aqueuse.

L'objectif principal de cette étude était de comprendre comment les différentes conditions de traitement influencent les propriétés physico-chimiques des échantillons d'argile et leur aptitude à servir de support au TiO₂. Une analyse systématique des modifications structurales induites par ces traitements et une évaluation de leur impact sur les performances photocatalytiques ont été réalisées. Des informations précieuses peuvent être obtenues pour la conception rationnelle de matériaux photocatalytiques performants.

III.2 les matériaux utilisés

L'isopropoxyde de titane (IV) (TIP) ($\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{O}_4\text{Ti}$; 98 %), l'éthanol ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$; 96 %), l'acide nitrique à 65 %, le HCl et le NaOH ont été achetés auprès de Sigma Aldrich (Allemagne). Le colorant bleu de méthylène a été acheté auprès de Biochem (France). Une argile kaolinite-halloysite locale a été collectée à Djebel Debbagh mine (Guelma, nord-est de l'Algérie) et désignée DD2. Ces produits chimiques ont été utilisés sans autre purification ni traitement.

III.2.2 Préparation du support

Deux méthodes de préparation du support ont été utilisées. Dans la première méthode, la kaolinite naturelle a été broyée pendant 3 et 8 h, notées respectivement KH2B3 et KH2B8. Le broyage a été effectué dans un broyeur planétaire à billes FRITSCH (Idar-Oberstein, Allemagne) à une vitesse de rotation de 200 tr/min. Dans la seconde méthode, l'argile a été d'abord calcinée à 600 °C pendant 2 h, puis broyée pendant 3 et 8 h : elles sont notées respectivement KH2600B3 et KH2600B8. Après chaque broyage de l'argile naturelle, un tamisage a été effectué à l'aide d'un tamis de 100 µm afin d'assurer une répartition homogène des particules et d'enrichir la phase kaolinique d'intérêt (Figure 1).

III.2.3 Synthèse de nanocomposites kaolinite/TiO₂

Les nanocomposites kaolinite/TiO₂ ont été synthétisés par la méthode sol-gel [261] : 1 ml de L'isopropoxyde de titane (IV) a été mélangé et agité pendant 1 h dans 7 ml d'éthanol à 40 °C, puis le pH de la solution a été ajusté à 1,5 par ajout d'acide nitrique dilué. La solution obtenue a été versée goutte à goutte à une suspension de 20 ml contenant 0,5 g de kaolinite. La suspension obtenue a été agitée pendant 24 h, lavée, puis chauffée à 80 °C pendant 24 h pour produire la poudre finale imprégnée de TiO₂. Cette poudre a ensuite été calcinée à 450 °C pendant 2 h à une vitesse de 5 °C/min. Les nanoparticules de TiO₂ ont été synthétisées par la même méthode, sans ajout de kaolinite. Les échantillons synthétisés ont été notés comme KH2 (kaolinite brute), KTB3, KTB8, KT600B3, KT600B8 et TiO₂ (Figure III.1).

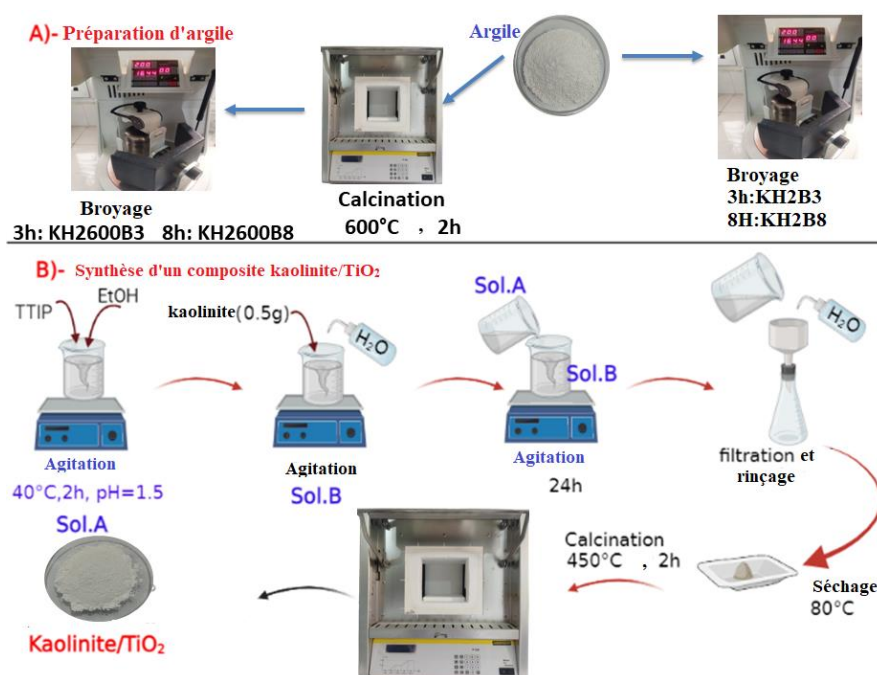


Figure III.1. Préparation et synthèse de kaolinite-halloysite et de kaolinite-halloysite/TiO₂

III.3 Caractérisation du composite kaolinite/TiO₂

L'analyse minéralogique des échantillons est réalisée par diffraction des rayons X (DRX) sur un diffractomètre PANALYTICAL (Almelo, Pays-Bas) avec un rayonnement Cu K α . La morphologie structurale et l'analyse élémentaire des composites kaolinite-TiO₂ ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission JEOL JSM-7610F Plus (UHR-FESEM) (Tokyo, Japon). Les spectres de spectroscopie infrarouge (ATR diamant) ont été obtenus à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker Platinum (Billerica, États-Unis) dans la plage de 400 à 4 000 cm⁻¹. Les spectres d'absorption UV-visible (UV-vis) des échantillons ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Agilent Technologies Cary 60 (Penang, Malaisie). Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été mesurées à 77 K à l'aide de l'instrument Quantachrome (Boynton Beach, États-Unis). Le volume poreux a été calculé à l'aide de la méthode t-plot et la surface spécifique de l'échantillon à l'aide de la méthode BET conventionnelle (Brunauer-Emmett-Teller). Les échantillons ont été dégazés et déshumidifiés par chauffage à 200 °C pendant 8 h. Pour évaluer la minéralisation du MB, la teneur en carbone organique total (COT) a été analysée à l'aide d'un instrument Shimadzu TOC-VCSH (Japon).

III.4 Point de charge zéro (pH_{zpc})

Pour déterminer le pH_{zpc}, des tests de pH ont été réalisés comme suit [262] Une solution de NaOH ou de HCl 0,1 M à 50 mL de fioles fermées contenant une solution de NaCl à 0,1 % afin d'ajuster le pH de chaque fiole entre 2 et 10 (Figure III. 2). Dans chaque fiole, nous avons ajouté 0,15 g d'adsorbant. Pour déterminer le pH final, les suspensions ont été maintenues à température ambiante sous agitation continue pendant 48 h à l'aide d'un pH-mètre LC-pH-2B (Zhejiang, Chine).

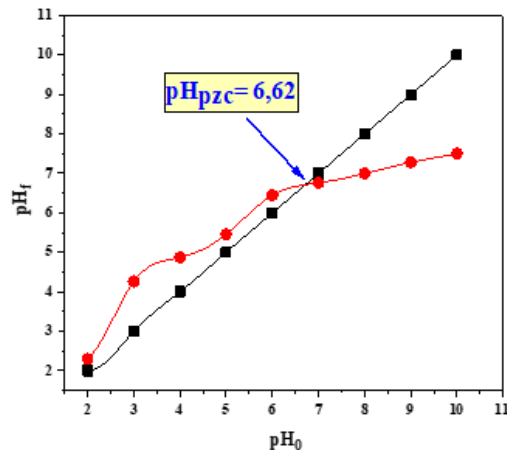


Figure III. 3. Point de charge nulle de KTB3

III.5 Cinétiques d'adsorption :

L'étude cinétique de l'adsorption a été réalisée en mélangeant un échantillon de 0,1 g avec 100 ml de solutions de BM ($C_0 = 20$ mg/L) à 25 °C et pH = 7,6. Un volume donné a été prélevé à différents intervalles de temps. Après séparation du mélange adsorbant-adsorbat, les concentrations de colorant BM ont été déterminées par spectrophotométrie 200-800 nm (Agilent, Cary 60 UV-vis).

Les concentrations de colorant BM ont été déterminées à partir de mesures effectuées spécifiquement à 665 nm, le maximum d'absorption du bleu de méthylène. Les données expérimentales de cinétique d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO) (Figure III. 4) [263], [264].

III.6 Expériences photocatalytiques

Des expériences de photodégradation au bleu de méthylène (MB) ont été réalisées afin d'évaluer la fiabilité pratique des composites obtenus. Toutes les expériences ont été réalisées à 25 °C. Le réacteur est un système discontinu placé dans une chambre, avec sept lampes UV-A de 9 W à une longueur d'onde de $\lambda = 365$ nm. La distance entre les lampes et le bécher est de 15 cm. L'intensité lumineuse utilisée pendant les expériences est de 200 lux. Un échantillon de 100 ml de solution de MB (20 mg/L) a été placé dans le bécher, puis 100 mg/L de photocatalyseur ont été ajoutés.

La solution a d'abord été agitée à l'aide d'un agitateur SelectaMultimatic 5 N (Wertheim, Allemagne) à 300 tr/min dans l'obscurité afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption. La suspension a ensuite été irradiée par une source de lumière UV pendant la durée d'irradiation, sous agitation constante. Au cours de ce processus, des échantillons ont été prélevés régulièrement dans le bécher, centrifugés et la phase liquide a été analysée à l'aide d'un spectromètre UV-vis. Le taux de photodégradation du BM a été déterminé par l'équation (1).

$$\text{MB (\%)Photodegradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{III.1})$$

Où C_0 et C_t sont respectivement la concentration initiale du colorant dans la solution et sa concentration à l'instant t.

III.7 Analyse minéralogique des différents échantillons

La Figure III. 5a présente le spectre de DRX de KH2. La présence de kaolinite (carte JCPDS n° 96-900-9235) et de feuillets d'halloysite a été identifiée (carte JCPDS n° 29-1487)

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

respectivement [265] [266] ; le quartz était présent en faible quantité. Un broyage intensif peut induire des modifications structurelles des cristaux d'halloysite, notamment une amorphisation, des défauts cristallins et même des transitions polymorphes. Ces altérations de la structure cristalline peuvent se manifester par des décalages de position des pics ou la disparition de certains pics du diagramme de DRX, entraînant une diminution de l'intensité des pics après environ 8 h [267]. Cependant, lorsque le kaolin est calciné à 600 °C, seul un dôme est observé, ce qui caractérise la transformation de la kaolinite en métakaolinite. La métakaolinite se caractérise par une structure cristalline désordonnée. En conséquence, il devient amorphe, c'est-à-dire qu'il perd son arrangement cristallin régulier et devient structurellement désordonné [268].

La Figure III. 6b représente le diagramme de DRX des composites TiO₂ et kaolinite/ TiO₂ synthétisés respectivement. Les spectres de DRX du TiO₂ ont révélé la présence de trois phases : les pics à 25,3°, 36,9°, 37,7° et 48,0° (carte JCPDS n° 96-900-9087) ont été attribués à la phase anatase. Certains pics à 27,4°, 36,1°, 39,2° et 44,1° (carte JCPDS n° 96-900-1682) ont été attribués à la phase rutile, et le pic à 30,80° à la phase brookite (carte JCPDS n° 96-900-4138) [269].

Une diminution progressive de l'intensité des réflexions spécifiques à la kaolinite a été observée en raison de l'immobilisation du TiO₂ dans les structures cristallines des composites kaolinite/TiO₂ avec des temps de broyage variables, avec ou sans traitement thermique de l'argile [250]. Une fois le TiO₂ immobilisé dans la structure cristalline de la kaolinite, le composite obtenu peut présenter des propriétés synergétiques intéressantes, telles qu'une meilleure stabilité et une réactivité photocatalytique accrue. Une série de pics caractéristiques du TiO₂, situés à environ 25,3°, 38,3°, 48,1°, 53,9°, 55,1° et 62,7°, correspondait aux cristaux d'anatase du TiO₂ dans un réseau planaire. On peut en déduire que la présence de kaolinite accélère la synthèse de l'anatase et empêche sa transformation en rutile. [257] Compte tenu de la petite taille des nanoparticules de TiO₂, le TiO₂ pur de référence présente les pics de diffraction élargis caractéristiques de la phase anatase (fiche JCPDS n° 96-101-0943) [270] [271][272].

Après incorporation de TiO₂, les échantillons ont montré une augmentation du signal à $2\theta = 25^\circ$, probablement due à la phase anatase du TiO₂, qui chevauche le signal de la kaolinite [273]. Cependant, aucune caractéristique distincte de la kaolinite n'a été observée dans les échantillons composites kaolinite/TiO₂ après calcination pour KT600B3 et KT600B8, ce qui pourrait être attribué à la perte d'empilement des couches de kaolinite et à l'achèvement de la

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

réaction de déshydroxylation pendant cette période ; la kaolinite étant sous forme de métakaolinite amorphe, aucun pic évident n'a été observé sur la figure 2a. Il est largement démontré que des grains plus petits entraînent une augmentation de l'activité photocatalytique. Des grains plus petits peuvent réduire la densité des défauts de surface, favoriser une adsorption uniforme des molécules réactives et minimiser les réactions de recombinaison des porteurs de charge indésirables. Selon la formule de Scherrer [274] La taille moyenne des grains de TiO₂ et des nanoparticules de TiO₂ dans la kaolinite est respectivement de 18 et 10 nm. Les pics de diffraction des composites kaolinite/ TiO₂ correspondent bien à ceux des phases anatase de TiO₂ et de la kaolinite, ce qui indique que la structure de la kaolinite est préservée lors de l'introduction des nanoparticules de TiO₂. Parallèlement, les intensités de diffraction de la kaolinite dans les composites kaolinite/ TiO₂ ont diminué, ce qui indique que le TiO₂ a été correctement chargé à la surface de la kaolinite [275].

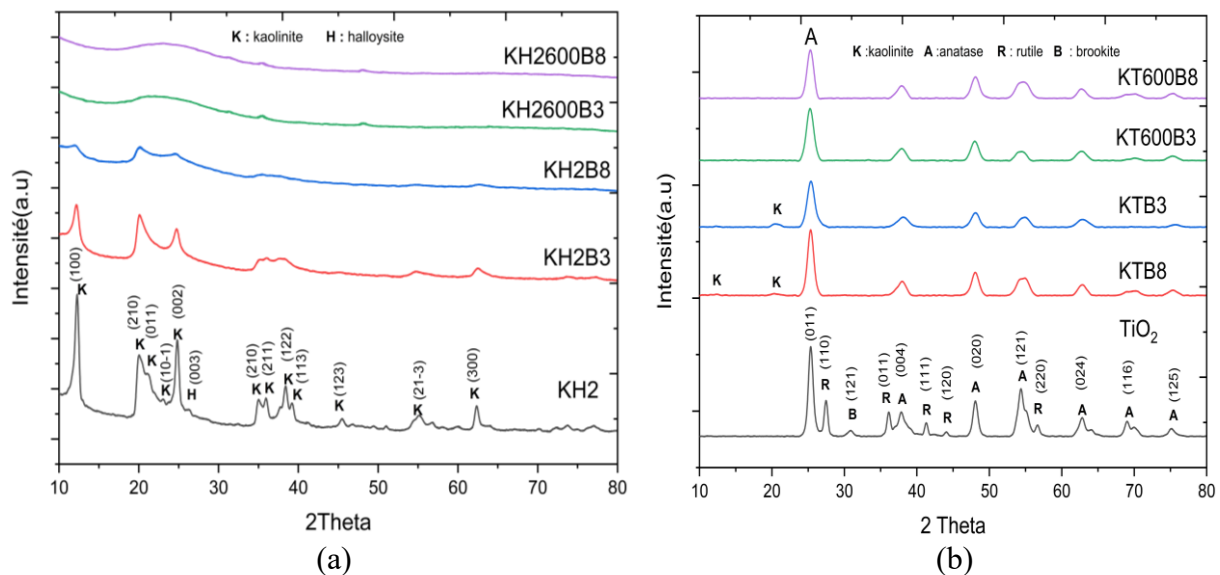


Figure III. 7. DRX de (a) : échantillons de kaolinite après divers traitements et (b) : composites kaolinite/TiO₂

III.7.2 morphologie et microstructure des différents échantillons :

Les échantillons ont été observés directement à l'état naturel, sans métallisation préalable (ni évaporation de la couche de carbone ni pulvérisation cathodique). Dans le second mode, différents paramètres optiques électroniques ont été sélectionnés, à savoir les électrons rétrodiffusés. Des images à des grossissements relativement faibles (2500× pour les grands électrons et 10k× pour les inserts) ont été réalisées pour étudier la distribution spatiale du TiO₂. Une tension d'accélération plus élevée de 7 kV et un courant de sonde plus important à une distance de travail plus courte de 6 mm ont permis l'acquisition d'un contraste de numéro

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

atomique net. Ce mode d'imagerie nous a permis de suivre la présence de particules de TiO₂ sur l'argile. Le titane présente un contraste plus marqué, car le titane est plus lourd que tout autre élément présent dans les nanopoudres préparées. La Figure III. 4a montre que l'argile brute KH₂ présente un mélange mésoporeux de kaolinite en feuillets, partiellement recouverte de lumière, et d'halloysite, de morphologie tubulaire [276]. Dans le cas du TiO₂ pur (Figure III. 4b), il a été révélé que les particules sont distribuées de manière aléatoire et contiennent également de petites sphères formant des agglomérats. Les analyses MEB de la morphologie des nanocomposites argile/TiO₂ montrent que des particules sphériques de TiO₂, bien réparties, mais de taille variable, se forment à la surface de l'argile, avec une taille moyenne d'environ 10 nm.

La capacité d'adsorption et l'activité photocatalytique des nanocomposites pourraient varier en fonction des différents degrés de dispersion des particules de TiO₂ à la surface de l'argile [277]. Les nanocomposites KT600B3 et KT600B8 ont montré des changements significatifs par rapport aux deux autres nanocomposites, KTB3 et KTB8, indiquant que la calcination entraîne un désordre structurel plus important de l'argile.

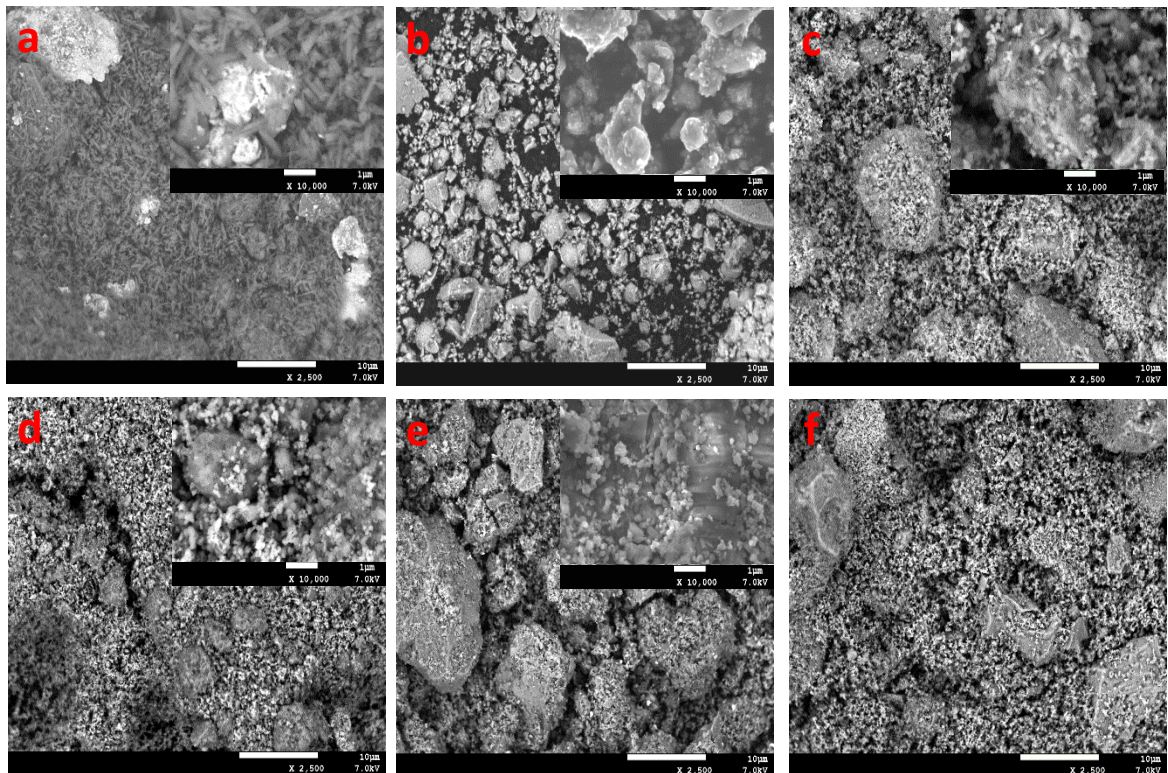


Figure III. 8. Images MEB des composites (a) KH₂, (b) TiO₂, (c) KTB3, (d) KTB8, (e) KT600B8 et (f) KT600B3

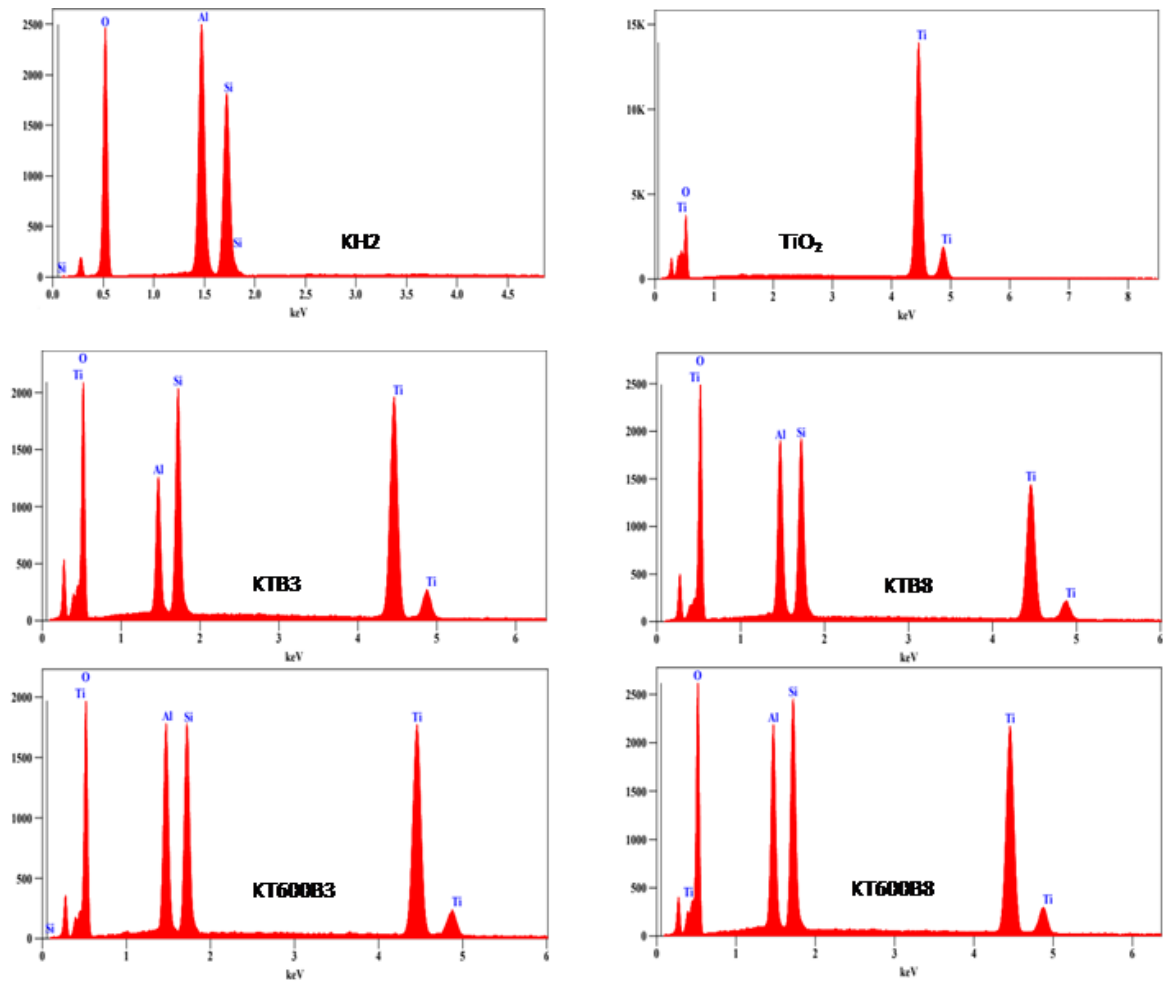


Figure III. 9. Spectres EDX des échantillons

III.7.3 Analyse texturale des différents échantillons

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons sont présentées à la figure III.6 ; les adsorbants mésoporeux des échantillons correspondent à l'isotherme d'adsorption de type IV. Cela indique que la mésoporosité constitue la majeure partie de la porosité globale, comparable aux trous ressemblant à des fentes dans les matériaux en couches. Le tableau 1 montre que la surface BET de tous les échantillons solides [4]. L'augmentation de la température de calcination et du temps de broyage a entraîné une diminution de la surface spécifique et une augmentation de la taille des cristallites de kaolinite/TiO₂. Le catalyseur séché KTB3 présentait la surface spécifique la plus élevée, tandis que les catalyseurs calcinés à 600 °C (KT600B3, KT600B8) et KTB8 broyé à 8 h présentaient la plus petite taille de cristallites [278].

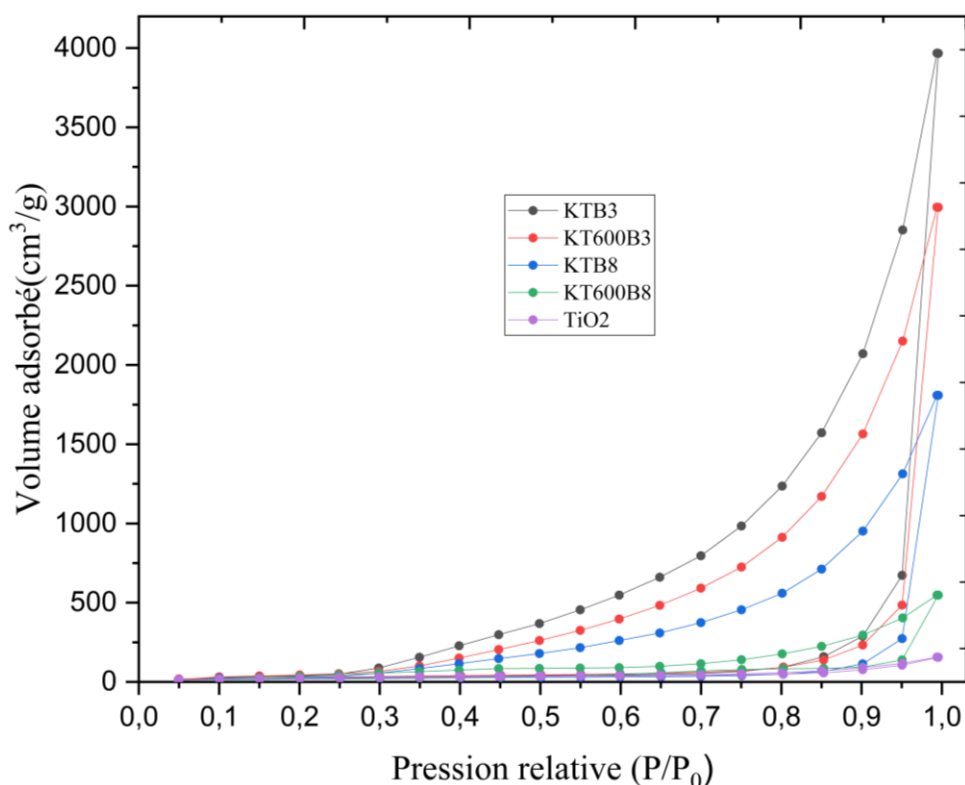


Figure III. 10. Isothermes d'adsorption/désorption d'azote d'échantillons à 77°K

Tableau III. 1. Diamètre moyen des pores, volume des pores et surface spécifique des échantillons

	Diamètre moyen des pores (nm)	Volume des pores (cm ³ /g)	surface BET (m ² /g)
KTB3	8.85	4.715	197.9
TiO ₂	2.82	0.863	72.52
KT600B3	7.43	0.630	106.57
KTB8	8.29	0.223	91.77
KT600B8	6.82	0.2834	81.4

III.7.4 analyses des échantillons par FTIT(ATR)

La Figure III.7 présente le spectre ATR (bandes vibrationnelles et interfaces d'interaction) de chaque échantillon. Pour KH2, les bandes à 1 036 cm⁻¹ et 1 008 cm⁻¹ correspondent aux vibrations d'étirement du réseau structural Si-O (Si-O-Si et O-Si-O). Les autres bandes à 1 117 cm⁻¹ sont dues respectivement à la vibration d'étirement Si-O à l'apex et à la vibration d'étirement déphasée de l'hydroxyle de la surface interne [279]. La bande de déformation à 428 cm⁻¹ correspond aux groupes Si-O [280]. La vibration d'étirement de l'hydroxyle (OH) de la surface interne, rarement affectée par l'intercalation, serait responsable des bandes d'absorption à 3691, 3620, 3658 et 910 cm⁻¹. La vibration OH translationnelle O-Al est responsable des

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

bandes à 790, 744 et 685 cm⁻¹, tandis que la vibration Si-O-Al est responsable des bandes à 534 et 462 cm⁻¹. Les nanocomposites kaolinite/TiO₂ présentent les vibrations d'étirement et de flexion des groupes adsorbés par les molécules d'eau à 1632 cm⁻¹ [272]. Il est à noter qu'il n'y a aucune différence dans les pics de vibration de l'hydroxyle de la kaolinite avant et après chargement. La vibration d'étirement de Ti-O est responsable des pics dans les spectres entre 400 et 900 cm⁻¹, signe fort de l'existence de TiO₂. Le pic à 950 cm⁻¹, attribuable à la vibration d'étirement antisymétrique Si-O-Ti, montre que le dioxyde de titane et la kaolinite se sont combinés chimiquement pour produire le composite kaolinite/TiO₂ [3] [281]. La transformation de la kaolinite en métakaolinite entraîne également un changement de structure des bandes qui se manifeste par une déshydroxylation structurale et une production de métakaolinite, ce qui entraîne un changement de la coordination Al⁺³ de la zone octaédrique 1250-400 cm⁻¹. Le SiO₂ amorphe a été identifié comme la source de larges bandes intensives à 950 et 1120 cm⁻¹. La métakaolinite a été créée par calcination de la kaolinite à 600 °C. La silice amorphe a également été observée vibrant entre 1200 et 1050 cm⁻¹ [282]. L'élimination plus rapide des vibrations perpendiculaires aux couches minérales a été observée pour KTB3 et KTB8 dans la zone d'étirement Si-O. Les traitements mécaniques, tels que le broyage, ont le plus d'impact sur ces bandes, même si les résultats de DRX montrent que la kaolinite a été convertie en une substance non cristalline. Par conséquent, cette bande pourrait représenter la totalité de la silice. L'intensité des oscillations Si-O-Al a été significativement réduite, indiquant que la liaison entre les couches octaédrique et tétraédrique se dégradait facilement. On a observé, avec le temps de traitement, une diminution progressive des bandes de courbure Si-O à 429 et 462 cm⁻¹. Même après un traitement prolongé, la bande à 429 cm⁻¹ ne s'est pas estompée [283]. Lors du broyage du kaolin à différents temps de broyage, les bandes d'absorption à 3691, 3620, 3658 et 910 cm⁻¹ des groupes hydroxyles de surface interne ont diminué [284].

Dans la région des faibles nombres d'onde, des modes de déformation des hydroxyles ont été observés entre les molécules d'eau de surface formées par la rupture des liaisons Si-O ou Al-O-Si (hydroxyles internes).

Parallèlement à l'affaiblissement de la bande de vibration d'étirement, l'intensité de ces bandes a également diminué pendant le broyage. En raison de sa stabilité après broyage, la bande à 1 036 cm⁻¹ est considérée comme reflétant la quantité totale de silice présente et peut donc servir de référence pour comparer différents échantillons.

La Figure III.8 présente les spectres IR obtenus pour le TiO₂ pur ; la bande à 428 cm⁻¹ est attribuée aux vibrations de flexion des liaisons Ti-O et Ti-O-Ti [285]. Les groupes méthine

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

(-CH-) et méthylène (-CH₂-) sont représentés par de minuscules pics à 2972 et 2871 cm⁻¹, respectivement.

Le pic caractéristique à 1 650–1 597 cm⁻¹ est associé à la fréquence d'étirement du carboxylate (-COO), indiquant que le composant organique ne s'évapore pas complètement à 450 °C [286].

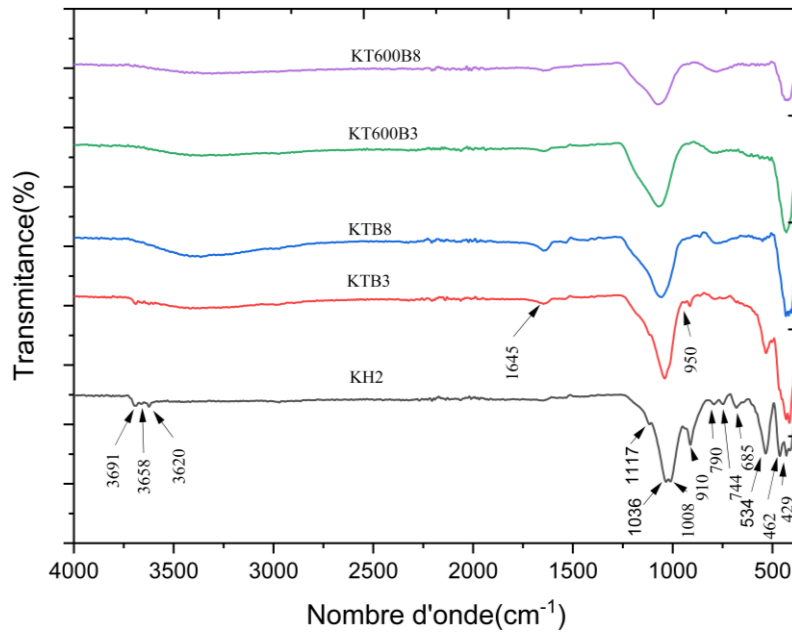


Figure III. 11. Spectre infrarouge des composites kaolinite/TiO₂

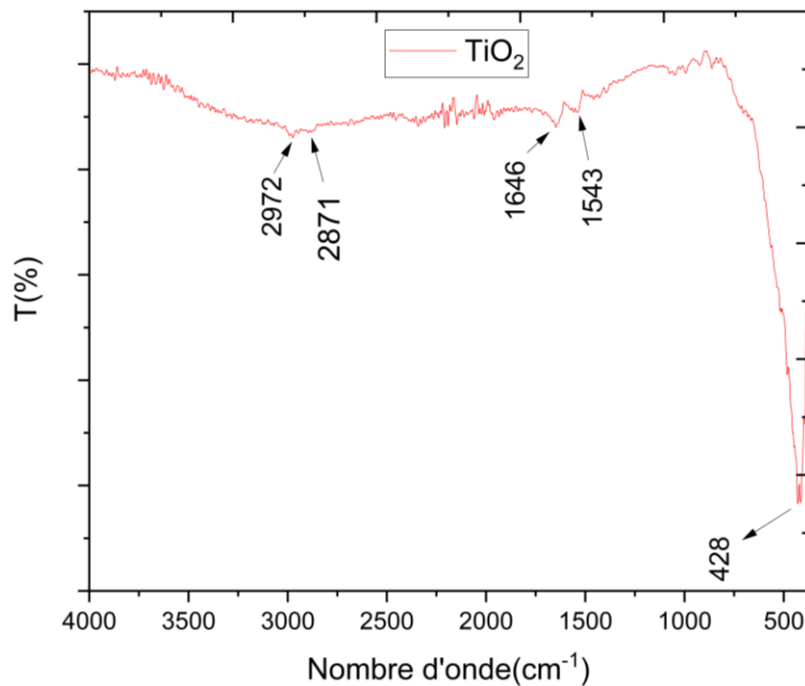


Figure III. 12. Spectre infrarouge de TiO₂ synthétisé

III.7.5 Analyse Spectrophotomètre UV-visibles et par DRS des différents échantillons

La figure III.9 présente les spectres UV-visibles DRS du TiO₂ pur et de divers composites kaolinite/TiO₂. Le calcul de la bande interdite est essentiel pour l'efficacité de la conversion énergétique.

La bande interdite optique du photocatalyseur a été estimée à l'aide de l'équation de Tauc :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (\text{III. 2})$$

Où A représente une constante, $h\nu$ l'énergie du photon, α le coefficient d'absorption, E_g la bande interdite et $n = \frac{1}{2}$ (pour une transition directe) ou $n = 2$ (pour une transition indirecte). L'intersection de la partie linéaire du tracé de Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ avec l'axe des énergies donne la valeur de la bande interdite [287]. Les valeurs d'énergie de la bande interdite optique des nanomatériaux préparés (TiO₂, KTB3, KTB8, KT600B3 et KT600B8) étaient respectivement de 2,93, 3,13, 3,14, 3,14 et 3,14 eV. Ce résultat implique que la kaolinite déplace le seuil d'absorption du TiO₂ vers une région d'énergie plus élevée. D'une part, la kaolinite pourrait augmenter l'activité catalytique en retardant la recombinaison des charges séparées produites par le rayonnement UV dans le réseau cristallin du TiO₂ [288]. Par conséquent, la présence de SiO₂ dans les composites kaolinite/ TiO₂ améliore légèrement la capacité des nanoparticules de TiO₂ à absorber la lumière, à condition qu'elles forment une liaison chimique avec le SiO₂ [289].

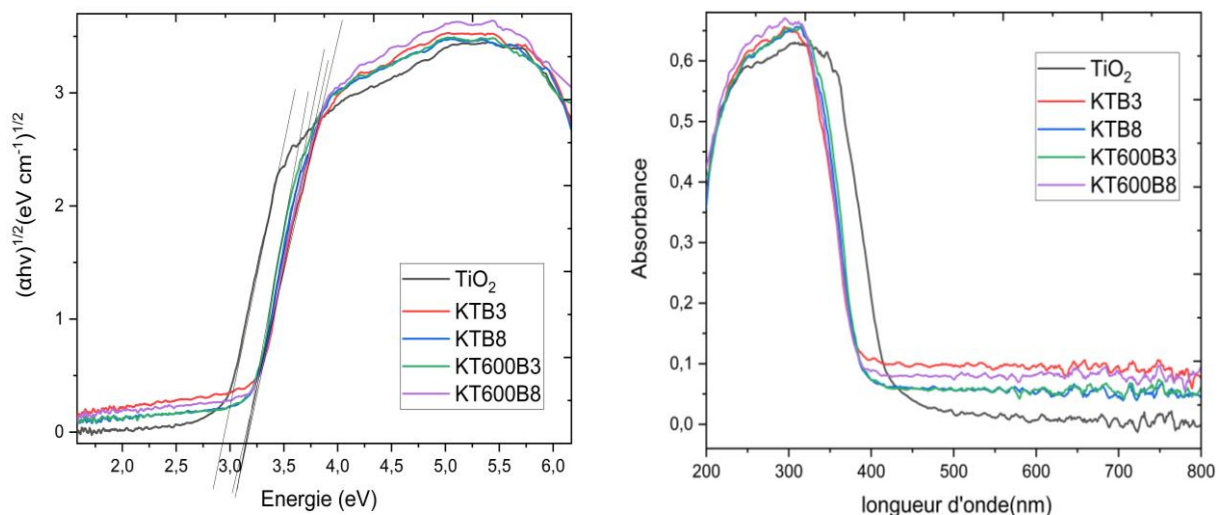


Figure III. 13. Spectres UV-visible DRS du TiO₂ pur et du composite kaolinite/ TiO₂

III.8 Etude du phénomène d'adsorption

III.8.1 Cinétique d'adsorption

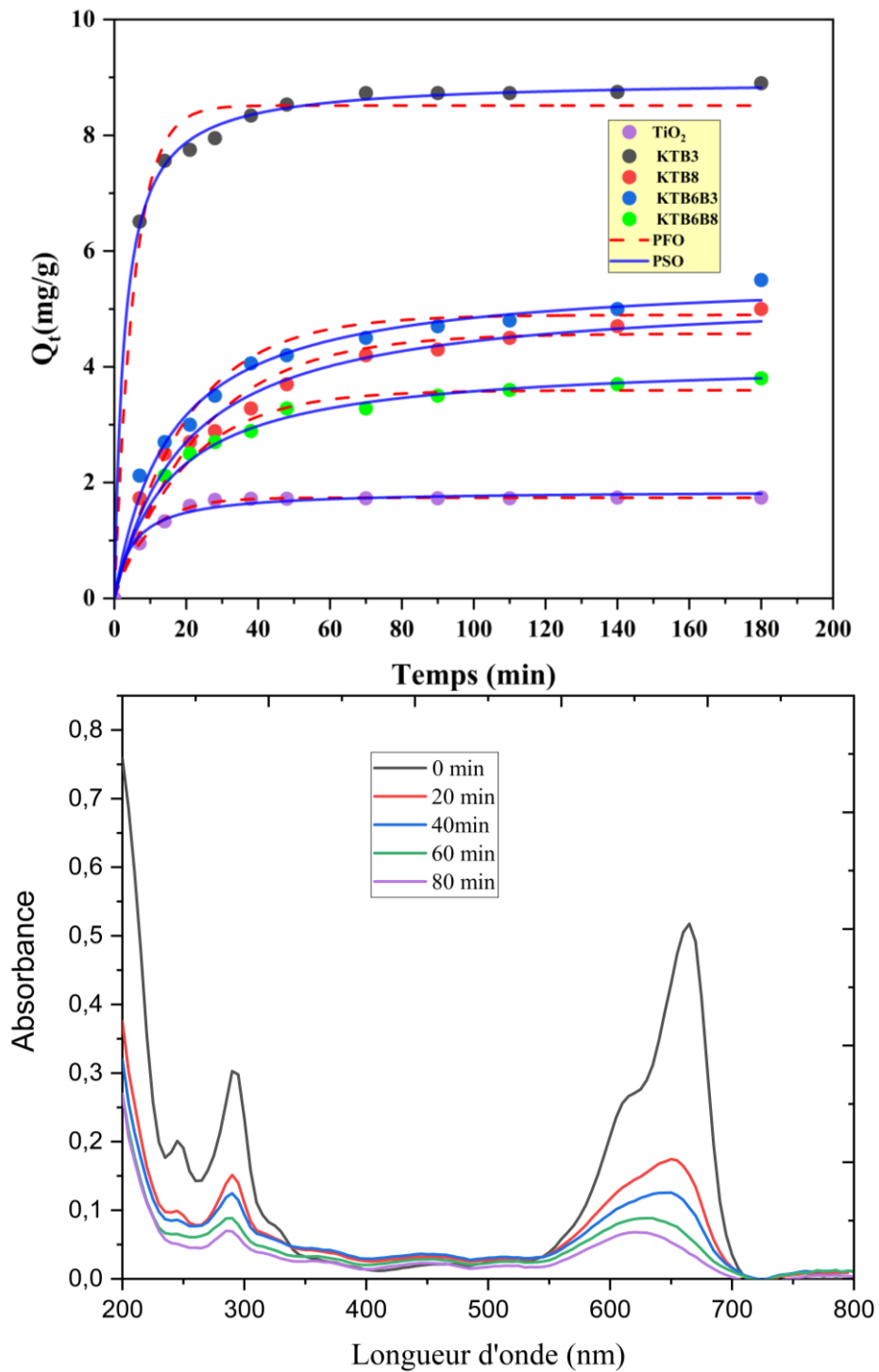


Figure III. 14. Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène sur KTB3 (a), spectres UV-Vis de la photodégradation du bleu de méthylène par KTB3 en fonction du temps (b)

L'étude de la cinétique d'adsorption du BM en solution aqueuse est démontrée par des courbes de vitesse d'adsorption et modélisée par les courbes cinétiques de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre exprimées respectivement dans les équations (3) et (4) [290] [291].

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (\text{II. 3})$$

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 4})$$

En intégrant les deux équations, les formes non linéaires correspondantes sont obtenues par les équations suivantes :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{II. 5})$$

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{II. 6})$$

Où k_1 et k_2 sont respectivement les constantes de vitesse de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. Physiquement, q_e représente la capacité d'adsorption à l'équilibre, tandis que k_1 et k_2 reflètent la vitesse d'adsorption : une constante de vitesse plus élevée indique une approche plus rapide de l'équilibre.

Le modèle de pseudo-premier ordre est souvent appliqué lorsque le processus d'adsorption est dominé par la diffusion ou les interactions physiques sur une surface homogène. En revanche, le modèle de pseudo-second ordre est largement utilisé pour les systèmes où la chimisorption, comme la formation de liaisons ou l'échange d'électrons, régit la cinétique [292].

La figure III.10a a révélé que l'équilibre d'adsorption était atteint après 60 minutes pour la majorité des matériaux préparés, et que la quantité d'adsorbat à la surface atteignait un plateau, indiquant que la surface du matériau est saturée et qu'aucune adsorption supplémentaire n'est possible. Cela démontre également que la cinétique d'adsorption du colorant sur le matériau synthétique est relativement rapide. Pour évaluer plus en détail la cinétique d'adsorption du BM, les constantes de vitesse cinétique (k_1 et k_2), les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) et les coefficients de corrélation (R^2) ont été déterminés. Les résultats des modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre sont présentés dans le tableau 2. D'après les résultats obtenus, la cinétique est décrite par le modèle de pseudo-second ordre, ce qui concorde avec les travaux de Tran et al. [293]. Cependant, la nouveauté de notre étude réside dans l'application de ce modèle au composite TiO₂/kaolinite synthétisé dans ce travail, dont les propriétés

physicochimiques uniques sont influencées par sa méthode de préparation. Ces résultats apportent de nouvelles perspectives sur le comportement d'adsorption des composites argile/TiO₂ et leur potentiel d'applications environnementales, validant ainsi la cohérence de la cinétique de pseudo-second ordre dans les systèmes d'adsorption sur support argileux. De plus, les valeurs (q_e) calculées étaient plus proches des valeurs expérimentales obtenues, ce qui explique pourquoi la cinétique d'adsorption des colorants sur les matériaux préparés suit les modèles PSO [294].

Tableau III.2. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du MB

Échantillons	PSO model			PFO model		
	R2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg×min)	R2	q_e (mg/g)	k_1 (min ⁻¹)
KTB3	0.99	8.95	0.04	0.98	8.51	0.183
KTB8	0.98	5.29	0.009	0.98	3.59	0.051
KT600B3	0.98	5.59	0.011	0.95	4.89	0.049
KT600B8	0.98	4.12	0.015	0.98	3.59	0.051
TiO ₂	0.98	1.86	0.105	0,99	1.73	0.111

III.8.2. Isotherme d'adsorption

Les données ont été modélisées à l'aide des deux modèles d'isothermes les plus connus, Freundlich (équation 7) et Langmuir (équation 8), afin de définir l'interaction des molécules de bleu de méthylène avec la surface KTB3 et d'étudier les propriétés de distribution en phase liquide et solide. Les équations 7 et 8 expriment la relation non linéaire de ces modèles isothermes [291].

$$q_e = K_F C_e^{1/n_F} \quad (7)$$

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (8)$$

Dans la formule, c'est la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène (mg/L), n_F et K_F sont les constantes de Freundlich, (q_e et q_m) sont respectivement la quantité de MB adsorbée à l'équilibre et la capacité d'adsorption maximale. K_L (L/mg) est la constante d'équilibre de Langmuir. En appliquant l'équation (8), nous pouvons déterminer la quantité maximale de MB adsorbée par le nanocomposite (q_m), qui est d'environ 29,73 mg/g (Figure III.11).

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

De plus, le taux d'adsorption diminue avec l'augmentation du temps de broyage et du degré de calcination de la kaolinite. Les constantes caractéristiques de chaque système ont été déterminées et répertoriées dans le tableau III.2. L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène montre que la meilleure corrélation des résultats expérimentaux est obtenue avec le modèle de Langmuir ($R^2 = 0,99$) (Tableau III.2) [295]

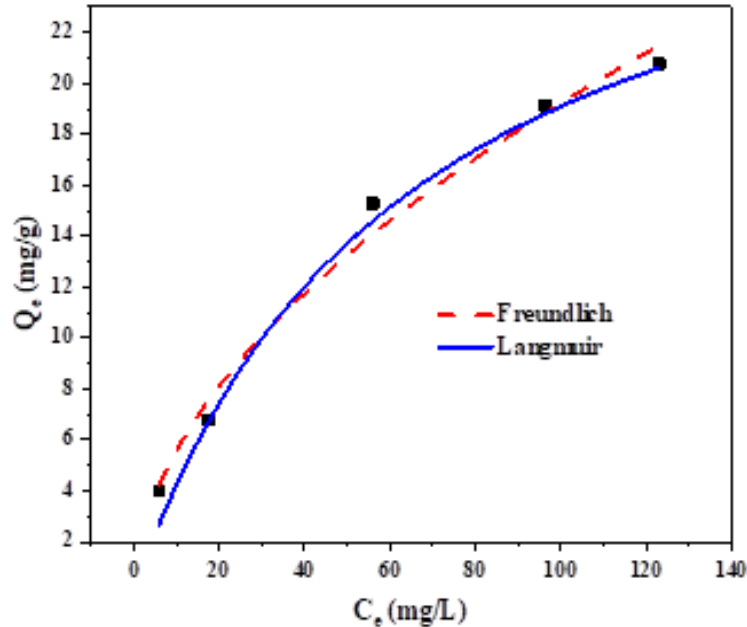


Figure III. 15. Modèles de Langmuir et de Freundlich ajustant les isothermes d'adsorption de bleu de méthylène sur KTB3 à $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$

Tableau III. 3. Isothermes d'adsorption de MB/KTB3 à température ambiante

Isotherme	Paramètres	Valeurs
Langmuir	qm (mg/ g)	29.734
	KL (L/ mg)	0.018
	R2	0.994
Freundlich	KF(mg/g)	1.622
	nF	0.536
	R2	0.988

III.9 Expériences photocatalytiques

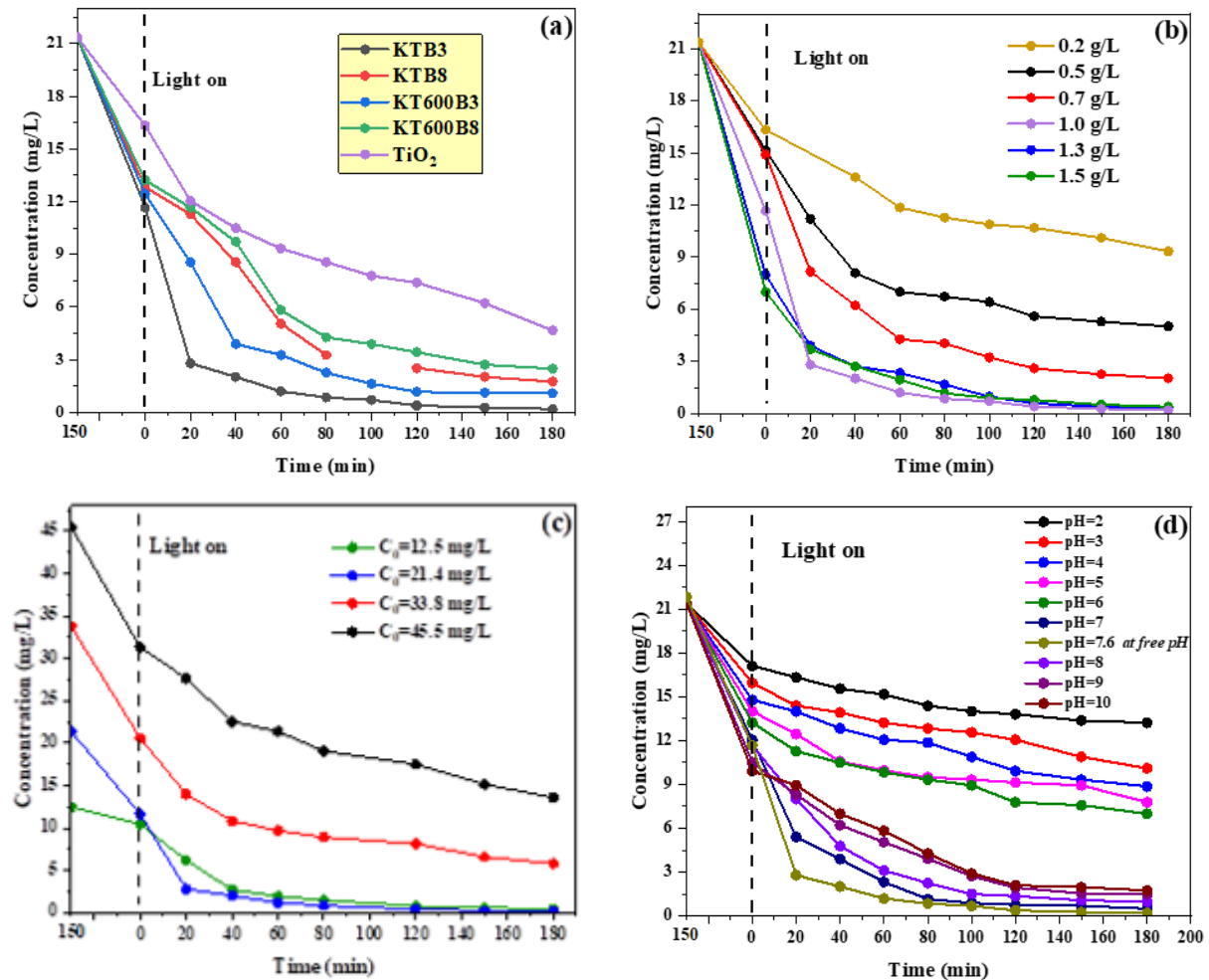


Figure III. 16. Effet des composites de photocatalyse (a) Effet de la dose de photocatalyse (b) effet de la concentration initiale de colorant (c) et effet du pH (d) sur l'élimination du MB avec KTB3.

La cinétique et la constante de vitesse de la photodégradation du bleu de méthylène ont été étudiées à l'aide de l'équation de Langmuir-Hinshelwood (équation 9) obéissant à une cinétique du premier ordre [296] :

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = \frac{kKC_t}{1 + KC_t} \quad (\text{II. 9})$$

Où k [$\text{mg}/(\text{min}\cdot\text{L})$] et K (L/mg) correspondent respectivement à la constante de vitesse photocatalytique et à la constante d'équilibre d'adsorption, et C_t est la concentration à l'instant t (min). Lorsque :

$KC_t \gg 1$, donc la valeur de $1 + KC_t \approx KC_t$

$KC_t \ll 1$, pour obtenir un résultat, le dénominateur $1 + KC_t \approx 1$

En utilisant ces deux théorèmes mathématiques et les faibles concentrations de colorant utilisées en photocatalyse, l'équation de Langmuir-Hinshelwood a été créée.

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t \quad (\text{III. 10})$$

$$k_1 = k \times K \quad (\text{III. 11})$$

L'intégrale de l'équation donne :

$$\ln C_t = -k_1 t + A \quad (\text{III.12})$$

$$C_t = B e^{-k_1 t} \quad (\text{III. 13})$$

Où k₁ (min⁻¹) est la constante de vitesse du modèle du premier ordre.

Lorsque t = 0 et C_t = C₀ = B, comme illustré ci-dessous, l'équation non linéaire peut être simplifiée :

$$C_t = C_0 \times e^{-k_1 t} \quad (\text{III. 14})$$

Ce modèle de pseudo-premier ordre a été utilisé pour déterminer le coefficient de corrélation (R²). La vitesse et le mécanisme des processus d'adsorption et de dégradation ultérieurs ont pu être utilisés pour caractériser le modèle de cinétique de dégradation du bleu de méthylène [261]. Les résultats sont présentés dans le tableau [III.4].

Tableau III. 4. Paramètres cinétiques des nanocomposites pour la photocatalyse du MB

Model	PSO			PFO		D (%)
	C0 (mg/L)	K (min ⁻¹)	R2	K	R2	
KTB3	11.48	0.056	0.964	0.056	0.967	98
KTB8	13.48	0.013	0.964	0.013	0.964	86
KT600B3	12.40	0.022	0.974	0.022	0.967	91
KT600B8	13.76	0.011	0.960	0.011	0.96	81
TiO ₂	14.82	0.006	0.943	0.006	0.943	71

Les résultats expérimentaux montrent que le support de TiO₂ sur kaolinite améliore l'efficacité d'élimination du MB de 71 % à 98 % pour le TiO₂ pur et le KTB3, respectivement (figure III.12a). Ce résultat s'explique par la grande surface spécifique de l'argile [297]. Le support de TiO₂ sur kaolinite peut fournir davantage de sites d'adsorption et de sites photocatalytiques actifs pour la décomposition des molécules organiques, ce qui confirme l'effet de synergie entre les deux phénomènes [298]. Le KTB3 présente de meilleures

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

performances photocatalytiques ; après 80 min, il élimine 95 % du produit, car le broyage de la kaolinite peut fournir un nombre significativement plus élevé de sites adsorbants actifs, et donc une meilleure performance photocatalytique. En revanche, les autres composites présentent une capacité photocatalytique moins efficace en raison de la destruction de la structure de la kaolinite par calcination à 600 °C et de l'augmentation du temps de broyage. Le composite kaolinite/TiO₂ présente une meilleure dégradation du bleu d'éthylène que le TiO₂ pur [279].

III.9.1. Influence de la quantité de photocatalyseur

Une série d'études a été menée avec différents dosages de catalyseurs à une concentration initiale de colorant $C_0 = 21$ mg/L afin d'étudier l'effet de la quantité de KTB3 sur la photodégradation du BM à pH = 7,6. La figure III.12b montre que les différentes doses de catalyseur variaient de 0,2 à 1,5 g/L. L'efficacité de la dégradation augmente proportionnellement à la dose de photocatalyseur, jusqu'à la valeur optimale de 1 g/L. Ceci est probablement dû à une augmentation du nombre de molécules de BM adsorbées, directement liée au nombre de particules de KTB3 lorsque la quantité de photocatalyseur augmente, ainsi qu'à une augmentation du nombre d'électrons excités pour produire des radicaux ($\cdot\text{OH}$) à la dose optimale de 1 g/L, qui dépend des conditions opératoires. L'augmentation des doses de photocatalyseur a un impact négatif sur l'efficacité de la dégradation. La diminution de l'efficacité de dégradation au-delà de 1 g/L peut être attribuée à l'effet de protection d'un excès de particules KTB3 et à la perte de lumière causée par la diffusion à saturation des photons d'absorption [299].

III.9.2. Effet de la concentration du colorant

Dans cette section, une série de solutions de BM à différentes concentrations, de 12 mg/L à 44,5 mg/L, a été préparée. Il est évident que la vitesse de photodégradation est affectée par la concentration en colorant. Il a été démontré que le rendement de dégradation diminue de 98 à 57 % lorsque la concentration en colorant passe de 21,38 à 44,5 mg/L (Figure III.12c). La vitesse de dégradation est proportionnelle à la génération de radicaux $\cdot\text{OH}$ à la surface du catalyseur et à la probabilité que ces radicaux $\cdot\text{OH}$ réagissent avec la molécule de colorant. Cela signifie que la vitesse de dégradation du colorant dépend de la quantité de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) générés à la surface du catalyseur. Plus la quantité de radicaux $\cdot\text{OH}$ générés est importante, plus la vitesse de dégradation est élevée. La cinétique de photodégradation est rapide à faibles concentrations initiales (Figure 8c) en raison du faible nombre de molécules de MB présentes dans la solution. Il en résulte une grande disponibilité des espèces actives photogénérées,

responsables de la photodégradation. Lorsque la concentration initiale en colorant est élevée, la longueur du trajet optique du photon pénétrant dans la solution diminue également. Ainsi, l'efficacité de la dégradation photocatalytique diminue, mais à faibles concentrations, l'effet inverse est observé, augmentant l'absorption des photons par le catalyseur [4]. La grande quantité de colorant adsorbé peut également avoir un effet compétitif sur l'adsorption de l'oxygène et de l'OH à la surface du catalyseur.

III.9.3. Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres les plus critiques influençant le processus photocatalytique. La figure III.8d illustre l'effet du pH (de 2 à 10) sur l'adsorption du BM sur KTB3 (à une concentration initiale de 20 mg/L de BM et un dosage d'adsorbant de 1 g/L).

Lors de l'ajout de HCl (0,1 M) ou de NaOH (0,1 M). L'augmentation du pH du milieu adsorbant modifie la surface de l'argile, ce qui pourrait être responsable de l'augmentation progressive de l'adsorption du bleu de méthylène. La surface protonée du catalyseur peut également attirer fortement les molécules de colorant chargées positivement, entraînant une dégradation photocatalytique supérieure. Selon la littérature, l'activité photocatalytique augmente avec l'augmentation du pH ; cependant, une quantité excessive de H⁺ dans la solution entraîne une diminution de la dégradation [286]. La figure 12d montre que lorsque le pH passe de 2 à 7, la dégradation du MB augmente progressivement de 22,7 % à 95,8 %, puis diminue à 82,3 % au-delà de 10. Ceci est dû à l'attraction électrostatique entre le catalyseur chargé positivement et les molécules de MB [299]. Cela peut également s'expliquer par la présence d'ions OH⁻ en solution, qui favorisent la formation de radicaux ·OH, favorisant ainsi la photodégradation.

L'efficacité de la minéralisation a été déterminée à l'aide de l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{TOCi - TOCf}{TOCi} \times 100 \quad (\text{III. 15})$$

L'analyse du carbone organique total (COT) a révélé une différence significative d'efficacité de minéralisation entre les échantillons testés. Le catalyseur KTB3 a démontré des performances exceptionnelles, atteignant un taux de minéralisation de 93 %, contre 63 % pour le TiO₂ seul. Ces résultats soulignent la capacité supérieure du KTB3 à dégrader et minéraliser les composés organiques, confirmant son potentiel comme catalyseur efficace pour les applications de traitement avancé.

III.10. Effet Scavenger

Concernant les expériences de piégeage, les résultats de la figure III.9 ont montré une diminution de la dégradation photocatalytique lorsque des piègeurs spécifiques, tels que l'isopropanol (IPA), le nitrate d'argent (AgNO₃) et l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) (figure 13), ont été introduits dans la réaction de dégradation du bleu de méthylène utilisant le composite TiO₂/kaolinite KTB3. Cette réduction de la dégradation s'explique par la capacité de ces piègeurs à neutraliser les espèces réactives clés impliquées dans la photocatalyse. L'IPA agit comme un piègeur de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), limitant ainsi leur contribution à l'oxydation des polluants. AgNO₃, en tant qu'accepteur d'électrons, piège les électrons dans la bande de conduction (e^-), réduisant ainsi la formation de radicaux superoxydes ($\text{O}_2\cdot^-$). L'EDTA, en tant que piègeur de trous (h^+), empêche les réactions d'oxydation directe initiées par ces trous [300][301]. La diminution observée de la dégradation confirme le rôle central de ces espèces réactives ($\cdot\text{OH}$, h^+ , $\text{O}_2\cdot^-$) dans le processus photocatalytique, et l'effet piègeur limite leur disponibilité, réduisant ainsi l'efficacité globale de la réaction [302].

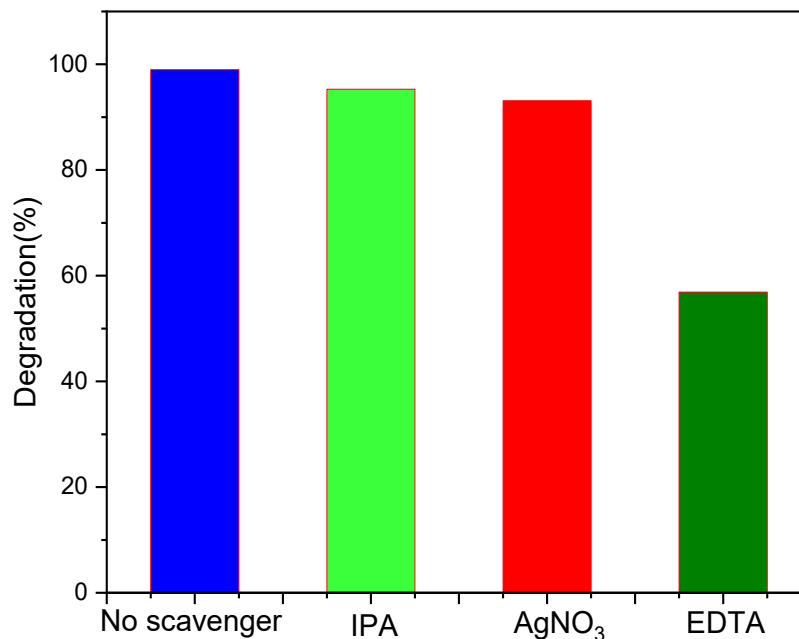


Figure III. 17. Élimination photocatalytique du MB en présence de plusieurs piègeurs à l'aide de KTB3

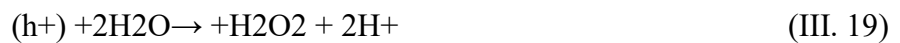
III.11. Mécanisme de dégradation photocatalytique par kaolinite/TiO₂

Le mécanisme de photocatalyse par TiO₂ a déjà été décrit en détail dans la littérature [303][304]. Lorsqu'une dispersion aqueuse de TiO₂ est exposée à une énergie lumineuse supérieure à son énergie de bande interdite (3,2 eV), des électrons de la bande de conduction

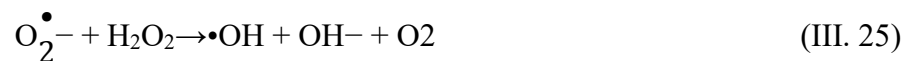
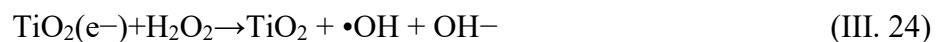
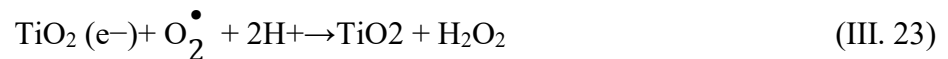
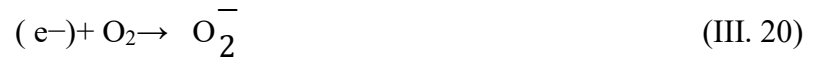
Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

(e⁻) sont produits, déclenchant une activité photocatalytique (Figure III.14). Les trous peuvent se combiner à OH⁻ ou H₂O et devenir des radicaux OH₂. Ils réagissent ensuite avec H₂ pour produire un radical dioxyde d'hydrogène (HO₂, hydroperoxyde). Composites kaolinite/TiO₂
composites + hv → TiO₂ (h⁺ + e⁻) (16)

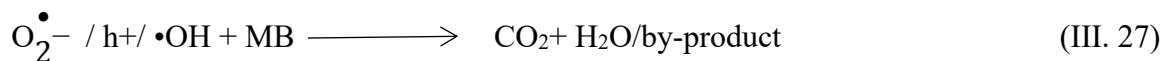
Réaction impliquant la bande de valence h⁺



Réaction impliquant la bande de conduction e⁻



Les phototrous présentent un potentiel considérable en se combinant avec le ·OH qui prédomine dans les solutions aqueuses.



Lors d'une irradiation UV, le TiO₂ du composite kaolinite/TiO₂ absorbe des photons (hv), qui génèrent des paires d'électrons-trou (e⁻ et h⁺) (équation 16). Les trous photoexcités (h⁺) dans la bande de valence participent à plusieurs réactions, notamment l'oxydation de l'eau pour produire des radicaux hydroxyles (·OH) (équations 17 et 18). En présence d'un excès d'eau, ces trous peuvent également produire du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) (équation 19). D'autre part, les électrons (e⁻) de la bande de conduction améliorent l'oxygène moléculaire (O₂) pour former des radicaux superoxydes (O₂⁻) (Équation 20), qui réagissent à leur tour avec les protons (H⁺) pour former des radicaux hydroperoxydes (HO₂[·]) (Équation 21). Ces espèces réactives (·OH,

Chapitre III Tests de nanocomposites kaolinite/TiO₂ pour l'élimination du bleu de méthylène : photodégradation et mécanisme

O₂⁻ et HO₂[·]) sont capables de décomposer des polluants organiques comme le bleu de méthylène (MB) en sous-produits non toxiques, tels que CO₂ et H₂O (Équation 27). De plus, le radical superoxyde peut également réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour former des radicaux hydroxyles et de l'oxygène (Équations 23 et 24), ce qui accélère encore le processus de dégradation [305]. Le broyage de la kaolinite améliore les performances photocatalytiques en continuant la surface spécifique, la dispersion et la capacité d'adsorption du TiO₂, ce qui contribue à améliorer la réactivité et l'efficacité globales du composite dans les applications de traitement de l'eau. Ces résultats démontrent le potentiel des composites kaolinite/TiO₂ pour une eau photocatalytique plus efficace et plus rentable. Les performances photocatalytiques du mélange kaolinite/TiO₂ synthétisé ont été comparées à celles d'études antérieures, comme le montre le tableau III.5.

Tableau III. 5. Efficacité de photodégradation des nanocomposites Kaolinite/TiO₂ pour différents colorants.

Nano-composite	Organic Pollutant	Catalyst amount (g/L)	Co (mg/L)	Degradation rate (%)	Reaction time	Reference
kaolinite/TiO ₂	Methyl Orange	1	10	45	7h	[306]
kaolinite/TiO ₂	Congo-red (CR)	1	20	60	4 h	[307]
kaolinite/Ag- TiO ₂	Methylene blue	0.5	3.198	96.7	120 min	[308]
kaolinite/TiO ₂	Methylene blue	0.25	10	94	5 h	[309]
kaolinite/TiO ₂	Rhodamine B	0.5	50	51	120 min	[310]
Halloysite/TiO ₂	methylene blue	0.5	30	81.6	4H	[311]
Halloysite/Carbon-	methylene blue	0.2	20	73	80 min	[312]
kaolinite/TiO ₂	methylene blue	1	20	98.3	3h	Cette étude

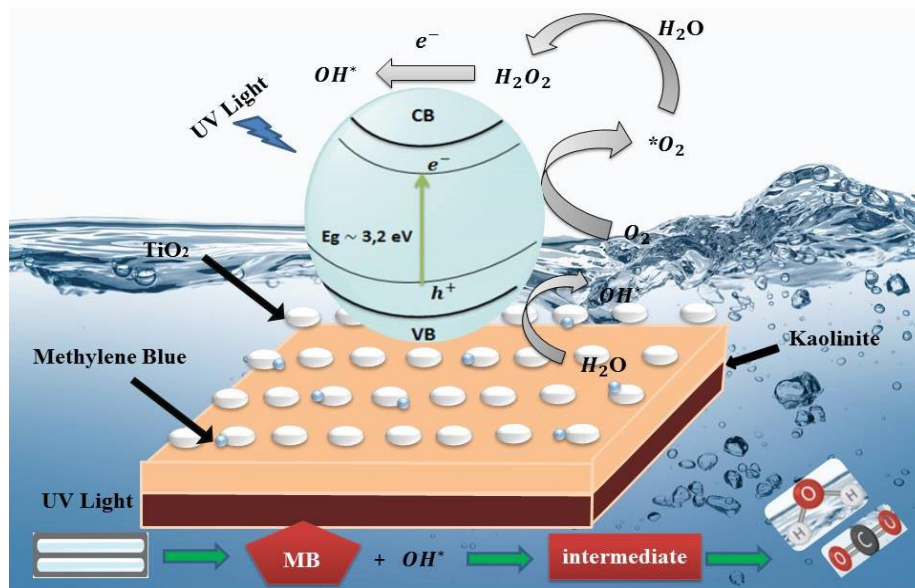


Figure III. 18. Mécanisme de dégradation photocatalytique assistée par la kaolinite/TiO₂

III.12. Conclusions

Sur la base des résultats ci-dessus, un mécanisme possible expliquant l'amélioration des propriétés photocatalytiques des nanocomposites argile/TiO₂ a été proposé. La kaolinite et l'halloysite sont deux argiles naturelles présentant des propriétés d'adsorption intéressantes. En combinant ces deux matériaux, leurs propriétés complémentaires permettent une adsorption plus efficace. La vitesse de broyage au fil du temps a permis d'augmenter la quantité de micropores et de mésopores. Le développement de la phase cristalline a été évalué par diffraction des rayons X afin de confirmer la présence d'une phase cristalline kaolinite dans l'argile et l'existence d'une phase anatase uniquement dans les composites kaolinite/TiO₂. L'activité photocatalytique des nanoparticules produites pour l'élimination du MB a été étudiée à l'aide d'une source de lumière UV de 365 nm. Cette étude montre clairement que le revêtement de TiO₂ par de la kaolinite augmente l'élimination du colorant MB. L'augmentation du temps de broyage de 8 h et la calcination à 600 °C ont également entraîné un réarrangement structural des couches cristallines de kaolinite. À cette température, la kaolinite s'est transformée en métakaolinite, une phase aluminosilicate amorphe. Ce réarrangement structural peut réduire la surface spécifique en raison de la rupture de la structure cristalline des feuillets de kaolinite.

Chapitre IV :
TiO₂-MgO/Kaolinite Catalyseurs
hybrides : Synthèse, caractérisation et
activité photocatalytique pour la
dégradation du colorant Crystal Violet
et de Butyraldehyde, un composé
volatil toxique

IV .1 Introduction

La pollution de l'eau et de l'air constitue un défi majeur pour la santé humaine et l'environnement. Parmi les polluants les plus préoccupants figurent les colorants synthétiques, tels que le violet de cristal, largement utilisé dans les industries textile et pharmaceutique, ainsi que les composés organiques volatils (COV) comme le butyraldéhyde, un sous-produit courant des activités industrielles. La présence de ces substances dans l'eau et l'air représente un risque important en raison de leur toxicité élevée et de leur résistance aux méthodes de dégradation conventionnelles [313] [314] [315] .

Parmi les différentes technologies développées pour traiter ces contaminants, la photocatalyse hétérogène s'est imposée comme une méthode prometteuse. Cette technique utilise l'énergie lumineuse pour activer des catalyseurs, tels que le dioxyde de titane (TiO₂), capables de dégrader un large éventail de polluants organiques [316] [317] [318] [319].

Le dioxyde de titane (TiO₂), en particulier sous sa forme anatase, est l'un des photocatalyseurs les plus étudiés en raison de ses propriétés optiques et chimiques, ainsi que de sa stabilité dans diverses conditions environnementales. Cependant, des limitations telles que la recombinaison rapide des porteurs de charge (électrons et trous) et l'agrégation pendant l'utilisation entravent son efficacité globale [320][321]. Pour pallier ces inconvénients, des recherches récentes se sont concentrées sur l'amélioration de l'activité photocatalytique du TiO₂ par l'incorporation de matériaux secondaires, tels que l'oxyde de magnésium (MgO), reconnu pour réduire la recombinaison des porteurs de charge [322–327].

Dans ce contexte, l'utilisation de l'halloysite, un minéral argileux à structure nanotubulaire, en tant que support pour le TiO₂, suscite un intérêt croissant. Grâce à sa structure unique et à ses propriétés texturales, l'halloysite offre une grande surface spécifique pour la dispersion des phases actives tout en favorisant une meilleure interaction entre les composants du composite [277]. Ce type de support peut améliorer la capacité d'adsorption, la réactivité et l'efficacité globale du matériau photocatalytique [328–332].

La synthèse de composites à partir d'un mélange d'argile, de TiO₂ et de MgO combine les avantages de l'activité photocatalytique et de la bonne stabilité du TiO₂, la séparation améliorée des charges offerte par le MgO, ainsi que les propriétés structurales et adsorbantes de l'argile. L'abondance naturelle, le faible coût et la grande surface spécifique des minéraux argileux (kaolinite, halloysite) en font des substrats très efficaces pour le dépôt de nanoparticules de

TiO₂/MgO, permettant de prévenir l'agrégation et d'améliorer la stabilité. La structure feuilletée de l'argile et sa capacité d'échange ionique favorisent l'adsorption des contaminants, rapprochant les molécules des sites actifs de dégradation. Parallèlement, le dopage au MgO réduit la recombinaison électron-trou dans le TiO₂ et introduit une basicité de surface, améliorant l'élimination des polluants organiques acides tels que les colorants et les COV. Cette synergie se traduit par des performances photocatalytiques supérieures par rapport au TiO₂ ou au MgO seuls, comme le démontre la dégradation de contaminants tels que le violet de cristal et le butyraldéhyde [333][334] De plus, les supports argileux facilitent la récupération et la réutilisation du catalyseur, ce qui répond aux défis pratiques du traitement des eaux usées [335]

Dans cette étude, nous avons synthétisé et caractérisé un composite TiO₂-MgO supporté sur halloysite et étudié son application dans la dégradation photocatalytique du violet de cristal et du butyraldéhyde. L'objectif est d'évaluer l'amélioration des performances photocatalytiques du composite pour la dégradation des polluants organiques sous irradiation UV. Ce travail vise à explorer les synergies potentielles entre le TiO₂, le MgO et l'halloysite afin d'optimiser l'efficacité du composite pour des applications environnementales.

IV .2 Matériaux et méthodes

IV .2.1 Matériaux

Le dioxyde de titane (TiO₂, P25), l'éthanol (C₂H₆O ; 96 %) et la soude (NaOH) ont été achetés auprès de Sigma Aldrich (Allemagne). Le sulfate de magnésium (MgSO₄), le colorant violet de cristal, le butyraldéhyde (C₄H₈O) ainsi que le chlorure de baryum (BaCl₂) ont été fournis par Biochem (France). Une argile locale de type kaolinite-halloysite a été prélevée dans la mine de Djebel Debbagh, située à Guelma (nord-est de l'Algérie), et désignée sous l'appellation DD3. Tous les produits chimiques ont été utilisés tels quels, sans purification ou traitement supplémentaire.

IV .3 Synthèse des nanocomposites TiO₂-MgO/kaolinite

Dans un premier temps, l'échantillon brut de kaolinite a été broyé à l'aide d'un broyeur planétaire à billes de laboratoire (Fritsch planetary ball mill, Allemagne) pendant 3 heures à une vitesse de 200 tr/min. La poudre obtenue a ensuite été tamisée à l'aide d'un tamis de 100 microns. Par la suite, 1 g de ce produit a été mélangé à 30 mL d'une solution eau/éthanol dans un rapport volumique de 2:1 (solution A).

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

Pour la synthèse des composites TiO₂-MgO, du sulfate de magnésium (MgSO₄) a été ajouté en quantités correspondant à 5 %, 7 % et 10 % en poids de Mg par rapport à la composition finale du composite. La procédure de synthèse s'est déroulée comme suit : tout d'abord, 1 g de TiO₂ P25 a été dispersé dans 30 mL d'éthanol absolu, et la suspension obtenue a été agitée doucement pendant 30 minutes à température ambiante. Cette suspension a ensuite été chauffée à 50 °C sous agitation continue.

Parallèlement, une solution basique (solution B) a été préparée en ajustant le pH d'une solution de soude (NaOH 0,1 M) à 11 selon les méthodes standard. La suspension de TiO₂ (solution B) a été ajoutée progressivement à la solution A dans un rapport volumique de 40 %. Le mélange obtenu a ensuite été soumis à un traitement ultrasonique (Tierratech LT-100 PRO) pendant 15 minutes afin d'assurer une bonne homogénéisation. Cette étape a été suivie d'une agitation continue pendant deux heures à 50 °C, puis le mélange a été laissé à refroidir naturellement à température ambiante.

Le précipité formé a été purifié par plusieurs cycles de lavage à l'eau distillée et à l'éthanol absolu, afin d'éliminer les ions sulfates et la soude résiduelle. Le suivi du lavage s'est fait comme suit : la présence d'ions sulfates dans la solution de rinçage a été vérifiée par l'ajout de quelques gouttes de solution de chlorure de baryum (BaCl₂). L'absence de précipité blanc de sulfate de baryum (BaSO₄) a confirmé l'élimination complète des ions sulfates. De même, l'élimination de la soude résiduelle a été vérifiée par mesure du pH de l'eau de rinçage ; les lavages ont été poursuivis jusqu'à l'obtention d'un pH neutre (~7).

Après purification, les échantillons ont été séchés sous vide à 60 °C pendant 12 heures. Enfin, le matériau séché a été calciné dans un four à moufle en atmosphère d'air à 500 °C pendant deux heures, avec une vitesse de chauffage contrôlée de 5 °C/min, afin d'assurer la bonne formation des phases.

La synthèse du TiO₂-MgO ainsi que celle du MgO seul ont été réalisées en suivant la même procédure, mais en l'absence respectivement de kaolinite et de TiO₂. Les composites finaux ont été étiquetés T5, T7, T10, TK5, TK7 et TK10, en fonction de la teneur en Mg et de la présence ou non de kaolinite dans le matériau.

IV.4 Caractérisation du composite TiO₂-MgO/kaolinite

Les échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X (DRX) à l'aide d'un diffractomètre PANALYTICAL (Almelo, Pays-Bas) utilisant un rayonnement Cu K α . La

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

morphologie structurale ainsi que l'analyse élémentaire des composites TiO₂-MgO/kaolinite ont été étudiées au moyen d'un microscope électronique à balayage à émission de champ JEOL JSM-7610F Plus (UHR-FESEM) (Tokyo, Japon).

Les spectres d'infrarouge (ATR à diamant) ont été enregistrés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre Bruker Platinum (Billerica, États-Unis), dans la gamme de 400 à 4000 cm⁻¹. Les spectres d'absorption UV-visible en réflexion diffuse (UV-Vis DRS) ont été obtenus à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Vis Agilent Technologies Cary 60 (Penang, Malaisie).

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote ont été mesurées à 77 K à l'aide d'un appareil Quantachrome (Boynton Beach, États-Unis). Le volume des pores a été calculé par la méthode du t-plot, et la surface spécifique des échantillons a été déterminée à l'aide de la méthode classique BET (Brunauer–Emmett–Teller). Les échantillons ont été dégazés et déshumidifiés par chauffage à 200 °C pendant 8 heures avant l'analyse.

L'analyse du butyraldéhyde a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur à ionisation de flamme (GC-FID, Fisons). Une colonne Chrompack FFAP-CB (25 m de long et 0,32 mm de diamètre extérieur), adaptée à l'analyse des acides gras volatils, a été utilisée. L'azote a servi de gaz vecteur et a constitué la phase mobile.

IV.5 Expérience de cinétique d'adsorption

L'étude cinétique de l'adsorption du violet de cristal a été réalisée dans l'obscurité afin d'éliminer toute contribution photocatalytique. Un échantillon solide de 0,3 g a été ajouté à 300 mL d'une solution aqueuse de violet de cristal (concentration initiale, C₀ = 20 mg/L), et la suspension a été agitée en continu à 300 tr/min à l'aide d'un agitateur magnétique, à température ambiante (25 °C).

À des intervalles de temps prédéterminés, des aliquotes ont été prélevées puis immédiatement filtrées afin de séparer la phase solide. Les concentrations résiduelles de violet de cristal ont été déterminées par spectrophotométrie UV–Visible (Agilent Technologies Cary 60 UV–Vis, Santa Clara, États-Unis). La longueur d'onde d'absorbance maximale (λ_{max}) du violet de cristal a été observée à 590 nm, avec une absorbance molaire (ϵ) de $8,72 \times 10^4 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

Les données expérimentales de la cinétique d'adsorption ont été analysées à l'aide des modèles pseudo-premier ordre (PFO) et pseudo-second ordre (PSO) afin d'étudier le mécanisme d'adsorption.

IV.6 Expériences de photocatalyse

Les solutions ont été préparées afin d'évaluer les performances pratiques des composites synthétisés. Un volume de 300 mL de solution de violet de cristal (20 mg/L) a été placé dans un photoréacteur cylindrique, suivi de l'ajout du photocatalyseur à une concentration de 1 g/L. Dans un premier temps, la suspension a été agitée dans l'obscurité pendant 120 minutes afin d'atteindre l'équilibre adsorption-désorption et de déterminer la quantité adsorbée par le matériau.

Après cette étape, la suspension a été irradiée à l'aide d'une lampe UVC (12 W), sous agitation constante. Durant l'irradiation, des échantillons ont été prélevés périodiquement, centrifugés, puis les surnageants ont été analysés par spectrophotométrie UV-Vis.

Dans cette étude, la photodégradation du violet de cristal a été réalisée en utilisant les différents échantillons préparés, dans le but d'identifier le photocatalyseur le plus efficace et d'évaluer ses performances dans les réactions photocatalytiques.

L'efficacité de la décoloration a été calculée selon l'équation suivante :

$$CV (\%) \text{ Photodegradation} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} * 100 \quad (\text{VI. 1})$$

Où C_0 (mg/L) est la concentration initiale du colorant et C_t la concentration à l'instant t (min).

Dans la seconde partie de l'étude, de l'air sec a été injecté via un système d'air. Le photocatalyseur a été déposé et fixé sur les parois internes d'un réacteur scellé. Ensuite, le butyraldéhyde liquide a été directement injecté dans le réacteur à l'aide d'une seringue.

Pour atteindre l'équilibre adsorption-désorption et déterminer la quantité de polluant adsorbée par le matériau solide, le mélange air-butyraldéhyde a été agité magnétiquement dans l'obscurité pendant 90 minutes. Après cette étape initiale, le mélange a été irradié à l'aide d'une lampe UVB Philips (24 W, modèle de laboratoire). L'expérience a été réalisée à température ambiante et à pression atmosphérique. Des ports d'échantillonnage munis de septa ont permis de prélever des échantillons gazeux depuis le réacteur.

0,1 g du matériau composite a été placé dans le réacteur, qui était un tube cylindrique fermé d'un volume de $2 \times 10^{-3} \text{ m}^3$. Le réacteur a été irradié de l'intérieur à l'aide d'une lampe UVB de 24 W.

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

Un volume de 0,5 µL et 0,25 µL de butyraldéhyde liquide a été injecté dans le réacteur à l'aide d'une seringue. Ensuite, 500 µL de gaz butyraldéhyde ont été prélevés et analysés à l'aide d'un système de chromatographie en phase gazeuse (GC). Ce système GC a été utilisé pour déterminer la concentration de butyraldéhyde dans les flux d'air entrant et sortant.

IV.7 Résultats et discussions**IV.7.1 Spectre DRX (Diffraction des rayons X)**

La figure IV.1a montre l'analyse par diffraction des rayons X (DRX) de l'échantillon DD3, issu de la kaolinite de Djebel Debbagh, révélant la présence de deux phases minérales distinctes : la kaolinite et l'halloysite [336]. Les données DRX présentent des pics caractéristiques bien définis aux positions 2θ suivantes : 12,4°, 20,15°, 24,9°, 35,7°, 38,22°, 45,2°, 48,05°, 54,8°, 62,3° et 73,53°, indiquant la présence prédominante de kaolinite (JCPDS 96-900-9235). Ces pics correspondent aux plans cristallographiques suivants : (002), (111), (004), (202), (132), (134), (223), (136), (313) et (402).

De plus, les pics à 17,7° et 29,9°, correspondant respectivement aux plans (002) et (113), confirment la présence d'halloysite (JCPDS 96-101-1247) dans l'échantillon. La présence simultanée de ces deux minéraux indique une composition complexe de la kaolinite de Djebel Debbagh, où la kaolinite est la phase dominante, mais l'halloysite est également présente en quantité significative [337][338].

La calcination de l'échantillon DD3 à 500 °C induit une transformation thermique importante de ses phases minérales. Les pics de diffraction initiaux de la kaolinite et de l'halloysite disparaissent ou diminuent fortement en intensité, ce qui indique une déshydratation et une perte de l'ordre cristallin initial. Cette transition conduit à la formation de phases déshydratées telles que la métahalloysite et la métakaolinite. Ces changements structuraux sont visibles à travers les modifications des motifs caractéristiques observés dans le spectre DRX [339].

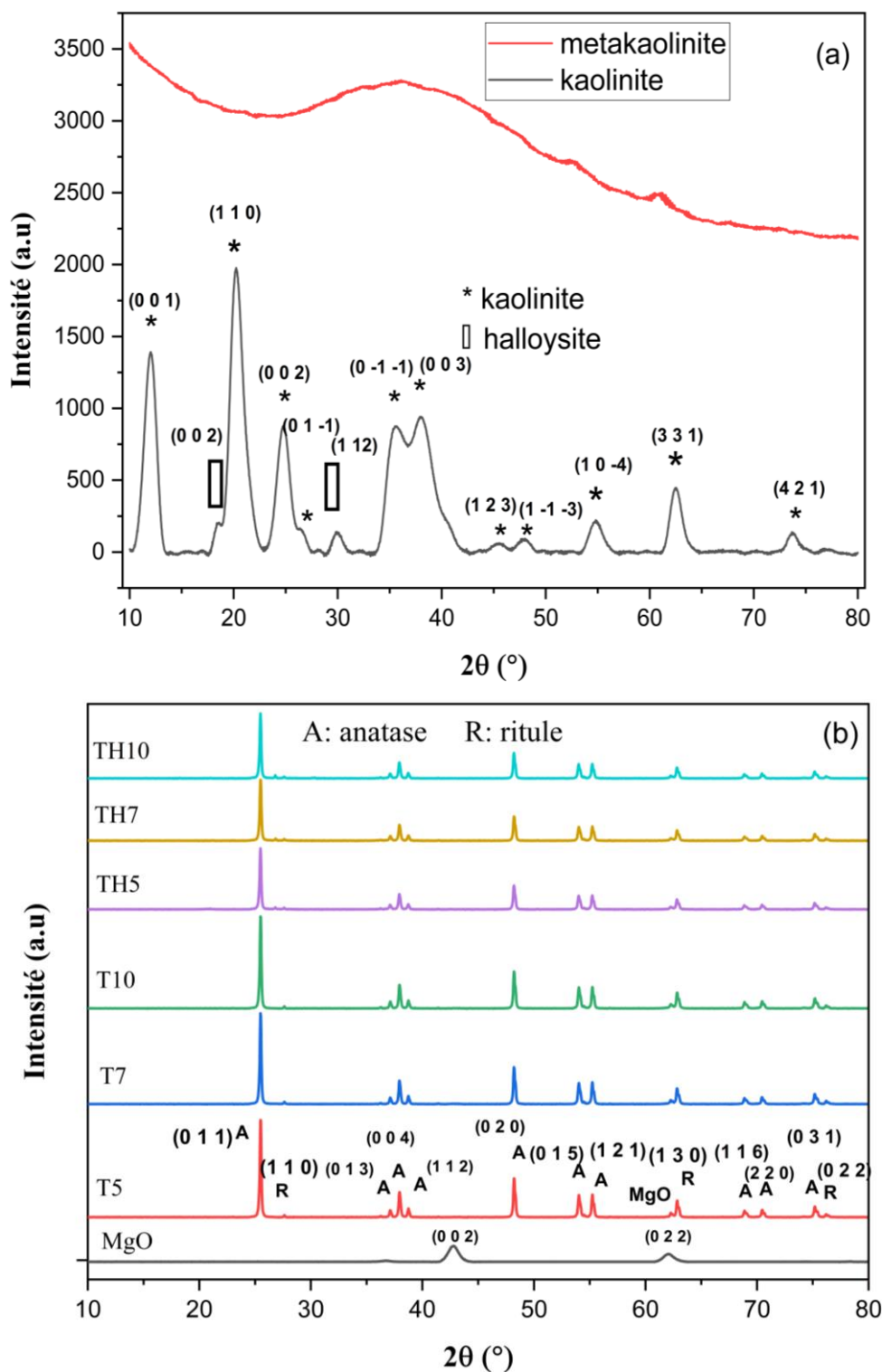


Figure IV. 1. DRX de (a) : Échantillons de kaolinite avant et après calcination et (b) : Composites TiO₂-MgO/kaolinite

Les diagrammes de DRX présentés dans la figure IV.1b sont principalement composés de la phase anatase avec une faible fraction de rutile (80:20) dans le TiO₂-P25. Tous les solides préparés présentent les pics dominants de la phase anatase (JCPDS 96-900-8214) aux positions 2θ suivantes : 25,5°, 37,1°, 37,96°, 38,74°, 54,03°, 55,22°, 68,9° et 75,13°, correspondant aux

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

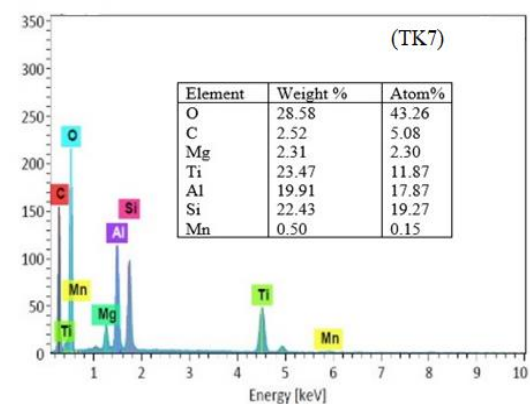
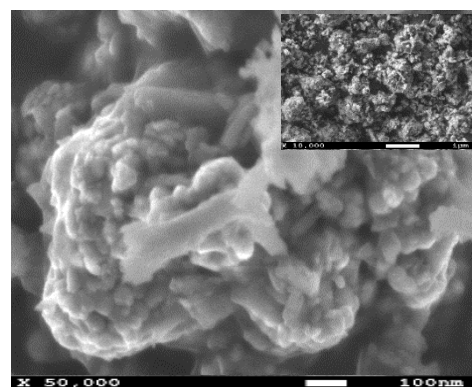
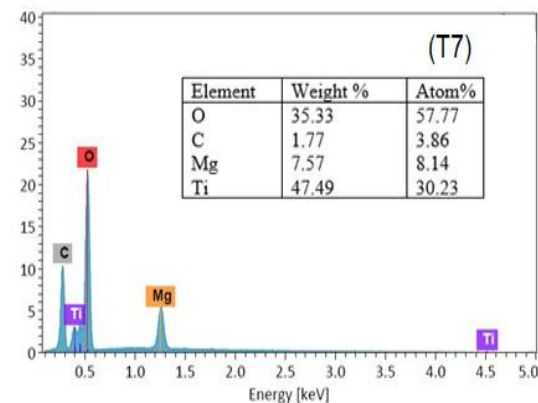
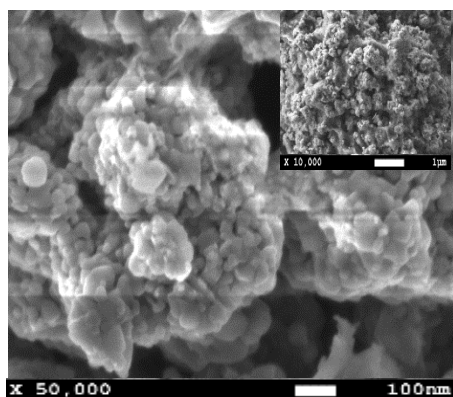
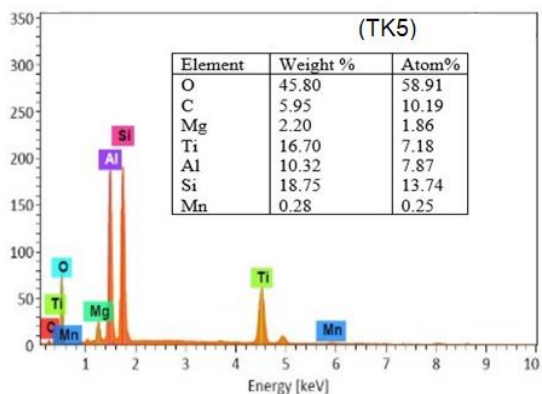
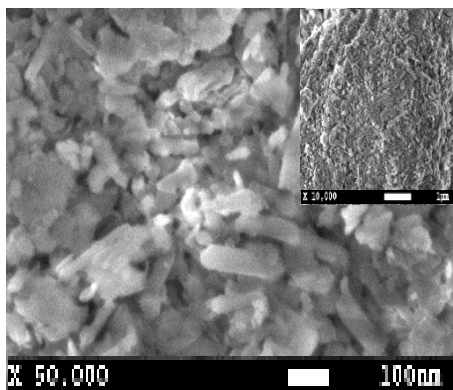
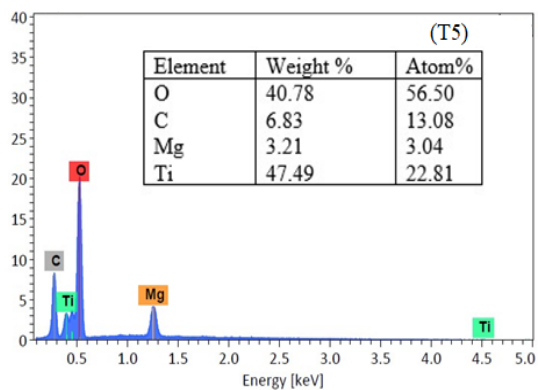
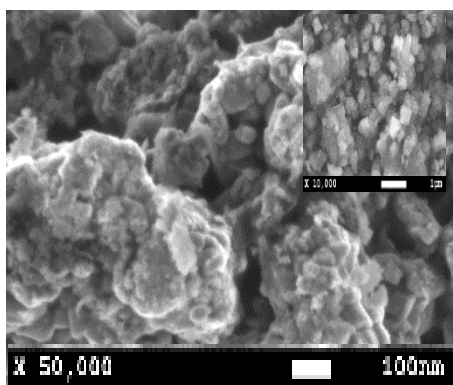
plans de diffraction (011), (013), (004), (112), (015), (121), (116) et (125), respectivement. Une faible fraction de rutile (JCPDS 96-900-4143) est identifiée par les pics à $2\theta = 27,65^\circ$, $62,84^\circ$ et $70,18^\circ$, indexés respectivement aux plans (110), (002) et (230).

Les pics situés à $36,63^\circ$, $42,92^\circ$ et $61,96^\circ$ sont attribués à la périclase MgO (JCPDS 96-100-0054), correspondant aux plans (111), (200) et (220), respectivement. La diminution de l'intensité des pics de MgO pourrait être due à une bonne dispersion du MgO à la surface des composites [340]. La disparition des pics liés à la kaolinite dans le composite TiO₂-MgO/kaolinite après calcination à 500°C est attribuée à la décomposition de sa structure cristalline et à la formation subséquente d'une phase amorphe de kaolinite [341].

IV.7.2. Analyse MEB et EDS

L'analyse MEB des nanocomposites TiO₂-MgO/kaolinite révèle que l'halloysite conserve sa morphologie tubulaire, tandis que la kaolinite présente une structure en feuillets [342], fournissant ainsi une surface optimale pour la dispersion des nanoparticules de TiO₂-MgO. Les images montrent une distribution homogène du TiO₂-MgO à la surface de l'argile, ce qui indique une forte interaction entre les nanoparticules et la matrice argileuse, contribuant à une structure composite bien intégrée. Cette morphologie observée suggère que l'incorporation du TiO₂-MgO avec l'halloysite améliore la dispersion des particules, ce qui pourrait améliorer les propriétés fonctionnelles du matériau. La distribution uniforme du TiO₂-MgO sur la kaolinite favorise une activité photocatalytique accrue ainsi qu'une capacité d'adsorption améliorée, deux facteurs critiques pour les applications environnementales [343].

Par ailleurs, l'analyse EDS confirme l'incorporation réussie du MgO dans le TiO₂, avec des rapports massiques de magnésium de 5 %, 7 % et 10 %, ainsi que la présence d'impuretés telles que le manganèse dans l'argile brute [344]. Les spectres EDS révèlent également l'apparition de nouveaux pics de carbone, probablement issus de l'éthanol utilisé lors de la synthèse assistée par ultrasons. La présence de carbone pourrait résulter d'un solvant résiduel ou d'interactions chimiques survenues lors de la formation du composite. Ces caractéristiques suggèrent que le composite présente des performances prometteuses grâce à son mélange homogène et à une dispersion efficace des phases [345].



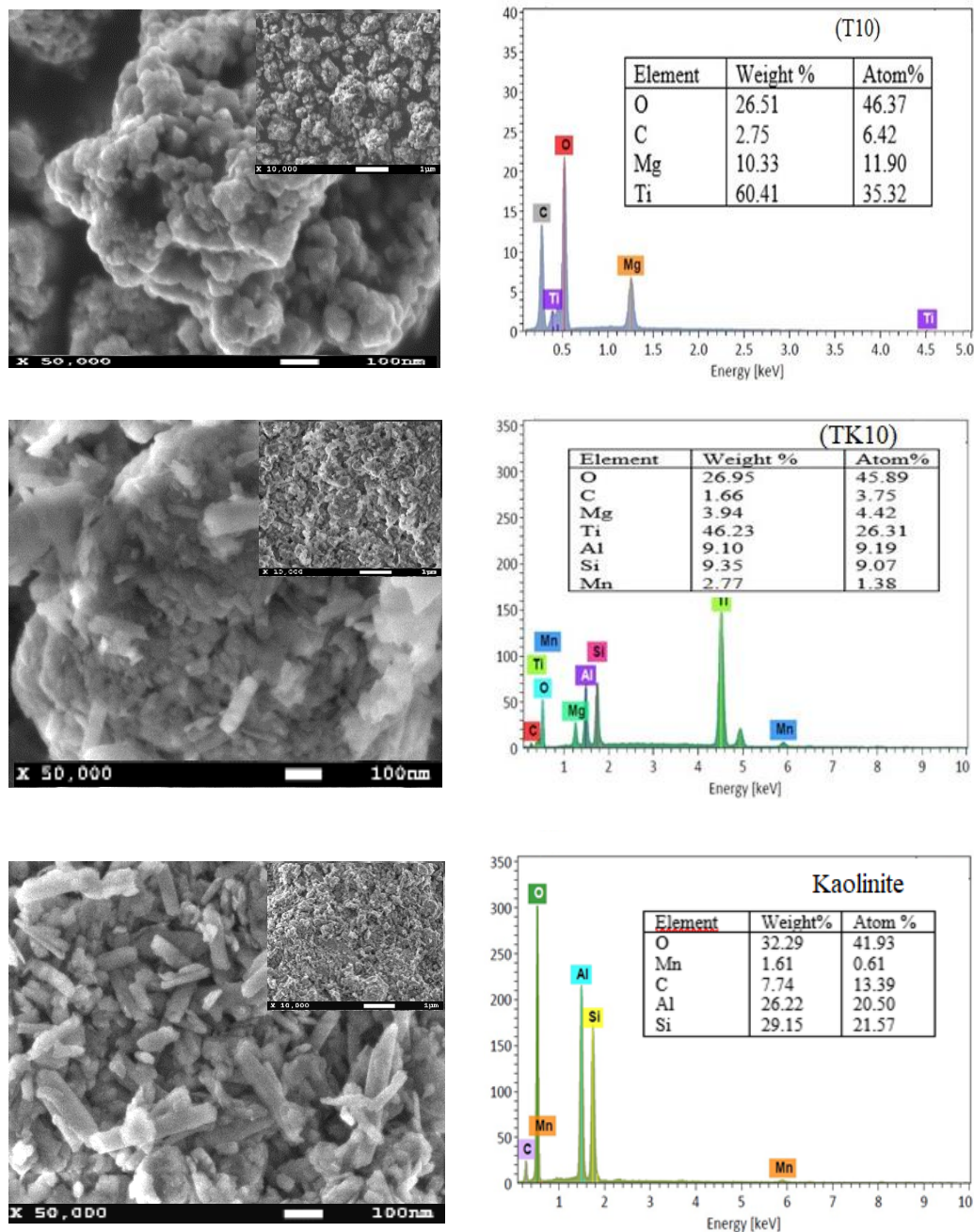


Figure IV. 2. Images MEB et spectres EDS des composites T5, TK5, T7, TK7, T10, TK10 ainsi que de la kaolinite brute

IV.7.3 Analyse BET

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote des composites TiO₂-MgO et TiO₂-MgO/kaolinite présentent un comportement de type IV (Figure IV.3), selon la classification de l'IUPAC, caractéristique des matériaux mésoporeux. Une boucle d'hystérésis de type H3 est observée dans ces composites [346] [331], indiquant la présence de pores en fente, typiquement associés à des particules en feuillets ou à des agrégats.

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

Les résultats (Tableau IV.1) montrent que le composite TiO₂-MgO/kaolinite possède une surface spécifique BET importante, un volume poreux élevé, et un diamètre moyen des pores compris entre 16 et 19 nm [3][323], ce qui correspond aux caractéristiques classiques des matériaux mésoporeux à base d'oxydes mixtes de TiO₂.

Après l'incorporation de la kaolinite, la structure poreuse du TiO₂ et du MgO est globalement préservée, bien que des variations du volume et du diamètre des pores soient notées, suggérant une optimisation des propriétés texturales du composite. Par ailleurs, les oxydes mixtes contenant une faible teneur en MgO présentent une surface spécifique plus faible que les nanoparticules de TiO₂ (P25), probablement en raison du frittage survenu lors de la calcination [347].

L'incorporation de l'halloysite dans ces composites a conduit à une augmentation de la surface spécifique, traduisant une amélioration des caractéristiques texturales du composite. Le composite TiO₂-MgO/halloysite contenant 10 % de MgO a montré la plus grande surface spécifique BET, atteignant environ 34 m²/g (Tableau 1). L'ajout de TiO₂ aux nanotubes d'halloysite a augmenté le volume poreux tout en réduisant le diamètre des pores, ce qui suggère que la structure mésoporeuse est conservée après l'introduction du TiO₂-MgO, avec des modifications texturales bénéfiques pour des applications potentielles.

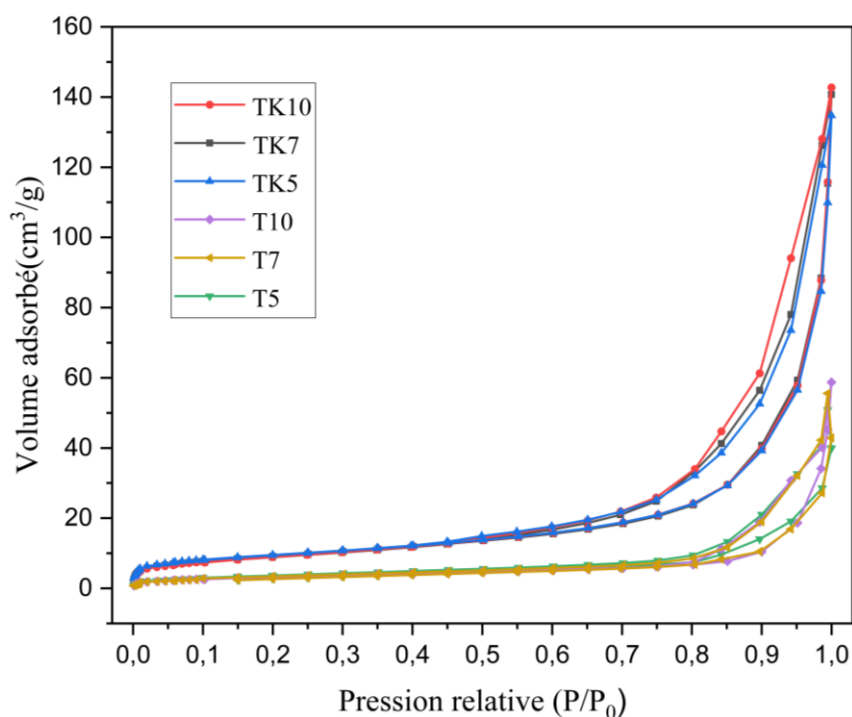
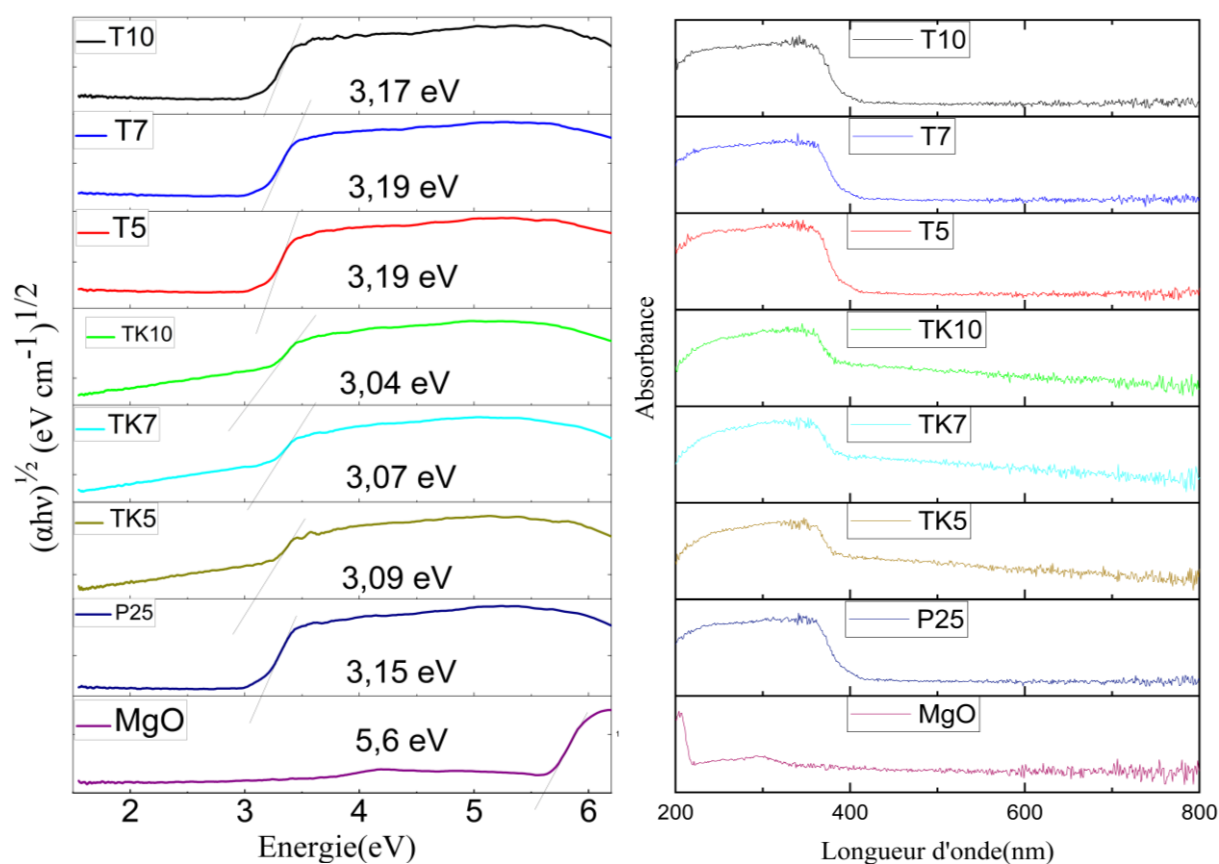


Figure IV. 3. Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des composites TiO₂-MgO et TiO₂-MgO/kaolinite

Tableau IV. 1. Diamètre moyen des pores, volume poreux et surface spécifique BET des échantillons

	T10	T7	T5	TK10	TK7	K5
Surface BET (m ² /g)	12.69	11.61	11.95	33.09	32.99	3.89
Taille des pores (nm)	16.76	19.64	19.79	18.21	17.92	7.88
Volume des pores (cm ³ /g)	0.032	0.052	0.043	0.13	0.13	..12

IV.7.4. Spectres UV-Vis DRS

Figure IV. 4. Spectres UV-Vis DRS des composites TiO₂-MgO, TiO₂-MgO/kaolinite, MgO synthétisé et TiO₂ (P25)

La Figure IV.4 présente les spectres UV-Vis en réflexion diffuse (DRS) des solides Volume des pores -MgO, des composites TiO₂-MgO/kaolinite, du MgO synthétisé ainsi que du Volume des pores commercial (P25). Le calcul de la bande interdite (band gap) est essentiel dans une perspective d'efficacité de conversion énergétique. L'énergie de la bande interdite du photocatalyseur a été estimée à l'aide de l'équation de Tauc :

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n \quad (2)$$

où :

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

A est une constante,

hν est l'énergie du photon,

α est le coefficient d'absorption,

E_g est l'énergie de la bande interdite,

n = 1/2 pour une transition directe ou n = 2 pour une transition indirecte.

La valeur de l'énergie de la bande interdite est déterminée par l'intersection de la partie linéaire du graphe de Tauc $(\alpha h\nu)^{1/2}$ avec l'axe de l'énergie donne la valeur de la bande interdite [348].

Afin de mieux comprendre les propriétés de collecte de la lumière des nanocomposites MgO/ TiO₂, l'analyse UV-Vis à l'état solide a révélé des modifications notables de l'énergie de la bande interdite pour les composites TiO₂-MgO et TiO₂-MgO/halloysite, en comparaison avec le TiO₂ pur. Il a été observé que le TiO₂ commercial (P25) n'absorbait pas dans la région de la lumière visible. La plage d'absorption des nanocomposites reste proche de celle du TiO₂ P25. Une légère variation du band gap est constatée avec la formation du composite TiO₂/MgO (3,18 eV) par rapport au TiO₂ pur (3,15 eV) [327].

Malgré la nature isolante du MgO, son dépôt sur le TiO₂ n'altère pas de manière significative les propriétés d'absorption de ce dernier, puisque l'énergie d'excitation du MgO est supérieure à celle du TiO₂. Ainsi, la couche de MgO ne gêne pas l'absorption lumineuse du TiO₂, qui reste le photocatalyseur principal.

En revanche, les échantillons TiO₂-MgO/halloysite présentent une absorption dans le domaine visible [349], tandis que les composites TiO₂-MgO/kaolinite montrent un déplacement vers le rouge (Redshift) du bord d'absorption. Cela suggère que l'incorporation de kaolinite introduit des niveaux d'énergie favorisant l'absorption dans la région visible. Cette absorption accrue dans les composites à base d'halloysite pourrait résulter d'impuretés introduites lors de la synthèse, possiblement dues à un dopage.

La forte absorption dans l'UV et la bonne dispersion du TiO₂-MgO sur les surfaces de l'halloysite contribuent à la grande activité photocatalytique observée. L'halloysite, en tant que support, joue un rôle multifonctionnel : elle améliore non seulement la dispersion du TiO₂-MgO, mais elle permet également de réduire la recombinaison des porteurs de charge dans le réseau cristallin du TiO₂ sous irradiation UV [[330] „Cela confirme en outre l'immobilisation réussie des nanoparticules de TiO₂-MgO cristallines sur les surfaces d'halloysite dans les

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique composites TiO₂-MgO/halloysite [350] rendant ces matériaux particulièrement prometteurs pour des applications photocatalytiques sous irradiation lumineuse.

Ces résultats mettent en évidence l'importance des modifications structurales et chimiques pour l'optimisation des performances photocatalytiques.

IV.7.5. Spectre Infrarouge (ATR)

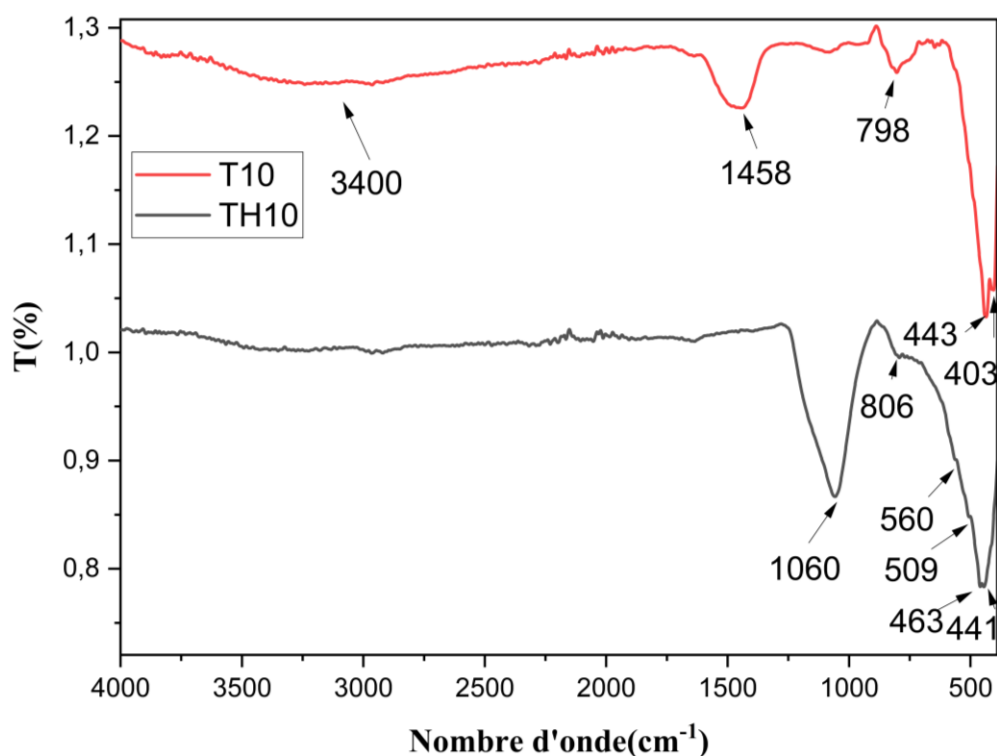


Figure IV. 5. Spectre infrarouge des composites TiO₂-MgO et TiO₂-MgO/Kaolinite avec 10 % en masse de MgO

Les spectres infrarouges (FTIR) des composites TiO₂-MgO/K et TiO₂-MgO sont présentés dans la Figure 4. Deux principales bandes d'absorption sont observées : les bandes situées aux environs de 403 cm⁻¹, 443 cm⁻¹ et 798 cm⁻¹ correspondent respectivement aux vibrations d'élongation des liaisons Mg-O, Ti-O et Ti-O-Mg [340] [327] [324].

Une large bande d'absorption autour de 3400 cm⁻¹, accompagnée d'une bande centrée à 1458 cm⁻¹, est observée dans le composite TiO₂-MgO, et est attribuée aux vibrations d'élongation des groupes O-H provenant des molécules d'eau adsorbées [351].

Dans le composite TiO₂-MgO/kaolinite, l'absence des bandes caractéristiques autour de 3400 cm⁻¹ et 3600 cm⁻¹, typiquement associées aux vibrations -OH internes et externes, suggère une déshydroxylation structurale et la transformation de la kaolinite en métakaolinite.

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

La bande à 1060 cm⁻¹ correspond aux vibrations d'élongation Si–O–Si [352] [353] [354], tandis que les faibles pics observés à 560 cm⁻¹ et 509 cm⁻¹ sont attribués aux vibrations Si–O–Al [355].

Par ailleurs, dans le composite TiO₂-MgO/K, les bandes caractéristiques de Mg–O, Ti–O et Ti–O–Mg, initialement observées à 403, 443 et 798 cm⁻¹, sont déplacées respectivement à 441, 463 et 806 cm⁻¹. Ce décalage peut être dû au dépôt du TiO₂-MgO à la surface externe des nanotubes de métahalloysite [330].

Les liaisons Ti–O–Si, bien que possiblement présentes, peuvent apparaître avec une intensité faible en raison de la dominance des signaux plus intenses issus de la kaolinite et du TiO₂. Par conséquent, ces vibrations peuvent être masquées ou trop faibles pour être clairement identifiées, rendant leur détection plus difficile.

IV.8 Expériences de photocatalyse

La Figure IV.5a présente la performance photocatalytique des échantillons T5, T7, T10, TK5, TK7, TK10, ainsi que du TiO₂ commercial P25, évaluée pour la dégradation du violet de cristal (CV) sous irradiation UV. Les rendements de dégradation correspondants étaient de 93,5 %, 96 %, 99,1 %, 98,4 %, 99,3 %, 99,8 % et 76,7 %, respectivement. Il est à noter que l'échantillon TK10 a présenté une activité photocatalytique exceptionnelle.

L'ajout de MgO et de kaolinite au TiO₂ a significativement amélioré ses performances photocatalytiques en optimisant plusieurs paramètres clés [277]. Le MgO agit comme un piège à électrons, supprimant la recombinaison rapide des paires électron-trou générées sous irradiation UV. Cela augmente la durée de vie des porteurs de charge et favorise les réactions photocatalytiques. Le MgO modifie également les propriétés de surface du TiO₂ en augmentant sa porosité et sa surface spécifique, ce qui améliore l'adsorption du CV et accélère sa dégradation. De plus, il influence les propriétés optiques du TiO₂ en modifiant la largeur de bande interdite (band gap), optimisant ainsi l'absorption des UV.

Par ailleurs, l'incorporation de kaolinite de type halloysite joue un rôle crucial en tant que support structural. Grâce à sa surface spécifique élevée et à sa porosité accrue, elle favorise une meilleure dispersion de TiO₂ et de MgO, empêche l'agglomération des particules, et permet de maintenir un plus grand nombre de sites actifs accessibles à la lumière et aux réactifs [117].

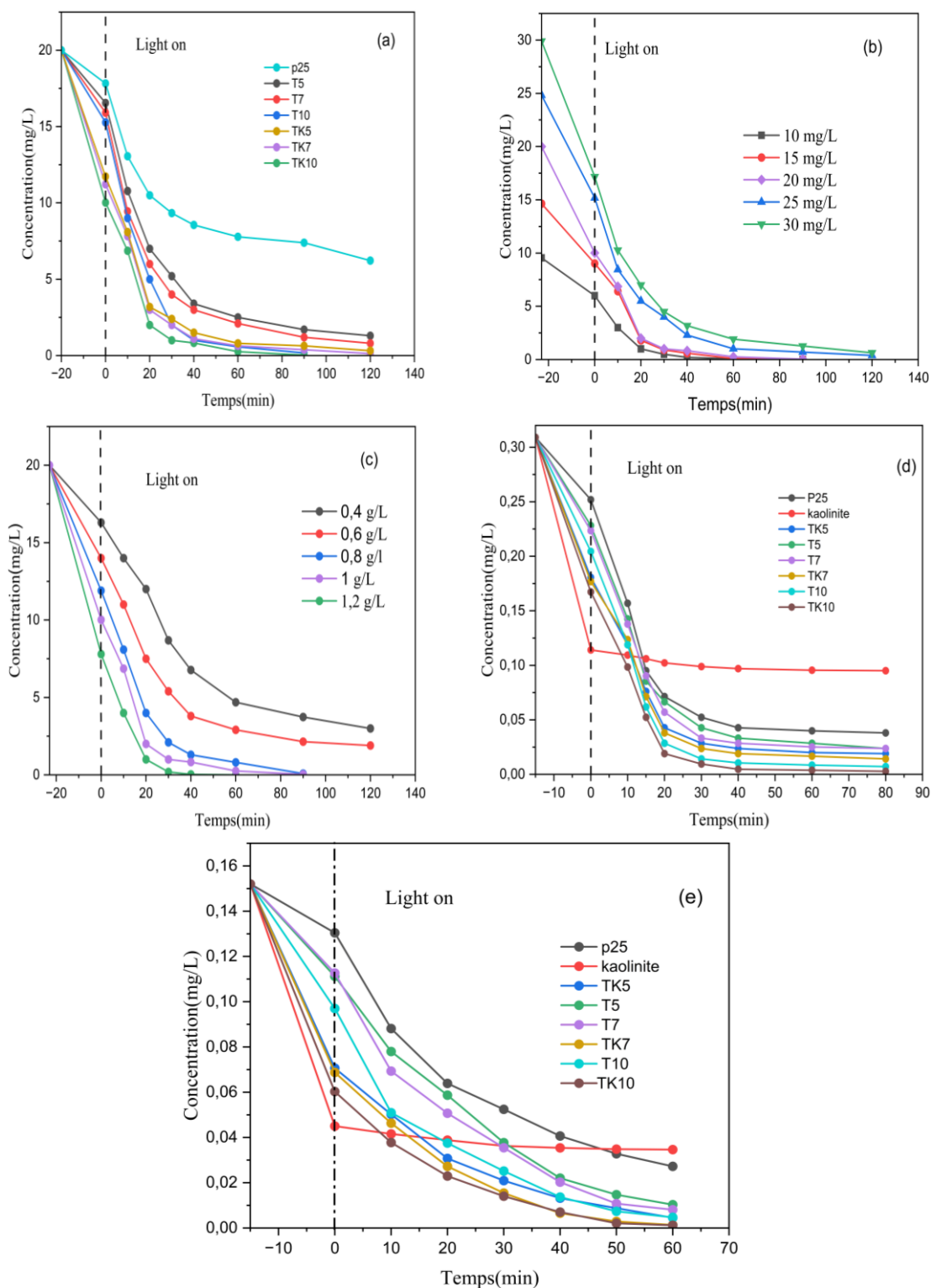


Figure IV.6. Expériences de photocatalyse : Effet de la nature des composites photocatalytiques (a) ; effet de la concentration initiale du colorant violet de cristal (b) ; effet de la dose de photocatalyseur sur l'élimination du violet de cristal avec TK10 (c) ; effet de la concentration initiale de butyraldéhyde 0,303 mg/L (d) ; effet de la concentration initiale de butyraldéhyde 0,125 mg/L (e)

IV.8.1 Effet de la concentration en colorant

Afin d'étudier l'effet de la concentration initiale en violet de cristal, une série d'expériences d'adsorption en mode discontinu a été réalisée en utilisant le nanocomposite TK10, avec des concentrations initiales de colorant allant de 10 à 30 mg/L. L'étude de l'influence de la concentration initiale en violet de cristal sur la photocatalyse avec le composite TK10 a révélé une tendance claire : l'augmentation de la concentration en colorant entraîne une diminution de l'efficacité de dégradation [356] [357] [358].

À faibles concentrations (10–20 mg/L) (Figure IV.5b), la dégradation était rapide et presque complète en 90 minutes, ce qui suggère que la génération de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) était suffisante pour oxyder les molécules de colorant. Cependant, à des concentrations plus élevées (25–30 mg/L), le taux de dégradation a diminué et est devenu incomplet. Ce comportement est attribué à la saturation des sites actifs à la surface du photocatalyseur et à un effet d'écran qui réduit la pénétration de la lumière UV [359].

Par ailleurs, la kaolinite de type halloysite joue un rôle clé en améliorant l'adsorption du colorant et en favorisant une dispersion homogène des nanoparticules de TiO₂-MgO, ce qui améliore la réactivité photocatalytique. Par conséquent, l'efficacité de dégradation est maximale pour des concentrations initiales modérées en colorant (10–20 mg/L).

IV.8.2 Influence de la quantité de photocatalyseur

La Figure 5c illustre l'impact de différentes doses de photocatalyseur (allant de 0,4 à 1,2 g/L) sur la dégradation photocatalytique du violet de cristal (20 mg/L) à l'aide du composite TK10. Les résultats montrent que l'augmentation de la masse du catalyseur améliore le taux de dégradation, avec une réduction plus rapide de la concentration en colorant lorsque la dose passe de 0,4 g/L à 1,0 g/L. Cette amélioration est attribuée à un plus grand nombre de sites actifs disponibles pour l'adsorption du colorant et à une production accrue de radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$), principaux responsables de la photodégradation [360].

Cependant, à 1,2 g/L, on observe un léger plateau du taux de dégradation, suggérant un effet de saturation. Une quantité excessive de catalyseur peut entraîner une augmentation de la turbidité de la suspension, ce qui réduit la pénétration de la lumière UV et limite l'activation des sites photocatalytiques. De plus, l'agglomération des particules à des concentrations plus élevées pourrait réduire la surface spécifique disponible.

Ainsi, la dose optimale de photocatalyseur semble être d'environ 1,0 g/L, où un équilibre est atteint entre l'absorption UV et la disponibilité des sites réactifs pour une dégradation efficace du colorant [361].

IV.8.3 Traitement de l'air

Les courbes cinétiques de la photodégradation du butyraldéhyde montrent une diminution progressive de sa concentration sous irradiation UV, confirmant l'efficacité des photocatalyseurs testés. L'incorporation de MgO dans le TiO₂ améliore les performances photocatalytiques en réduisant la recombinaison des paires électron-trou, favorisant ainsi la génération d'espèces oxygénées réactives.

De plus, l'utilisation de la kaolinite comme support optimise l'adsorption du butyraldéhyde, augmentant la disponibilité du polluant pour sa dégradation.

Le composite TK10 présente la meilleure activité, avec un taux de dégradation 1,21 fois plus rapide que celui du TiO₂ commercial, démontrant l'effet synergique entre le dopage au MgO et la structure poreuse de la kaolinite [362].

L'effet de la concentration initiale en butyraldéhyde est également significatif : à 0,125 mg/L (Figure IV.5e), la dégradation est plus rapide qu'à 0,303 mg/L (Figure 5d), ce qui suggère une saturation des sites actifs à des concentrations plus élevées.

Au début de la réaction, l'adsorption joue un rôle crucial, suivie d'une phase de dégradation rapide durant laquelle le composite TK10 dépasse les autres catalyseurs [363]. Après 40 minutes, la dégradation atteint un palier, indiquant un équilibre entre la formation et la décomposition des produits intermédiaires.

Ces résultats confirment que la combinaison de TiO₂ avec MgO et kaolinite améliore considérablement l'efficacité photocatalytique, offrant ainsi une approche prometteuse pour la dégradation des polluants organiques.

IV.9. Étude d'adsorption

IV.9.1. Cinétique d'adsorption

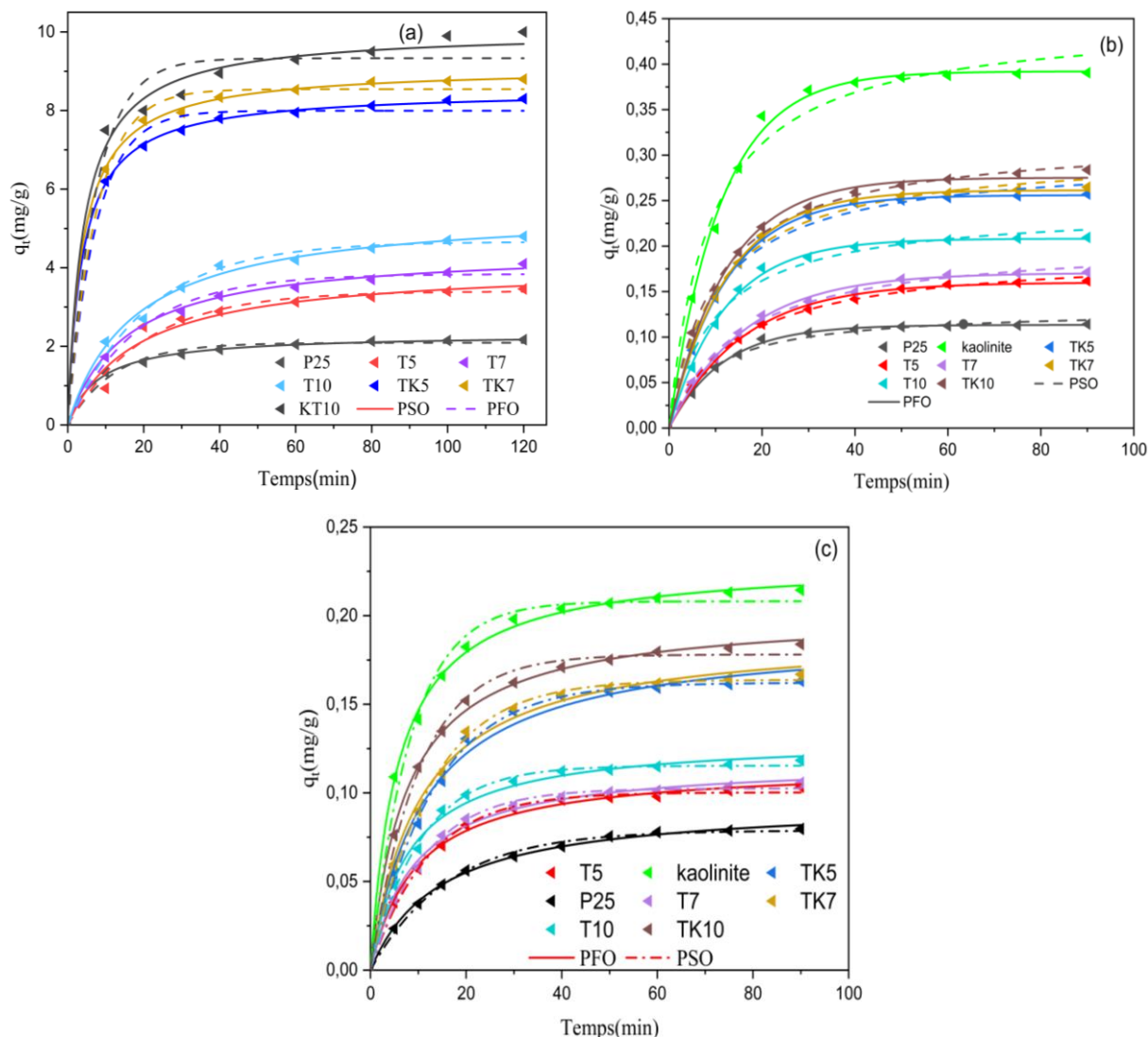


Figure IV 7. Cinétiques d'adsorption de : (a) violet de cristal ; (b) butyraldéhyde 0,303 mg/L ; (c) butyraldéhyde 0,125 mg/L

Tableau IV. 2. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du violet de cristal

	PSO model			PFO model		
	R2	qe (mg/g)	k2 (g/mg×min)	R2	qe (mg/g)	k1 (min-1)
T5	0.96	4.068	0.013	0.97	3.400	0.0497
T7	0.99	4.488	0.014	0.98	3.839	0.0534
T10	0.99	5.508	0.010	0.98	4.663	0.0481
TK5	0.98	8.524	0.030	0.99	7.995	0.1353
TK7	0.99	9.107	0.028	0.99	8.545	0.1336
TK10	0.99	10.028	0.024	0.96	9.330	0.136
P25	0.99	0.317	0.053	0.98	2.090	0.0812

Tableau IV. 3. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du butyraldéhyde (0,303 mg/L)

	PSO model			PFO model		
	R2	qe (mg/g)	k2 (g/mg×min)	R2	qe (mg/g)	k1 (min-1)
T5	0.99	0.193	0.357	0.99	0.16	0.0623
T7	0.99	0.206	0.329	0.98	0.17	0.0618
T10	0.98	0.242	0.418	0.99	0.208	0.0835
TK5	0.99	0.297	0.338	0.99	0.256	0.0823
TK7	0.99	0.308	0.325	0.99	0.261	0.0811
TK10	0.99	0.319	0.314	0.99	0.173	0.0111
P25	0.98	0.130	0.831	0.99	0.113	0.0875
Kaolinite	0.98	0.450	0.251	0.99	0.392	0.0894

Tableau IV. 4. Paramètres cinétiques pour l'adsorption du butyraldéhyde (0,125 mg/L)

	PSO model			PFO model		
	R2	qe (mg/g)	k2 (g/mg×min)	R2	qe (mg/g)	k1 (min-1)
T5	0.99	0.115	0.910	0.99	0.100	0.0845
T7	0.99	0.118	0.942	0.98	0.102	0.0880
T10	0.99	0.131	0.977	0.99	0.115	0.0972
TK5	0.98	0.190	0.467	0.99	0.162	0.0754
TK7	0.99	0.190	0.517	0.99	0.163	0.0806
TK10	0.99	0.201	0.656	0,99	0.178	0.0994
P25	0.99	0.095	0.726	0.99	0.078	0.0623
Kaolinite	0.99	0.230	0.754	0.99	0.208	0.118

Les modèles cinétiques sont essentiels pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Les plus couramment utilisés sont les modèles du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-second ordre (PSO) [364][365]

Le modèle du pseudo-premier ordre, proposé par Lagergren [366] Suppose que la vitesse d'occupation des sites d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites encore disponibles. Il s'exprime ainsi :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_n (q_e - q_t)^n \quad (3)$$

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

Où q_e et q_t représentent les quantités adsorbées (mg/g) à l'équilibre et à un instant donné t (en minutes), respectivement. La constante k_n (1/min) est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-nième ordre.

Sa forme non linéaire est donnée par :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (4)$$

La cinétique et la constante de vitesse de la photodégradation du violet de cristal ont été étudiées selon l'équation de Langmuir-Hinshelwood, qui suit un modèle cinétique du premier ordre sous forme non linéaire [367] :

$$r = -\frac{dC_t}{dt} = \frac{kKC_t}{1+KC_t} \quad (5)$$

Où k [mg/ (min L)] et K (L/mg) représentent respectivement les constantes de vitesse de photocatalyse et d'adsorption, et C_t est la concentration à l'instant t .

Lorsque :

C_t est élevé, alors KC_t en augmentation, donc la valeur de $1 + KC_t \approx KC_t$

C_t est faible, alors $KC_t \ll 1$ être un résultat, le dénominateur $1 + KC_t \approx 1$

En utilisant ces deux approximations et les faibles concentrations de colorant utilisées en photocatalyse, on obtient :

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_1 C_t \quad (6)$$

$$k_1 = k \times K \quad (7)$$

L'intégration de cette équation donne :

$$\ln C_t = -k_1 t + A \quad (8)$$

$$C_t = B e^{-k_1 t} \quad (9)$$

Lorsque $t = 0$ et $C_t = C_0 = B$, l'équation devient :

$$C_t = C_0 \times e^{-k_1 t} \quad (10)$$

Le modèle cinétique du pseudo-second ordre (PSO), proposé par Ho et al [368] , est dérivé de l'équation (3) en posant $n=2$:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (11)$$

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

En intégrant cette équation avec les conditions limites ($t = 0, q_t = 0$ et $t = t, q_t = q_e$), on obtient :

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (12)$$

Où q_e (mg/g) et q_t (mg/g) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min), et k_2 (g/mg·min) est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-second ordre.

La cinétique d'adsorption du violet de cristal (CV) à une concentration initiale de 20 mg/L a été étudiée pour une série de nanocomposites TiO₂-MgO et TiO₂-MgO/kaolinite contenant 5 %, 7 % et 10 % en poids de Mg dans TiO₂. La Figure 6a montre la variation de la capacité d'adsorption q_t en fonction du temps, ainsi que les courbes d'ajustement pour les modèles du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-second ordre (PSO).

Les résultats révèlent que l'ajout de kaolinite améliore significativement la capacité d'adsorption par rapport aux composites TiO₂-MgO. Cette amélioration est attribuée à la structure feuilletée et à la surface spécifique élevée de la kaolinite, qui offre des sites d'adsorption supplémentaires et favorise une meilleure interaction entre les molécules de colorant et la surface du composite [366]. Par ailleurs, l'augmentation de la teneur en MgO entraîne une augmentation progressive de la capacité d'adsorption, ce qui suggère que le MgO introduit davantage de sites actifs basiques susceptibles d'interagir efficacement avec le colorant cationique violet de cristal.

Parmi tous les composites testés, le TK10 a montré la meilleure performance d'adsorption, avec une capacité maximale d'environ 10 mg/g. Ces résultats démontrent que la combinaison synergique de TiO₂, MgO et kaolinite en particulier avec une teneur élevée en MgO constitue une stratégie prometteuse pour améliorer l'élimination de colorants organiques tels que le violet de cristal dans les milieux aqueux [369].

L'analyse des courbes d'adsorption du butyraldéhyde pour les deux concentrations (0,303 mg/L et 0,125 mg/L) (Figures IV.6b et IV.6c, Tableaux 3 et 4) révèle des comportements distincts selon le matériau utilisé et le modèle cinétique appliqué. Les résultats montrent que la kaolinite seule présente une capacité d'adsorption plus élevée, ce qui peut être attribué à sa structure poreuse et à sa surface spécifique élevée, favorisant les interactions avec le butyraldéhyde [370]. En revanche, les composites TiO₂-MgO-kaolinite affichent une adsorption initiale plus rapide, suivie d'un équilibre atteint à une capacité plus faible, ce qui suggère un compromis entre l'adsorption et une potentielle activité photocatalytique.

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

Pour évaluer plus en détail la cinétique d'adsorption du butyraldéhyde, les constantes de vitesse cinétique (k_1 et k_2), les capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) et les coefficients de corrélation (R^2) ont été déterminés. L'ajustement des données aux modèles du pseudo-premier ordre (PFO) et du pseudo-second ordre (PSO) a permis d'analyser le mécanisme d'adsorption. En revanche, le modèle PFO, qui suppose une adsorption contrôlée par la diffusion, ne s'ajuste pas aussi précisément aux données [247].

De plus, l'augmentation de la concentration initiale en butyraldéhyde entraîne une adsorption plus élevée, confirmant que la disponibilité des sites actifs joue un rôle clé dans le processus. Ces résultats soulignent l'importance de la composition des matériaux dans le mécanisme d'adsorption et son efficacité potentielle comme étape préalable à une dégradation photocatalytique efficace.

IV.9.2. Isothermes d'adsorption

Le comportement d'adsorption du violet de cristal (CV) sur le composite TK10 a été étudié afin de mieux comprendre les mécanismes régissant l'interaction entre le colorant et la surface de l'adsorbant en solution aqueuse. Les données expérimentales ont été ajustées aux deux modèles d'isothermes les plus couramment utilisés : Freundlich et Langmuir.

Le modèle de Freundlich, qui suppose une adsorption en multicouches sur des surfaces hétérogènes, est exprimé par [371]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (13)$$

Le modèle de Langmuir, qui suppose une adsorption en monocouche sur une surface homogène, est donné par [372]:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (14)$$

où :

q_e (mg/g) est la quantité de CV adsorbée à l'équilibre,

C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre,

K_F (mg/g) et n sont les constantes de Freundlich,

q_m (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption en monocouche,

K_L (L/mg) est la constante de Langmuir liée à l'énergie d'adsorption.

Tableau IV. 5. Isothermes d'adsorption du violet de cristal (CV) sur TK10 à température ambiante

Isotherme	Paramètres	Valeurs
Langmuir	qm (mg/ g)	64.77
	KL (L/ mg)	0.014
	R2	0.99
Freundlich	KF(mg/g)	1.895
	nF	0.673
	R2	0.96

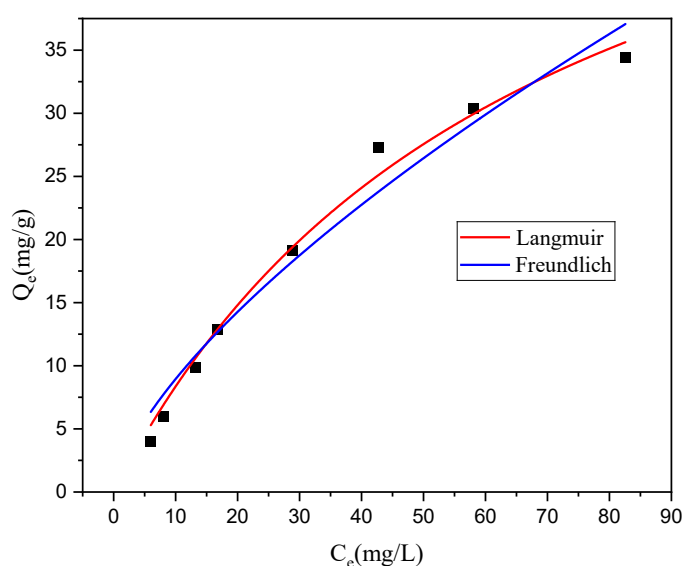


Figure IV. 8. Isothermes d'adsorption du violet de cristal avec TK10

Les courbes d'isothermes montrent que les deux modèles s'ajustent raisonnablement bien aux données expérimentales, bien que le modèle de Langmuir (courbe rouge) fournisse un meilleur ajustement, en particulier à de faibles concentrations. Cela suggère que le processus d'adsorption suit principalement un mécanisme en monocouche sur des sites homogènement répartis, ce qui correspond à la structure bien dispersée du TK10 [373].

Néanmoins, le modèle de Freundlich (courbe bleue) offre également une bonne corrélation, indiquant une certaine hétérogénéité de la surface de l'adsorbant, caractéristique des composites à base d'argile.

La capacité maximale d'adsorption obtenue à partir du modèle de Langmuir est d'environ 65 mg/g, comme illustré dans la Figure 7. Les constantes des isothermes pour les deux modèles sont présentées dans le Tableau 2.

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldéhyde, un composé volatil toxique

Les valeurs du coefficient de corrélation R² indiquent que le modèle de Langmuir (R²=0,99) représente mieux les données expérimentales que le modèle de Freundlich, ce qui renforce l'hypothèse d'une adsorption en monocouche [374].

Dans l'ensemble, ces résultats confirment que le TK10 possède une forte affinité pour le violet de cristal, et constitue un matériau efficace pour l'élimination des colorants dans les applications de traitement de l'eau [375].

IV.10 Conclusion

Cette étude présente un photocatalyseur composite TiO₂-MgO/halloysite hautement efficace, capable de dégrader les polluants organiques en solution aqueuse. Le composite optimisé contenant 10 % en poids de MgO (KT10) a montré une activité photocatalytique exceptionnelle, atteignant un taux de dégradation de 99,8 % du violet de cristal, surpassant largement le TiO₂ commercial (P25). Cette remarquable efficacité résulte de l'intégration synergique entre l'adsorption et la photocatalyse, qui joue un rôle clé dans l'amélioration de l'élimination des polluants.

Dans ce système, l'argile kaolinite agit comme un adsorbant à haute surface spécifique, facilitant la capture rapide et la concentration des polluants à proximité des sites actifs. Cette étape de pré-adsorption favorise un contact intime entre les polluants et la surface photocatalytique, permettant une dégradation plus rapide et plus complète sous lumière UV. Parallèlement, le dopage au MgO améliore la séparation des charges dans le TiO₂ en inhibant la recombinaison des paires électron-trou, amplifiant ainsi la réponse photocatalytique. Il en résulte un matériau à double fonction, combinant une forte capacité d'adsorption à une activité photocatalytique renforcée.

Les analyses cinétiques et des isothermes soutiennent ce mécanisme : le processus d'adsorption suit un modèle cinétique du pseudo-second ordre, indiquant une chimisorption, et s'accorde avec l'isotherme de Langmuir, cohérente avec une adsorption en monocouche sur une surface homogène. De plus, les études paramétriques ont montré que la performance photocatalytique dépend fortement de la concentration initiale du polluant et de la dose de catalyseur, soulignant l'importance de l'optimisation des conditions de procédé pour des applications pratiques.

Fait important, cette étude va au-delà de la dégradation des colorants en abordant également l'élimination des composés organiques volatils (COV) tels que le butyraldéhyde, renforçant ainsi le potentiel du matériau pour la purification de l'eau et de l'air.

Synthèse, caractérisation et activité photocatalytique pour la dégradation du colorant Crystal Violet et de Butyraldehyde, un composé volatil toxique

Grâce à son efficacité élevée, son faible coût et sa composition respectueuse de l'environnement, le composite TiO₂-MgO/kaolinite se distingue comme un candidat polyvalent et prometteur pour les technologies durables de traitement des eaux usées, où adsorption et photocatalyse agissent de manière concertée pour assurer une élimination supérieure des polluants.

Conclusion générale

Conclusion générale

Conclusion Générale

Les minéraux argileux, dans leurs formes naturelles ou modifiées, constituent une classe de matériaux abondants, stables et écologiques, présentant un potentiel remarquable pour l'élimination des contaminants organiques. Leur grande surface spécifique, leur porosité variable et la diversité de leurs groupes fonctionnels en font d'excellents adsorbants. Toutefois, l'ingénierie des argiles par des méthodes de modification physique, chimique ou nanotechnologique permet d'améliorer significativement leurs performances, notamment en augmentant le nombre de sites actifs et en favorisant une adsorption plus sélective et plus efficace.

Dans ce contexte, cette thèse s'est concentrée sur le développement de nanocomposites argile/TiO₂, en particulier ceux basés sur la kaolinite et l'halloysite, deux argiles naturelles complémentaires. Leur structure lamellaire ou tubulaire offre une plateforme idéale pour l'ancrage de nanoparticules de TiO₂, limitant leur agglomération et assurant une meilleure stabilité du photocatalyseur. Les résultats montrent que l'intégration du TiO₂ à la surface de ces argiles renforce à la fois l'adsorption initiale des polluants et leur dégradation photocatalytique, soulignant la synergie adsorption–photocatalyse comme mécanisme clé.

L'ensemble des études réalisées a permis d'optimiser les conditions de préparation des composites, notamment grâce au broyage prolongé, à la calcination contrôlée et au dopage aux oxydes métalliques. Le cas particulier du composite TiO₂-MgO/kaolinite montre que l'ajout de MgO améliore la séparation des charges électroniques, réduisant la recombinaison électron-trou et augmentant fortement l'efficacité photocatalytique. Le composite optimisé contenant 10 % de MgO atteint un taux de dégradation du cristal violet supérieur à celui du TiO₂ commercial (P25), confirmant l'intérêt des matériaux hétérostructurés pour les applications environnementales.

L'analyse cinétique a montré que l'adsorption suit majoritairement le modèle du pseudo-second ordre, indiquant un mécanisme dominé par la chimisorption, tandis que l'isotherme de Langmuir confirme une adsorption de type monocouche sur une surface homogène. Par ailleurs, les performances photocatalytiques se sont révélées fortement dépendantes de la concentration initiale du polluant, de la dose de catalyseur et de l'architecture du composite. Outre la dégradation des colorants, les matériaux développés ont démontré leur capacité à éliminer des composés organiques volatils, élargissant leur champ d'application à la purification de l'air.

Conclusion générale

Dans l'ensemble, cette thèse montre que les nanocomposites TiO₂-basés sur les argiles constituent des matériaux robustes, efficaces et économiquement viables pour le traitement durable des eaux et de l'air. Leur double fonctionnement, combinant adsorption rapide et photocatalyse avancée, ainsi que leur stabilité et leur faible coût, les positionnent parmi les candidats les plus prometteurs pour les technologies environnementales émergentes. Toutefois, des investigations futures restent nécessaires pour approfondir la compréhension des mécanismes photochimiques, optimiser la régénération des matériaux et étendre leur utilisation à des polluants plus complexes présents dans les effluents industriels réels.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographies

- [1] Z. Cao, Q. Wang, H. Cheng, Recent advances in kaolinite-based material for photocatalysts, *Chinese Chemical Letters* 32 (2021) 2617–2628. <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2021.01.009>.
- [2] K. Kočí, V. Matějka, P. Kovář, Z. Lacný, L. Obalová, Comparison of the pure TiO₂ and kaolinite/TiO₂ composite as catalyst for CO₂ photocatalytic reduction, *Catal Today* 161 (2011) 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.08.026>.
- [3] G.N. Shao, M. Engole, S.M. Imran, S.J. Jeon, H.T. Kim, Sol-gel synthesis of photoactive kaolinite-titania: Effect of the preparation method and their photocatalytic properties, *Appl Surf Sci* 331 (2015) 98–107. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.12.199>.
- [4] H. Bel Hadjltaief, M.E. Galvez, M. Ben Zina, P. Da Costa, TiO₂/clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic/photochemical oxidation of anionic reactive blue 19, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 1454–1462. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.006>.
- [5] C. Chuaicham, J. Trakulmututa, K. Shu, S. Shenoy, A. Srikaow, L. Zhang, S. Mohan, K. Sekar, K. Sasaki, Recent Clay-Based Photocatalysts for Wastewater Treatment, *Separations* 10 (2023) 77. <https://doi.org/10.3390/separations10020077>.
- [6] J.A. Alexander, M.A. Ahmad Zaini, A. Surajudeen, E.N.U. Aliyu, A.U. Omeiza, Surface modification of low-cost bentonite adsorbents: A review, *Particulate Science and Technology* 37 (2019) 534–545. <https://doi.org/10.1080/02726351.2018.1438548>.
- [7] A.A. Adeyemo, I.O. Adeoye, O.S. Bello, Adsorption of dyes using different types of clay: a review, *Appl Water Sci* 7 (2017) 543–568. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0322-y>.
- [8] A.M.R. Chowdhury, M. Jakariya, Testing of Water for Arsenic in Bangladesh, *Science* (1979) 284 (1999) 1621–1621. <https://doi.org/10.1126/science.284.5420.1621e>.
- [9] F. Bergaya, G. Lagaly, Chapter 1 General Introduction: Clays, Clay Minerals, and Clay Science, *Dev Clay Sci* 1 (2006) 1–18. [https://doi.org/10.1016/S1572-4352\(05\)01001-9](https://doi.org/10.1016/S1572-4352(05)01001-9).
- [10] M. Rautureau, C. de S.F. Gomes, N. Liewig, M. Katouzian-Safadi, *Clays and health: Properties and therapeutic uses*, Springer 217 (2017) 1–217. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-42884-0>.
- [11] N. Ural, The significance of scanning electron microscopy (SEM) analysis on the microstructure of improved clay: An overview, *Open Geosciences* 13 (2021) 197–218. <https://doi.org/10.1515/geo-2020-0145>.
- [12] L.L. Tornabene, G.R. Osinski, A.S. McEwen, J.J. Wray, M.A. Craig, H.M. Sapers, P.R. Christensen, An impact origin for hydrated silicates on Mars: A synthesis, *J Geophys Res Planets* 118 (2013) 994–1012. <https://doi.org/10.1002/jgre.20082>.
- [13] H.H. Murray, Overview-clay mineral applications, *Appl Clay Sci* 5 (1991) 379–395.
- [14] L. Caner, L.C. Phyllosilicates, *Phyllosilicates des sols: De l'identification a la quantification*, Université de Poitiers, 2011.
- [15] J.L. Bishop, M.D. Lane, M.D. Dyar, A.J. Brown, Reflectance and emission spectroscopy study of four groups of phyllosilicates: smectites, kaolinite-serpentines, chlorites and micas, *Clay Miner* 43 (2008) 35–54. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.1.03>.

Références bibliographiques

- [16] H.A. Al-Abadleh, V.H. Grassian, Oxide surfaces as environmental interfaces, *Surf Sci Rep* 52 (2003) 63–161. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2003.09.001>.
- [17] J. Ramaswamy, S.O. Prasher, R.M. Patel, Sorption and desorption of salinomycin sodium in clay, loamy sand, and sandy soils, *Environ Monit Assess* 184 (2012) 5363–5369. <https://doi.org/10.1007/s10661-011-2345-7>.
- [18] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 6088–6107. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.029>.
- [19] L. Dzene, J. Brendle, L. Limousy, P. Dutournie, C. Martin, N. Michau, Synthesis of iron-rich tri-octahedral clay minerals: A review, *Appl Clay Sci* 166 (2018) 276–287. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.030>.
- [20] R.L. Anderson, I. Ratcliffe, H.C. Greenwell, P.A. Williams, S. Cliffe, P. V. Coveney, Clay swelling - A challenge in the oilfield, *Earth Sci Rev* 98 (2010) 201–216. <https://doi.org/10.1016/j.earscirev.2009.11.003>.
- [21] H. Han, M.K. Rafiq, T. Zhou, R. Xu, O. Mašek, X. Li, A critical review of clay-based composites with enhanced adsorption performance for metal and organic pollutants, *J Hazard Mater* 369 (2019) 780–796. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.02.003>.
- [22] S. Gu, X. Kang, L. Wang, E. Lichtfouse, C. Wang, Clay mineral adsorbents for heavy metal removal from wastewater: a review, *Environ Chem Lett* 17 (2019) 629–654. <https://doi.org/10.1007/s10311-018-0813-9>.
- [23] H.G. Şahin, Ö. Biricik, A. Mardani-Aghabaglou, Polycarboxylate-based water reducing admixture – clay compatibility; literature review, *Journal of Polymer Research* 29 (2022) 33. <https://doi.org/10.1007/s10965-021-02884-5>.
- [24] M.K. Duffy, K.L. Scott, J.D. Shaw, B.J. Tepper, K. Aquino, A Social context model of envy and social undermining, *Academy of Management Journal* 55 (2012) 643–666. <https://doi.org/10.5465/amj.2009.0804>.
- [25] H. Wang, W. Zhao, S. Wang, C. Wang, Q. Du, Y. Yan, X. Yang, S. Lv, H. Hu, Y. Jin, L. Kong, P. Wang, Y. Chi, X. Yang, Maltitol-Derived Sacrificial Agent for Enhancing the Compatibility between PCE and Cement Paste, *Materials* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/ma16247515>.
- [26] P.C. de Assis Neto, L.P.B. Sales, P.K.S. Oliveira, I.C. da Silva, I.M. da S. Barros, A.F. da Nóbrega, A.M.P. Carneiro, Expanded Vermiculite: A Short Review about Its Production, Characteristics, and Effects on the Properties of Lightweight Mortars, *Bâtiments* 13 (2023) 823. <https://doi.org/10.3390/buildings13030823>.
- [27] M. Valkov, G. Simha, Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use, in: *Clay Minerals in Nature - Their Characterization, Modification and Application*, BoD—Books on Demand, 2012. <https://doi.org/10.5772/51237>.
- [28] M. Valkov, G. Simha, Vermiculite: Structural Properties and Examples of the Use, *InTech*, 2012. <https://doi.org/10.5772/51237>.
- [29] J. Orcel, S. CAILLERE, S. HENIN, Nouvel essai de classification des chlorites, 24 (1950) 329–340.

Références bibliographiques

- [30] T. Al Ani, O. Sarapää, Clay and clay mineralogy, Physical-chemical properties and industrial uses, 2008.
- [31] G. SPOSITO, R. PROST, Structure of Water Adsorbed on Smectites, *Chem Rev* 82 (1982).
- [32] A.J. Schwanke, S.B.C. Pergher, Porous heterostructured clays - Recent advances and challenges - Revisão, *Ceramica* 59 (2013) 576–587. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132013000400014>.
- [33] A. JORDAN, F. ENOT-CATIO, La technologie des produits céramiques réfractaire, MASSAN, paris, 1966.
- [34] H.B. D. Merabet, Caractérisation minéralogique et chimique du kaolin de Tamazert (Algérie), *Annales de Chimie Science Des Matériaux* 28 (2003) 61–83. [https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(03\)00107-7](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(03)00107-7).
- [35] F. Chargui, M. Hamidouche, H. Belhouchet, Y. Jorand, R. Doufnoune, G. Fantozzi, Mullite fabrication from natural kaolin and aluminium slag, *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* 57 (2018) 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2018.01.001>.
- [36] M.S. Prasad, K.J. Reid, H.H. Murray, Kaolin: processing, properties and applications, *Appl Clay Sci* 6 (1991) 87–119. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90001-p](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90001-p).
- [37] C. Chen, G. Lan, W. Tuan, Microstructural evolution of mullite during the sintering of kaolin powder compacts, *Ceram Int* 26 (2000) 715–720.
- [38] K. Barani, M. Kalantari, Recovery of kaolinite from tailings of Zonouz kaolin-washing plant by flotation-flocculation method, *Journal of Materials Research and Technology* 7 (2018) 142–148. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.010>.
- [39] H.H. Murray, Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Appl Clay Sci* 17 (2000) 207–221. [https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(00\)00016-8](https://doi.org/10.1016/S0169-1317(00)00016-8).
- [40] N. Cousin, Argile: Un concentré de bienfaits pour votre santé, votre beauté et votre maison, Eyrolles, Paris, 2013.
- [41] B. Sonuparlak, M. Sarikaya, A. Aksay, Spinel Phase Formation During the 980°C Exothermic Reaction in the Kaolinite-to-Mullite Reaction Series, *Journal of the American Ceramic Society* 70 (1987) 837–842.
- [42] R. Vijayaragavan, S. Mullainathan, P. Ambalavanan, S. Nithiyantham, Physico-mechanical investigations on mineralogical clay-based ceramic bodies with rock residue, *Journal of King Saud University - Engineering Sciences* 30 (2018) 188–194. <https://doi.org/10.1016/j.jksues.2016.02.001>.
- [43] A. Chakravorty, D. Ghosh, Kaolinite–Mullite Reaction Series: The Development and Significance of a Binary Aluminosilicate Phase, *Journal of the American Ceramic Society* 74 (1991) 1401–1406.
- [44] B.Y. J E Comeporo R B Fischer, W.F. Bradley, Mullitization of kaolinite, *Journal of the American Ceramic Society* 31 (1948) 254–259. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1948.tb14310.x>.
- [45] W.F. Bradley, R.E. Grim, High temperature thermal effects of clay and related materials, *American Mineralogist* 36 (1951) 182–201.

Références bibliographiques

- [46] K. Okada, N. Otsuka, J. Osaka, Characterization of Spinel Phase Formed in the Kaolin-Mullite Thermal Sequence, *Jornal of the American Ceramic Society* 69 (1986) 251–253.
- [47] R. Orenstein, D. Gereen, Thermal Shock Behavior of Open-Cell Ceramic Foams, *Jornal of the American Ceramic Society* 75 (1992) 1899–1905.
- [48] G.W. Brindley, M. Nakahira, The Kaolinite-Mullite Reaction Series: I, A Survey of Outstanding Problems, *Journal of the American Ceramic Society* 42 (1959) 311–314. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1959.tb14314.x>.
- [49] G. Brindley, J.H. Sharp, J. Patterson, B. Narahari, Kinetics and Mechanism of Dehydroxylation Processes, I. Temperature and Vapor Pressure Dependence of Dehydroxylation of Kaolinite, *American Mineralogist* 52 (1967) 201–211.
- [50] J. Rocha, J. Klinowski, ^{29}Si and ^{27}Al magic-angle-spinning NMR studies of the thermal transformation of kaolinite, *Phys Chem Miner* 17 (1990) 179–186.
- [51] A. Deepak, C. Alan, F.H. Russell, The transformation of kaolin to low-silica X zeolite, *Zeolites* 19 (1997) 359–365.
- [52] J. Pera, Metakaolin and calcined clays, *Cem Concr Compos* (2001).
- [53] D.L. Perry, *Handbook of inorganic compounds*, Taylor & Francis, 2011.
- [54] A.A. Abdulabbas, A.A. Al-Saeedi, Clay basics and their physical and chemical properties: Review Paper, *Applied Sciences* 10 (2022) 13–18.
- [55] X. Zhu, C. Yan, J. Chen, Application of urea-intercalated kaolinite for paper coating, *Appl Clay Sci* 55 (2012) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.001>.
- [56] Elizabeth. Geller, *McGraw-Hill dictionary of geology and mineralogy*, McGraw-Hill, 2003.
- [57] O. Rivera, O. Pavez, J.L. Kao, A. Nazer, Metallurgical characterization of kaolin from Atacama, Chile, *Revista Escola de Minas* 69 (2016) 473–478. <https://doi.org/10.1590/0370-44672016690005>.
- [58] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals — a review, *Clay Miner* 40 (2005) 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- [59] E. Joussein, S. Petit, J. Churchman, B. Theng, D. Righi, B. Delvaux, Halloysite clay minerals — a review, *Clay Miner* 40 (2005) 383–426. <https://doi.org/10.1180/0009855054040180>.
- [60] S. Barakan, V. Aghazadeh, The advantages of clay mineral modification methods for enhancing adsorption efficiency in wastewater treatment: a review, *Environmental Science and Pollution Research* 28 (2021) 2572–2599. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-10985-9>.
- [61] G. Crini, Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review, *Bioresour Technol* 97 (2006) 1061–1085. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2005.05.001>.
- [62] J.G. Ekerdt, Y.-M. Sun, A. Szabo, G.J. Szulczewski, J.M. White, Role of Surface Chemistry in Semiconductor Thin Film Processing, *96* (1996) 1499–1518. <https://doi.org/10.1021/cr950236z>.
- [63] K. Ellmer, A. Bikowski, Intrinsic and extrinsic doping of ZnO and ZnO alloys, *J Phys D Appl Phys* 49 (2016) 413002. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/41/413002>.

Références bibliographiques

- [64] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I.D. Perez, W. Maret, N. Tao, E. Forzani, Total iron measurement in human serum with a smartphone, *Journal of Translational Engineering in Health and Medicine* 8 (2019) 1–9. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [65] E. Pastor, M. Sachs, S. Selim, J.R. Durrant, A.A. Bakulin, A. Walsh, Electronic Defects in Metal Oxide Photocatalysts, *Nat Rev Mater* 7 (2022) 503–521. <https://doi.org/10.1038/s41578-022-00433-0>.
- [66] A. Getsoian, Z. Zhai, A.T. Bell, Band-gap energy as a descriptor of catalytic activity for propene oxidation over mixed metal oxide catalysts, *J Am Chem Soc* 136 (2014) 13684–13697. <https://doi.org/10.1021/ja5051555>.
- [67] H. Hasegawa, H. Ohno, Unified disorder induced gap state model for insulator–semiconductor and metal–semiconductor interfaces, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics Processing and Phenomena* 4 (1986) 1130–1138. <https://doi.org/10.1116/1.583556>.
- [68] Y. Qu, X. Duan, Progress, challenge and perspective of heterogeneous photocatalysts, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 2568–2580. <https://doi.org/10.1039/c2cs35355e>.
- [69] G. Akgul, F.A. Akgul, K. Attenkofer, M. Winterer, Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis, *J Alloys Compd* 554 (2013) 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.158>.
- [70] M.H. Sosa Lissarrague, S. Alshehri, A. Alsalhi, V.L. Lassalle, I. López Corral, Heavy Metal Removal from Aqueous Effluents by TiO₂ and ZnO Nanomaterials, *Adsorption Science and Technology* 2023 (2023) 2728305. <https://doi.org/10.1155/2023/2728305>.
- [71] Z. Guo, Z. Xiao, H. Chen, X. Zhou, P. Wang, J. Luo, Y. Gao, H. Shang, Review of Cathodic Protection Technology for Steel Rebars in Concrete Structures in Marine Environments, *Applied Sciences (Switzerland)* 14 (2024) 9062. <https://doi.org/10.3390/app14199062>.
- [72] C.B. Ong, L.Y. Ng, A.W. Mohammad, A review of ZnO nanoparticles as solar photocatalysts: Synthesis, mechanisms and applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 81 (2018) 536–551. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.08.020>.
- [73] Re-evaluation of titanium dioxide (E 171) as a food additive, *EFSA Journal* 14 (2016) e04545. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2016.4545>.
- [74] M. Gackowski, T. Osmałek, A. Froelich, F. Otto, R. Schneider, J. Lulek, Phototoxic or Photoprotective?—Advances and Limitations of Titanium (IV) Oxide in Dermal Formulations—A Review, *Int J Mol Sci* 24 (2023) 8159. <https://doi.org/10.3390/ijms24098159>.
- [75] W. Rahmalia, I.H. Silalahi, T. Usman, J.F. Fabre, Z. Mouloungui, G. Zisis, Stability, reusability, and equivalent circuit of TiO₂/treated metakaolinite-based dye-sensitized solar cell: effect of illumination intensity on Voc and I_{sc} values, *Mater Renew Sustain Energy* 10 (2021) 10. <https://doi.org/10.1007/s40243-021-00195-9>.
- [76] A.M. Amanulla, R. Sundaram, Green synthesis of TiO₂ nanoparticles using orange peel extract for antibacterial, cytotoxicity and humidity sensor applications, *Mater Today Proc* 8 (2019) 323–331. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.02.118>.

Références bibliographiques

- [77] Z. Fei Yin, L. Wu, H. Gui Yang, Y. Hua Su, Recent progress in biomedical applications of titanium dioxide, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 4844–4858. <https://doi.org/10.1039/c3cp43938k>.
- [78] L.T. Kubota, L. Gorton, A. Roddick-Lanzilotta, A.J. Mcquillan, Electrochemical behaviour of FAD and FMN immobilised on TiO₂ modified carbon fibres supported by ATR-IR spectroscopy of FMN on TiO₂, *Bioelectrochemistry and Bioenergetics* 47 (1998) 39–46. [https://doi.org/10.1016/S0302-4598\(98\)00182-2](https://doi.org/10.1016/S0302-4598(98)00182-2).
- [79] T. Hanawa, Evaluation techniques of metallic biomaterials in vitro, *Sci Technol Adv Mater* 3 (2002) 289–295. [https://doi.org/10.1016/S1468-6996\(02\)00028-1](https://doi.org/10.1016/S1468-6996(02)00028-1).
- [80] K. Shankar, J.I. Basham, N.K. Allam, O.K. Varghese, G.K. Mor, X. Feng, M. Paulose, J.A. Seabold, K.S. Choi, C.A. Grimes, Recent advances In the use of TiO₂ nanotube and nanowire arrays for oxidative photoelectrochemistry, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 6327–6359. <https://doi.org/10.1021/jp809385x>.
- [81] Y. Zhou, G. Chen, Y. Yu, Y. Feng, Y. Zheng, F. He, Z. Han, An efficient method to enhance the stability of sulphide semiconductor photocatalysts: A case study of N-doped ZnS, *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015) 1870–1876. <https://doi.org/10.1039/c4cp03736g>.
- [82] D. Bouras, M. Fella, A. Mecif, R. Barillé, A. Obroso, M. Rasheed, High photocatalytic capacity of porous ceramic-based powder doped with MgO, *Journal of the Korean Ceramic Society* 60 (2023) 155–168. <https://doi.org/10.1007/s43207-022-00254-5>.
- [83] M. Mishra, D.M. Chun, α -Fe₂O₃ as a photocatalytic material: A review, *Appl Catal A Gen* 498 (2015) 126–141. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.023>.
- [84] G. Akgul, F.A. Akgul, K. Attenkofer, M. Winterer, Structural properties of zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles prepared by chemical vapor synthesis, *J Alloys Compd* 554 (2013) 177–181. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.11.158>.
- [85] R. Sanjinés, H. Tang, H. Berger, F. Gozzo, G. Margaritondo, F. Lévy, Electronic structure of anatase TiO₂ oxide, *J Appl Phys* 75 (1994) 2945–2951. <https://doi.org/10.1063/1.356190>.
- [86] A. Kusior, P. Jeleń, M. Sitarz, K. Świerczek, M. Radecka, 3D Flower-like TiO₂ Nanostructures: Anatase-To-Rutile Phase Transformation and Photoelectrochemical Application, *Catalysts* 13 (2023) 671. <https://doi.org/10.3390/catal13040671>.
- [87] C.L. Pang, R. Lindsay, G. Thornton, Structure of clean and adsorbate-covered single-crystal rutile TiO₂ surfaces, *Chem Rev* 113 (2013) 3887–3948. <https://doi.org/10.1021/cr300409r>.
- [88] A. Di Paola, M. Bellardita, L. Palmisano, Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst, *Catalysts* 3 (2013) 36–73. <https://doi.org/10.3390/catal3010036>.
- [89] S. Wang, Z. Ding, X. Chang, J. Xu, D.H. Wang, Modified nano-tio₂ based composites for environmental photocatalytic applications, *Catalysts* 10 (2020) 1–38. <https://doi.org/10.3390/catal10070759>.
- [90] R. Verma, S.K. Samdarshi, Correlating oxygen vacancies and phase ratio/interface with efficient photocatalytic activity in mixed phase TiO₂, *J Alloys Compd* 629 (2015) 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.12.218>.

Références bibliographiques

- [91] D.R. Eddy, M.D. Permana, L.K. Sakti, G.A.N. Sheha, G.A.N. Solihudin, S. Hidayat, T. Takei, N. Kumada, I. Rahayu, Heterophase Polymorph of TiO₂ (Anatase, Rutile, Brookite, TiO₂ (B)) for Efficient Photocatalyst: Fabrication and Activity, *Nanomaterials* 13 (2023) 704. <https://doi.org/10.3390/nano13040704>.
- [92] S. Lettieri, M. Pavone, A. Fioravanti, L.S. Amato, P. Maddalena, Charge carrier processes and optical properties in TiO₂ and TiO₂-based heterojunction photocatalysts: A review, *Materials* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14071645>.
- [93] L. Kavan, M. Gra, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, Electrochemical and Photoelectrochemical Investigation of Single-Crystal Anatase, *J Am Chem Soc* 118 (1996) 6716–6723. <https://doi.org/10.1021/ja954172l>.
- [94] R. Muhamad Iqbal, I. Susanti, R. Abdul Rachman, T. Agusta Pradana, E. Prasetya Toepak, Synthesis, Characterization, and Photocatalytic Activity of N-Doped TiO₂/Zeolite-NaY for Methylene Blue Removal, *The Journal of Pure and Applied Chemistry Research* 10 (2021) 132–139. <https://doi.org/10.21776/ub.jpacr.2021.010.02.572>.
- [95] A. Fahmi, C. Minot, A theoretical investigation of water adsorption on titanium dioxide surfaces, *Surf Sci* 304 (1994) 343–359. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)91345-5](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)91345-5).
- [96] Á. Kukovecz, K. Kordás, J. Kiss, Z. Kónya, Atomic scale characterization and surface chemistry of metal modified titanate nanotubes and nanowires, *Surf Sci Rep* 71 (2016) 473–546. <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2016.06.001>.
- [97] U. Diebold, The surface science of titanium dioxide, *Surf Sci Rep* 48 (2003) 52–229. [https://doi.org/10.1016/S0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0167-5729(02)00100-0).
- [98] A. Rimola, D. Costa, M. Sodupe, J.F. Lambert, P. Ugliengo, Silica surface features and their role in the adsorption of biomolecules: Computational modeling and experiments, *Chem Rev* 113 (2013) 4216–4313. <https://doi.org/10.1021/cr3003054>.
- [99] Y. Dong, Z. Bai, R. Liu, T. Zhu, Decomposition of indoor ammonia with TiO₂-loaded cotton woven fabrics prepared by different textile finishing methods, *Atmos Environ* 41 (2007) 3182–3192. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.056>.
- [100] Z. Zhao, N. Wang, H. Zhang, R. Shang, J. Xing, D. Zhang, J. Li, Fabrication of ZSM-5 zeolite supported TiO₂-NiO heterojunction photocatalyst and research on its photocatalytic performance, *J Solid State Chem* 309 (2022) 122895. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.122895>.
- [101] R.N. Wijesena, N.D. Tissera, R. Perera, K.M. Nalin De Silva, G.A.J. Amaratunga, Slightly carbomethylated cotton supported TiO₂ nanoparticles as self-cleaning fabrics, *J Mol Catal A Chem* 398 (2015) 107–114. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.11.012>.
- [102] X. Zhang, F. Zhang, K.Y. Chan, Synthesis of titania-silica mixed oxide mesoporous materials, characterization and photocatalytic properties, *Appl Catal A Gen* 284 (2005) 193–198. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.01.037>.
- [103] B. Erjavec, P. Hudoklin, K. Perc, T. Tišler, M.S. Dolenc, A. Pintar, Glass fiber-supported TiO₂ photocatalyst: Efficient mineralization and removal of toxicity/estrogenicity of bisphenol A and its analogs, *Appl Catal B* 183 (2016) 149–158. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.10.033>.

Références bibliographiques

- [104] S. Leong, A. Razmjou, K. Wang, K. Hapgood, X. Zhang, H. Wang, TiO₂ based photocatalytic membranes: A review, *J Memb Sci* 472 (2014) 167–184. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2014.08.016>.
- [105] V.G. Milt, S. Ivanova, O. Sanz, M.I. Domínguez, A. Corrales, J.A. Odriozola, M.A. Centeno, Au/TiO₂ supported on ferritic stainless steel monoliths as CO oxidation catalysts, *Appl Surf Sci* 270 (2013) 169–177. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.12.159>.
- [106] R.M. Camara, R.M. Portela, F. Gutiérrez-Martín, B. Sánchez, Evaluation of several commercial polymers as support for TiO₂ in photocatalytic applications, *Global NEST Journal* 16 (2014) 525–535. <https://doi.org/10261/163222>.
- [107] M. Zahid, E.L. Papadopoulou, G. Suarato, V.D. Binas, G. Kiriakidis, I. Gounaki, O. Moira, D. Venieri, I.S. Bayer, A. Athanassiou, Fabrication of visible light-induced antibacterial and self-cleaning cotton fabrics using manganese doped TiO₂ nanoparticles, *ACS Appl Bio Mater* 1 (2018) 1154–1164. <https://doi.org/10.1021/acsabm.8b00357>.
- [108] C. Sciancalepore, F. Bondioli, Durability of SiO₂-TiO₂ photocatalytic coatings on ceramic tiles, *Int J Appl Ceram Technol* 12 (2015) 679–684. <https://doi.org/10.1111/ijac.12240>.
- [109] M.A. Alvarez-Amparán, V. Martínez-Cornejo, L. Cedeño-Caero, K.A. Hernandez-Hernandez, R.D. Cadena-Nava, G. Alonso-Núñez, S.F. Moyado, Characterization and photocatalytic activity of TiO₂ nanoparticles on cotton fabrics, for antibacterial masks, *Applied Nanoscience (Switzerland)* 12 (2022) 4019–4032. <https://doi.org/10.1007/s13204-022-02634-z>.
- [110] A. Fernández, G. Lassaletta, V.M. Jimknez, A. Justo, A.R. González-Elipé, J.-M. Herrmann, H. Tahiri, Y. Ait-Ichou', Preparation and characterization of TiO₂ photocatalysts supported on various rigid supports (glass, quartz and stainless steel). Comparative studies of photocatalytic activity in water purification, *Appl Catal B* 7 (1995) 49–63. [https://doi.org/10.1016/0926-3373\(95\)00026-7](https://doi.org/10.1016/0926-3373(95)00026-7).
- [111] H. Choi, E. Stathatos, D.D. Dionysiou, Sol-gel preparation of mesoporous photocatalytic TiO₂ films and TiO₂/Al₂O₃ composite membranes for environmental applications, *Appl Catal B* 63 (2006) 60–67. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.012>.
- [112] C. Belver, J. Bedia, M.A. Álvarez-Montero, J.J. Rodríguez, Solar photocatalytic purification of water with Ce-doped TiO₂/clay heterostructures, *Catal Today* 266 (2016) 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.09.025>.
- [113] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, S. Basu, Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays, *J Alloys Compd* 694 (2017) 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.036>.
- [114] D. Kibanova, M. Trejo, H. Destailats, J. Cervini-Silva, Synthesis of hectorite-TiO₂ and kaolinite-TiO₂ nanocomposites with photocatalytic activity for the degradation of model air pollutants, *Appl Clay Sci* 42 (2009) 563–568. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2008.03.009>.
- [115] S. Miao, Z. Liu, B. Han, J. Zhang, X. Yu, J. Du, Z. Sun, Synthesis and characterization of TiO₂-montmorillonite nanocomposites and their application for removal of methylene blue, *J Mater Chem* 16 (2006) 579–584. <https://doi.org/10.1039/b511426h>.

Références bibliographiques

- [116] C. Ji, X. Wei, H. Wang, L. Chao, J. Li, X. Qi, A kaolinite-based design of kaolin/TiO₂-PAM composite flocculant and the application of the oil sand tailings flocculant, *J Dispers Sci Technol* 42 (2021) 569–580. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1705479>.
- [117] D. Yang, J. Chen, X. Hong, J. Cui, L. Li, One-Pot Synthesis of TiO₂/Hectorite Composite and Its Photocatalytic Degradation of Methylene Blue, *Catalysts* 12 (2022) 121. <https://doi.org/10.3390/catal12030297>.
- [118] G. Italiya, M.H. Ahmed, S. Subramanian, Titanium oxide bonded Zeolite and Bentonite composites for adsorptive removal of phosphate, *Environ Nanotechnol Monit Manag* 17 (2022) 100649. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100649>.
- [119] J. Schneider, M. Matsuoka, M. Takeuchi, J. Zhang, Y. Horiuchi, M. Anpo, D.W. Bahnemann, Understanding TiO₂ photocatalysis: Mechanisms and materials, *Chem Rev* 114 (2014) 9919–9986. <https://doi.org/10.1021/cr5001892>.
- [120] N. Nohong, J.T.L. Baratau, D. Wibowo, F. Mustapa, A. Zulfan, M. Maulidiyah, M. Nurdin, Thermal activation and loading of Clay/TiO₂/CTAB composite: physicochemical characterization and adsorption-photodegradation of methyl orange, *Advances in Environmental Technology* 11 (2025) 193–206. <https://doi.org/10.22104/aet.2025.6993.1920>.
- [121] F. Tisa, A.A. Abdul Raman, W.M.A. Wan Daud, Applicability of fluidized bed reactor in recalcitrant compound degradation through advanced oxidation processes: A review, *J Environ Manage* 146 (2014) 260–275. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2014.07.032>.
- [122] C.C. Winterbourn, A.J. Kettle, Radical-radical reactions of superoxide: A potential route to toxicity, *Biochem Biophys Res Commun* 305 (2003) 729–736. [https://doi.org/10.1016/S0006-291X\(03\)00810-6](https://doi.org/10.1016/S0006-291X(03)00810-6).
- [123] P. Oulego, S. Collado, A. Laca, M. Díaz, Tertiary treatment of biologically pre-treated landfill leachates by non-catalytic wet oxidation, *Chemical Engineering Journal* 273 (2015) 647–655. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.03.089>.
- [124] J. Wang, S. Wang, Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants, *Chemical Engineering Journal* 334 (2018) 1502–1517. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.059>.
- [125] J. Wang, J. Kim, J. Li, C. Krall, V.K. Sharma, D.C. Ashley, C.-H. Huang, Rapid and Highly Selective Fe(IV) Generation by Fe(II)-Peroxyacid Advanced Oxidation Processes: Mechanistic Investigation via Kinetics and Density Functional Theory, *Environ Sci Technol* 58 (2024) 17157–17167. <https://doi.org/10.1021/acs.est.4c05234>.
- [126] A. Asghar, A.A.A. Raman, W.M.A.W. Daud, Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: A review, *J Clean Prod* 87 (2015) 826–838. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2014.09.010>.
- [127] M. Panizza, Application of boron-doped diamond electrodes for wastewater treatment, *J. Environ. Eng. Manag* 18 (2008) 139–153.
- [128] C. Ferradini, J.P. Jay-Gerin, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses: Historique et actualité, *Can J Chem* 77 (1999) 1542–1575. <https://doi.org/10.1139/v99-162>.

Références bibliographiques

- [129] N.A.H. Fetyan, T.M. Salem Attia, Water purification using ultrasound waves: application and challenges, *Arab J Basic Appl Sci* 27 (2020) 194–207. <https://doi.org/10.1080/25765299.2020.1762294>.
- [130] C. Gong, Ultrasound Induced Cavitation and Sonochemical Effects, Thèse de doctorat..Massachusetts Institute of Technology, 1999.
- [131] N.G. Petrik, A.B. Alexandrov, A.I. Vall, Interracial energy transfer during gamma radiolysis of water on the surface of ZrO₂ and some other oxides, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 5935–5944. <https://doi.org/10.1021/jp004440o>.
- [132] P. Wardman, L.P. Candeias, FENTON CENTENNIAL SYMPOSIUM Fenton Chemistry: An Introduction, *Source: Radiation Research* 145 (1996) 523–531. <https://doi.org/https://doi.org/10.2307/3579270>.
- [133] S. Gligorovski, R. Strekowski, S. Barbati, D. Vione, Environmental Implications of Hydroxyl Radicals (•OH), *Chem Rev* 115 (2015) 13051–13092. <https://doi.org/10.1021/cr500310b>.
- [134] R. Violette, R. Olarte, Degradation of metoprolol by means of advanced oxidation processes, Tesis Doctorals, Universitat de Barcelona, 2015.
- [135] S.S. Placide, K. Ollo, G.C. Quand-même, P.L.A. Guillaume, B. Mohamed, O. Lassiné, Mineralization of Wastewater from the Teaching Hospital of Treichville by a Combination of Biological Treatment and Advanced Oxidation Processes, *Asian Journal of Chemical Sciences* 10 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.9734/ajocs/2021/v10i219086>.
- [136] S. Fassi, I. Bousnoubra, T. Sehili, K. Djebbar, Degradation of Bromocresol Green'' by direct UV photolysis, Acetone/UV and advanced oxidation processes (AOP's) in homogeneous solution (H₂O₂ /UV, S₂O₈²⁻ /UV).Comparative study., *Journal of Materials and Environmental Science* 4 (2012) 732–743.
- [137] S.R. Sarathy, B.A. Sc, Effects of UV/H₂O₂ advanced oxidation on physical and chemical characteristics of natural organic matter in raw drinking water sources, Thèse de doctorat. University of British Columbia, 2009.
- [138] S.G. Kumar, L.G. Devi, Review on modified TiO₂ photocatalysis under UV/visible light: Selected results and related mechanisms on interfacial charge carrier transfer dynamics, *Journal of Physical Chemistry A* 115 (2011) 13211–13241. <https://doi.org/10.1021/jp204364a>.
- [139] H. Kisch, Semiconductor photocatalysis - Mechanistic and synthetic aspects, *Angewandte Chemie - International Edition* 52 (2013) 812–847. <https://doi.org/10.1002/anie.201201200>.
- [140] D.K. Benbi, J. Richter, A critical review of some approaches to modelling nitrogen mineralization, *Biol Fertil Soils* 35 (2002) 168–183. <https://doi.org/10.1007/s00374-002-0456-6>.
- [141] H.L. Tan, F.F. Abdi, Y.H. Ng, Heterogeneous photocatalysts: An overview of classic and modern approaches for optical, electronic, and charge dynamics evaluation, *Chem Soc Rev* 48 (2019) 1255–1271. <https://doi.org/10.1039/c8cs00882e>.
- [142] L. Li, P.A. Salvador, G.S. Rohrer, Photocatalysts with internal electric fields, *Nanoscale* 6 (2014) 24–42. <https://doi.org/10.1039/c3nr03998f>.

Références bibliographiques

- [143] R.L. Stein, X. Enzymes as Ecosystems: A Panexperientialist Account of Biocatalytic Chemical Transformations, *Applied Process Thought* 1 261 (2008) 261–284.
- [144] E. Roduner, Understanding Catalysis, *Chem Soc Rev* 43 (2014) 8226–8239. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/C4CS00210E>.
- [145] A.O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications, *Catalysts* 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [146] S.J. Armaković, M.M. Savanović, S. Armaković, Titanium Dioxide as the Most Used Photocatalyst for Water Purification: An Overview, *Catalysts* 13 (2023) 26. <https://doi.org/10.3390/catal13010026>.
- [147] Y. Chen, M. Xu, J. Wen, Y. Wan, Q. Zhao, X. Cao, Y. Ding, Z. Wang, H. Li, Z. Bian, Selective Recovery of Precious Metals through Photocatalysis, *Nat Sustain* 7 (2020) 618–626. <https://doi.org/10.21203/rs.3.rs-66024/v1>.
- [148] Y. Paz, Application of TiO₂ photocatalysis for air treatment: Patents' overview, *Appl Catal B* 99 (2010) 448–460. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.011>.
- [149] Y. Wei, Q. Wu, H. Meng, Y. Zhang, C. Cao, Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO₂-based building materials, *RSC Adv* 13 (2023) 20584–20597. <https://doi.org/10.1039/d2ra07839b>.
- [150] C.M. Ng, P.C. Chen, S. Manickam, Hydrothermal crystallization of titania on silver nucleation sites for the synthesis of visible light nano-photocatalysts-Enhanced photoactivity using Rhodamine 6G, *Appl Catal A Gen* 433–434 (2012) 75–80. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.05.004>.
- [151] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review, *Appl Water Sci* 7 (2017) 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>.
- [152] K. Azad, P. Gajanan, Photodegradation of Methyl Orange in Aqueous Solution by the Visible Light Active Co:La:TiO₂ Nanocomposite, *Chem Sci J* 08 (2017) 1000164–1000174. <https://doi.org/10.4172/2150-3494.1000164>.
- [153] H.M. Coleman, V. Vimonses, G. Leslie, R. Amal, Degradation of 1,4-dioxane in water using TiO₂ based photocatalytic and H₂O₂/UV processes, *J Hazard Mater* 146 (2007) 496–501. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.04.049>.
- [154] R.J. Davis, J.L. Gainer, G. O'neal, W. Wu, Photocatalytic decolorization of wastewater dyes, *Water Environment Research* 66 (1994) 50–53.
- [155] S. Mozia, A.W. Morawski, M. Toyoda, M. Inagaki, Application of anatase-phase TiO₂ for decomposition of azo dye in a photocatalytic membrane reactor, *Desalination* 241 (2007) 97–105. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.desal.2007.12.048>.
- [156] L. Cavigli, F. Bogani, A. Vinattieri, V. Faso, G. Baldi, Volume versus surface-mediated recombination in anatase TiO₂ nanoparticles, *J Appl Phys* 106 (2009) 053516. <https://doi.org/10.1063/1.3211291>.

Références bibliographiques

- [157] C. Kormann, D.W. Bahnemann, M.R. Hoffmann, Photocatalytic Production of H₂O₂ and Organic Peroxides in Aqueous Suspensions of TiO₂, ZnO, and Desert Sand, *Environ. Sci. Technol* 22 (1988) 798–806. <https://doi.org/10.1021/es00172a009>.
- [158] K. Nakata, A. Fujishima, TiO₂ photocatalysis: Design and applications, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 13 (2012) 169–189. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2012.06.001>.
- [159] S. Ameen, H.K. Seo, M. Shaheer Akhtar, H.S. Shin, Novel graphene/polyaniline nanocomposites and its photocatalytic activity toward the degradation of rose Bengal dye, *Chemical Engineering Journal* 210 (2012) 220–228. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.08.035>.
- [160] G. Mamba, M.A. Mamo, X.Y. Mbianda, A.K. Mishra, Nd,N,S-TiO₂ decorated on reduced graphene oxide for a visible light active photocatalyst for dye degradation: Comparison to Its MWCNT/Nd,N,S-TiO₂ Analogue, *Ind Eng Chem Res* 53 (2014) 14329–14338. <https://doi.org/10.1021/ie502610y>.
- [161] A. Sobczyński, A. Dobosz, Water Purification by Photocatalysis on Semiconductors, *Pol J Environ Stud* 10 (2001) 195–205.
- [162] G. Tian, K. Pan, H. Fu, L. Jing, W. Zhou, Enhanced photocatalytic activity of S-doped TiO₂-ZrO₂ nanoparticles under visible-light irradiation, *J Hazard Mater* 166 (2009) 939–944. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.090>.
- [163] M. Sangareswari, M. Meenakshi Sundaram, Development of efficiency improved polymer-modified TiO₂ for the photocatalytic degradation of an organic dye from wastewater environment, *Appl Water Sci* 7 (2017) 1781–1790. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0351-6>.
- [164] J.C. Colmenares, M.A. Aramendía, A. Marinas, J.M. Marinas, F.J. Urbano, Synthesis, characterization and photocatalytic activity of different metal-doped titania systems, *Appl Catal A Gen* 306 (2006) 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.03.046>.
- [165] Q. Xiao, J. Zhang, C. Xiao, X. Tan, Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn_{1-x}CoxO under visible light irradiation, *Materials Science and Engineering: B* 142 (2007) 121–125. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2007.06.021>.
- [166] H. Lachheb, E. Puzenat, A. Houas, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of various types of dyes (Alizarin S, Crocein Orange G, Methyl Red, Congo Red, Methylene Blue) in water by UV-irradiated titania, *Appl Catal B* 39 (2002) 75–90. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00078-4](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00078-4).
- [167] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [168] V. Augugliaro, M. Litter, L. Palmisano, J. Soria, The combination of heterogeneous photocatalysis with chemical and physical operations: A tool for improving the photoprocess performance, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 7 (2006) 127–144. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2006.12.001>.

Références bibliographiques

- [169] B. Pal, R. Kaur, I.S. Grover, Superior adsorption and photodegradation of eriochrome black-T dye by Fe³⁺ and Pt⁴⁺ impregnated TiO₂ nanostructures of different shapes, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 33 (2016) 178–184.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.09.033>.
- [170] S. Liu, N. Jaffrezic, C. Guillard, Size effects in liquid-phase photo-oxidation of phenol using nanometer-sized TiO₂ catalysts, *Appl Surf Sci* 255 (2008) 2704–2709.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.07.191>.
- [171] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *J Hazard Mater* 141 (2007) 581–590.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.035>.
- [172] M.N. Chong, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, Recent developments in photocatalytic water treatment technology: A review, *Water Res* 44 (2010) 2997–3027.
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2010.02.039>.
- [173] F.O. Oshomogho, COMPARATIVE STUDIES ON THE DEGRADABILITY OF ANTHRACENE AND PYRENE BY SYNTHETIC AND BIO-SURFACTANTS, Masters. University of Benin, 2015.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2620.1204>.
- [174] R.V. And, G. Madras, Environmental remediation by photocatalysis, 90 (2010) 189–230.
- [175] K. Sathya, K. Nagarajan, G. Carlin Geor Malar, S. Rajalakshmi, P. Raja Lakshmi, A comprehensive review on comparison among effluent treatment methods and modern methods of treatment of industrial wastewater effluent from different sources, *Appl Water Sci* 12 (2022) 70. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01594-7>.
- [176] J. Koh, Dyeing with Disperse Dyes, *Textile Dyeing* 10 (2011) 195–220.
- [177] S.A. Elroby, K.H. Aloufi, S.G. Aziz, A. Jedidi, W.I. Hassan, O.I. Osman, Substituent effect on the intramolecular hydrogen bond and the proton transfer process in pyrimidine azo dye : A computational study, *Results Chem* 6 (2023) 101034.
<https://doi.org/10.1016/j.rechem.2023.101034>.
- [178] S. Madhav, A. Ahamad, P. Singh, P.K. Mishra, A review of textile industry: Wet processing, environmental impacts, and effluent treatment methods, *Environmental Quality Management* 27 (2018) 31–41. <https://doi.org/10.1002/tqem.21538>.
- [179] G.A. Swayze, H.A. Lowers, W.M. Benzel, R.N. Clark, R.L. Driscoll, Z.S. Perlman, T.M. Hoefen, M.D. Dyar, Characterizing the source of potentially asbestos-bearing commercial vermiculite insulation using in situ IR spectroscopy, *American Mineralogist* 103 (2018) 517–549.
<https://doi.org/10.2138/am-2018-6022>.
- [180] W. INGAMELLS, *Colour for textiles*, (1993) 2–5.
- [181] R.J.D. Tilley, *Colour and the Optical Properties of Materials*, University of Cardiff, UK, 2020.
- [182] S. Kagatkar, D. Sunil, A systematic review on 1,8-naphthalimide derivatives as emissive materials in organic light-emitting diodes, *J Mater Sci* 57 (2022) 105–139.
<https://doi.org/10.1007/s10853-021-06602-w>.

Références bibliographiques

- [183] H. hong Li, Y. tao Wang, Y. Wang, H. xia Wang, K. kai Sun, Z. mei Lu, Bacterial degradation of anthraquinone dyes, *J Zhejiang Univ Sci B* 20 (2019) 528–540. <https://doi.org/10.1631/jzus.B1900165>.
- [184] G. Shabir, A. Saeed, P.A. Channar, A Review on the Recent Trends in Synthetic Strategies and Applications of Xanthene Dyes, *Mini Rev Org Chem* 15 (2018) 166–197. <https://doi.org/10.2174/1570193X14666170518130008>.
- [185] B.B. Bhowmik, P. Ganguly, Photophysics of xanthene dyes in surfactant solution, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 61 (2005) 1997–2003. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2004.07.031>.
- [186] L.E. Noreña, N. Noreña-Franco, F. Kvasnik, Chemically sensitive films for the detection of hazardous substances employing cyanine and nitroso near infrared dyes, *Analyst* 123 (1998) 2185–2189. <https://doi.org/10.1039/A804634D>.
- [187] A. Szygula, G. Eric, M. Ariño Palacín, M. Ruiz, A. Maria Sastre, A. Maria Sastre, Removal of an anionic dye (Acid Blue 92) by coagulation–flocculation using chitosan, *J Environ Manage* 90 (2009) 2979–2986. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.04.002i>.
- [188] B. Noroozi, G.A. Sorial, H. Bahrami, M. Arami, Adsorption of binary mixtures of cationic dyes, *Dyes and Pigments* 76 (2008) 784–791. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2007.02.003>.
- [189] D.M. Lewis, The chemistry of reactive dyes and their application processes, *Handbook of Textile and Industrial Dyeing: Principles, Processes and Types of Dyes 1* (2011) 303–364. <https://doi.org/10.1533/9780857093974.2.301>.
- [190] J.R. Aspland, Chapter 2: Direct Dyes and Their Application, *Textile Chemist and Colorist* 23 (1991) 41–5.
- [191] Y. Ding, H.S. Freeman, Mordant dye application on cotton: optimisation and combination with natural dyes, *Coloration Technology* 133 (2017) 369–375. <https://doi.org/10.1111/cote.12288>.
- [192] J.R. Aspland, Chapter 3: Vat Dyes and Their Application, *Textile Chem. Color* 24 (1992) 22–24.
- [193] T.A. Nguyen, R.S. Juang, Treatment of waters and wastewaters containing sulfur dyes: A review, *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 109–117. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.12.102>.
- [194] S. Benkhaya, S. M'rabet, A. El Harfi, Classifications, properties, recent synthesis and applications of azo dyes, *Heliyon* 6 (2020) e03271. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03271>.
- [195] S.S. Abdullahi, H. Musa, S. Habibu, A.H. Birniwa, R.E.A. Mohammad, FACILE SYNTHESIS AND DYEING PERFORMANCE OF SOME DISPERSE MONOMERIC AND POLYMERIC DYES ON NYLON AND POLYESTER FABRICS, *Bull Chem Soc Ethiop* 35 (2021) 485–497. <https://doi.org/10.4314/bcse.v35i3.2>.
- [196] A. Stolz, Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes, *Appl Microbiol Biotechnol* 56 (2001) 69–80. <https://doi.org/10.1007/s002530100686>.

Références bibliographiques

- [197] S. Chowdhury, P. Champagne, Risk from exposure to trihalomethanes during shower: Probabilistic assessment and control, *Science of the Total Environment* 407 (2009) 1570–1578. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.11.025>.
- [198] P. Pandey, R. Yadav, A Review on Volatile Organic Compounds (VOCs) as Environmental Pollutants: Fate and Distribution, *INTERNATIONAL JOURNAL OF PLANT AND ENVIRONMENT* 4 (2018) 14–26. <https://doi.org/10.18811/ijpen.v4i02.2>.
- [199] H.M. Liang, C.M. Liao, Modeling VOC-odor exposure risk in livestock buildings, *Chemosphere* 68 (2007) 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.096>.
- [200] J.D. Spengler, Q. Chen, Indoor Air Quality Factors in Designing a Healthy Building, *Heliyon* 6 (2020) 567–600.
- [201] F.D. Guerra, M.F. Attia, D.C. Whitehead, F. Alexis, Nanotechnology for environmental remediation: Materials and applications, *Molecules* 23 (2018) 1760. <https://doi.org/10.3390/molecules23071760>.
- [202] R. Snyder, C.C. Hedli, An Overview of Benzene Metabolism, *Environ Health Perspect* 104 (1996) 1–165.
- [203] by Robert Snyder, G. Witz, B.D. Goldstein, The Toxicology of Benzene, *Environmental Health Perspectives* 100 (1993) 293–306.
- [204] W.E. Luttrell, J.W. Tyler, Butyraldehyde, *J Chem Health Saf* 18 (2011) 25–26. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2011.01.013>.
- [205] M.A. Rahman, A. Rossner, P.K. Hopke, Occupational exposure of aldehydes resulting from the storage of wood pellets, *J Occup Environ Hyg* 14 (2017) 417–426. <https://doi.org/10.1080/15459624.2017.1285491>.
- [206] T.K. Ghosh, A.L. Hines, Adsorption of acetaldehyde, propionaldehyde and butyraldehyde on silica gel, *Sep Sci Technol* 25 (1990) 1101–1115. <https://doi.org/10.1080/01496399008051840>.
- [207] IARC Working Group on the Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans, Cobalt in hard metals and cobalt sulfate, gallium arsenide, indium phosphide, and vanadium pentoxide, 86 (2006) 1.
- [208] R.L. Melnick, K.A. Thayer, J.R. Bucher, Conflicting views on chemical carcinogenesis arising from the design and evaluation of rodent carcinogenicity studies, *Environ Health Perspect* 116 (2008) 130–135. <https://doi.org/10.1289/ehp.9989>.
- [209] A. Da, Adsorption from theory to practice, *Progrès En Science Des Colloïdes et Des Interfaces* 93 (2001) 135–224.
- [210] J. Charles, B. Sancey, N. Morin-Crini, P.M. Badot, F. Degiorgi, G. Trunfio, G. Crini, Evaluation of the phytotoxicity of polycontaminated industrial effluents using the lettuce plant (*Lactuca sativa*) as a bioindicator, *Ecotoxicol Environ Saf* 74 (2011) 2057–2064. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2011.07.025>.
- [211] J.P. Coulomb, O.E. Vilches, Adsorption physique de molécules simples sur une surface homogène de symétrie carrée. I. Préparation et caractérisation du substrat d'oxyde de magnésium, *Journal de Physique* 45 (1984) 1381–1389. <https://doi.org/10.1051/jphys:019840045080138100i>.

Références bibliographiques

- [212] J. Benard, J. Oudar, F. Cabana-Brouty, CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ADSORPTION CHIMIQUE REVERSIBLE DU SOUFRE SUR L'ARGENT, *Surf Sci* 3 (1965) 359–372.
- [213] J. Wang, X. Guo, Adsorption kinetics and isotherm models of heavy metals by various adsorbents: An overview, *Crit Rev Environ Sci Technol* 53 (2023) 1837–1865. <https://doi.org/10.1080/10643389.2023.2221157>.
- [214] D. Bonenfant, M. Kharoune, P. Niquette, M. Mimeault, R. Hausler, Advances in principal factors influencing carbon dioxide adsorption on zeolites, *Sci Technol Adv Mater* 9 (2008) 013007. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/1/013007>.
- [215] M.A. Al-Ghouti, D.A. Da'ana, Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review, *J Hazard Mater* 393 (2020) 122383. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122383>.
- [216] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J Chem* 2017 (2017) 11. <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [217] T. Gu, B.-Y. Zhu, The S-Type Isotherm Equation for Adsorption of Nonionic Surfactants at the Silica Gel-Water Interface, *Colloids and Surfaces* 44 (1990) 81–87.
- [218] H.G. Charles, S. David, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm, *J Colloid Interface Sci* 47 (1974) 755–765.
- [219] M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, Y.S. Al-Degs, G.M. Walker, Adsorption behavior of anionic reactive dyes on H-type activated carbon: Competitive adsorption and desorption studies, *Sep Sci Technol* 42 (2007) 2195–2220. <https://doi.org/10.1080/01496390701444030>.
- [220] G. Atun, A. Kilislioglu, Adsorption behavior of cesium on montmorillonite-type clay in the presence of potassium ions, *J Radioanal Nucl Chem* 258 (2003) 605–611.
- [221] A. Lodh, K. Thool, I. Samajdar, X-ray Diffraction for the Determination of Residual Stress of Crystalline Material: An Overview, *Transactions of the Indian Institute of Metals* 75 (2022) 983–995. <https://doi.org/10.1007/s12666-022-02540-6>.
- [222] A. Dra, A. El Gaidoumi, K. Tanji, A. Chaouni Benabdallah, A. Taleb, A. Kherbeche, Characterization and Quantification of Heavy Metals in Oued Sebou Sediments, *Scientific World Journal* 2019 (2019) 7496576. <https://doi.org/10.1155/2019/7496576>.
- [223] S. Nasir, M.Z. Hussein, Z. Zainal, N.A. Yusof, S.A. Mohd Zobir, I.M. Alibe, Potential valorization of by-product materials from oil palm: A review of alternative and sustainable carbon sources for carbon-based nanomaterials synthesis, *Bioresources* 14 (2019) 2352–2388. <https://doi.org/10.15376/biores.14.1.Nasir>.
- [224] H. Schönherr, G.J. Vancso, *Scanning Force Microscopy of Polymers Science*, Heidelberg : Springer. 27 (2010) 22–75. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-01231-0>.
- [225] S. Rades, V.D. Hodoroaba, T. Salge, T. Wirth, M.P. Lobera, R.H. Labrador, K. Natte, T. Behnke, T. Gross, W.E.S. Unger, High-resolution imaging with SEM/T-SEM, EDX and SAM as a combined methodical approach for morphological and elemental analyses of single engineered nanoparticles, *RSC Adv* 4 (2014) 49577–49587. <https://doi.org/10.1039/c4ra05092d>.

Références bibliographiques

- [226] Z. Cao, Y. Cao, H. Dong, J. Zhang, C. Sun, Effect of calcination condition on the microstructure and pozzolanic activity of calcined coal gangue, *Int J Miner Process* 146 (2016) 23–28. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.11.008>.
- [227] W. Zhou, R.P. Apkarian, Z. Lin Wang, D. Joy, Fundamentals of Scanning Electron Microscopy, in: *In Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications* (Ed.), Springer New York., 2006: pp. 1–40.
- [228] S.A. Khan, S.B. Khan, L.U. Khan, A. Farooq, K. Akhtar, A.M. Asiri, Fourier transform infrared spectroscopy: Fundamentals and application in functional groups and nanomaterials characterization, *Handbook of Materials Characterization* (2018) 317–344. https://doi.org/10.1007/978-3-319-92955-2_9.
- [229] F.W. Langkildet, A. Svantesson, Identification of celluloses with Fourier-Transform (FT) mid-infrared, FT-Raman and near-infrared spectrometry, *J Pharm Biomed Anal* 13 (1995) 409–414.
- [230] A. Hagen, F. Roessner, Ethane to Aromatic Hydrocarbons: Past, Present, Future, *Catal Rev Sci Eng* 42 (2000) 403–437. <https://doi.org/10.1081/CR-100101952>.
- [231] M. Serhan, M. Sprowls, D. Jackemeyer, M. Long, I.D. Perez, W. Maret, N. Tao, E. Forzani, Principle and applications of peak force infrared microscopy, *Chem Soc Rev* 51 (2019) 5268–5286. <https://doi.org/10.1039/x0xx00000x>.
- [232] A. Galarneau, D. Mehlhorn, F. Guenneau, B. Coasne, F. Villemot, D. Minoux, C. Aquino, J.-P. Dath, Specific Surface Area Determination for Microporous/Mesoporous Materials: The Case of Mesoporous FAU-Y Zeolites, *Langmuir* 34 (2018) 14134–14142. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b02144>.
- [233] B.N. Shiju R, SUPPORTED VANADIUM OXIDE CATALYSTS IN OXIDATION AND OXIDATIVE DEHYDROGENATION REACTIONS: STRUCTURE AND CATALYTIC PROPERTIES, University of Pune INDIA, 2004.
- [234] K.T.V. Rao, S. Souzanchi, Z. Yuan, M.B. Ray, C. Xu, Simple and green route for preparation of tin phosphate catalysts by solid-state grinding for dehydration of glucose to 5-hydroxymethylfurfural (HMF), *RSC Adv* 7 (2017) 48501–48511. <https://doi.org/10.1039/c7ra10083c>.
- [235] D. Kalderis, S. Bethanis, P. Paraskeva, E. Diamadopoulos, Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times, *Bioresour Technol* 99 (2008) 6809–6816. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.041>.
- [236] J. Torrent, V. Barrón, Diffuse Reflectance Spectroscopy, *Mineralogical Methods* 5 (2008) 367–385.
- [237] R. Forker, M. Gruenewald, T. Fritz, Optical differential reflectance spectroscopy on thin molecular films, *Annual Reports on the Progress of Chemistry - Section C* 108 (2012) 34–68. <https://doi.org/10.1039/c2pc90002e>.
- [238] A.A. El-Bindary, S.M. El-Marsafy, A.A. El-Maddah, Enhancement of the photocatalytic activity of ZnO nanoparticles by silver doping for the degradation of AY99 contaminants, *J Mol Struct* 1191 (2019) 76–84. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.04.064>.
- [239] E. Tsouko, M. Alexandri, K.V. Fernandes, D.M.G. Freire, A. Mallouchos, A.A. Koutinas, Extraction of phenolic compounds from palm oil processing residues and their application as

Références bibliographiques

- antioxidants, *Food Technol Biotechnol* 57 (2019) 29–38.
<https://doi.org/10.17113/ftb.57.01.19.5784>.
- [240] C. Vogt, C.S. Wondergem, B.M. Weckhuysen, *Ultraviolet-Visible (UV-Vis) Spectroscopy*, Cham: Springer International Publishing, 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-07125-6_11.
- [241] D.M. Jarvie, *Total Organic Carbon (TOC) Analysis, Source and Migration Processes and Evaluation Techniques* (1991) 113–118.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1306/TrHbk543C11>.
- [242] T. Xuan Huong Le, C. Charmette, M. Bechelany, M. Cretin, Facile Preparation of Porous Carbon Cathode to Eliminate Paracetamol in Aqueous Medium Using Electro-Fenton System, *Electrochim Acta* 188 (2016) 378–384. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.005i>.
- [243] L.A. Kaplan, Comparison of high-temperature and persulfate oxidation methods for determination of dissolved organic carbon in freshwaters, *Limnol Oceanogr* 37 (1992) 1119–1125. <https://doi.org/10.4319/lo.1992.37.5.1119>.
- [244] T. Islam, M.R. Repon, T. Islam, Z. Sarwar, M.M. Rahman, Impact of textile dyes on health and ecosystem: a review of structure, causes, and potential solutions, *Environmental Science and Pollution Research* 30 (2023) 9207–9242. <https://doi.org/10.1007/s11356-022-24398-3>.
- [245] M. Loutfi, R. Mariouch, I. Mariouch, M. Belfaqir, M.S. ElYoubi, Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies, *Mater Today Proc* 72 (2023) 3638–3643. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.08.412>.
- [246] A. Imessaoudene, S. Cheikh, A. Hadadi, N. Hamri, J.C. Bollinger, A. Amrane, H. Tahraoui, A. Manseri, L. Mouni, Adsorption Performance of Zeolite for the Removal of Congo Red Dye: Factorial Design Experiments, Kinetic, and Equilibrium Studies, *Separations* 10 (2023) 57. <https://doi.org/10.3390/separations10010057>.
- [247] R. Boudraa, D. Talantikite-Touati, A. Souici, A. Djermoune, A. Saidani, K. Fendi, A. Amrane, J.-C. Bollinger, H.N. Tran, A. Hadadi, L. Mouni, Optical and photocatalytic studies of TiO₂-Bi₂O₃-CuO supported on natural zeolite for degrading Safranin-O dye in water and wastewater, *J Photochem Photobiol A Chem* 443 (2023) 114845. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4352157>.
- [248] R. Verma, S. Pathak, A.K. Srivastava, S. Praver, S. Tomljenovic-Hanic, ZnO nanomaterials: Green synthesis, toxicity evaluation and new insights in biomedical applications, *J Alloys Compd* 876 (2021) 160175. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160175>.
- [249] L. Zehlike, A. Peters, R.H. Ellerbrock, L. Degenkolb, S. Klitzke, Aggregation of TiO₂ and Ag nanoparticles in soil solution – Effects of primary nanoparticle size and dissolved organic matter characteristics, *Science of the Total Environment* 688 (2019) 288–298.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.06.020>.
- [250] A. Mishra, A. Mehta, S. Basu, Clay supported TiO₂ nanoparticles for photocatalytic degradation of environmental pollutants: A review, *J Environ Chem Eng* 6 (2018) 6088–6107.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.09.029>.
- [251] W. Ao, J. Qu, H. Yu, Y. Liu, C. Liu, J. Fu, J. Dai, X. Bi, Y. Yuan, Y. Jin, TiO₂/activated carbon synthesized by microwave-assisted heating for tetracycline photodegradation, *Environ Res* 214 (2022) 113827. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2022.113837>.

Références bibliographiques

- [252] S. Cheikh, A. Imessaoudene, J.C. Bollinger, A. Hadadi, A. Manseri, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Amrane, M. Zamouche, A. El Jery, L. Mouni, Complete Elimination of the Ciprofloxacin Antibiotic from Water by the Combination of Adsorption–Photocatalysis Process Using Natural Hydroxyapatite and TiO₂, *Catalysts* 13 (2023) 336. <https://doi.org/10.3390/catal13020336>.
- [253] S.K. Hubadillah, M.H.D. Othman, T. Matsuura, A.F. Ismail, M.A. Rahman, Z. Harun, J. Jaafar, M. Nomura, Fabrications and applications of low cost ceramic membrane from kaolin: A comprehensive review, *Ceram Int* 44 (2018) 4538–4560. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.12.215>.
- [254] L. Mouni, L. Belkhiri, J.C. Bollinger, A. Bouzaza, A. Assadi, A. Tirri, F. Dahmoune, K. Madani, H. Remini, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Appl Clay Sci* 153 (2018) 38–45. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.11.034>.
- [255] A. Awasthi, P. Jadhao, K. Kumari, Clay nano-adsorbent: structures, applications and mechanism for water treatment, *SN Appl Sci* 1 (2019) 1076. <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0858-9>.
- [256] X. Zhu, C. Yan, J. Chen, Application of urea-intercalated kaolinite for paper coating, *Appl Clay Sci* 55 (2012) 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.11.001>.
- [257] J.A.L. Junior, A.R.G. de Azevedo, M.T. Marvila, S.R. Teixeira, R. Fediuk, C.M.F. Vieira, Influence of processing parameters variation on the development of geopolymeric ceramic blocks with calcined kaolinite clay, *Case Studies in Construction Materials* 16 (2022) e00897. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e00897>.
- [258] K.A. Buyondo, H. Kasedde, J.B. Kirabira, A comprehensive review on kaolin as pigment for paint and coating: Recent trends of chemical-based paints, their environmental impacts and regulation, *Case Studies in Chemical and Environmental Engineering* 6 (2022) 100244. <https://doi.org/10.1016/j.cscee.2022.100244>.
- [259] L. Abu-Ennab, M.K. Dixit, B. Birgisson, P. Pradeep Kumar, Comparative life cycle assessment of large-scale 3D printing utilizing kaolinite-based calcium sulfoaluminate cement concrete and conventional construction, *Cleaner Environmental Systems* 5 (2022) 100078. <https://doi.org/10.1016/j.cesys.2022.100078>.
- [260] P. Joshi, A. Raturi, M. Srivastava, O.P. Khatri, Graphene oxide, kaolinite clay and PVA-derived nanocomposite aerogel as a regenerative adsorbent for wastewater treatment applications, *J Environ Chem Eng* 10 (2022) 108597. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.108597>.
- [261] C. Li, N. Zhu, X. Dong, X. Zhang, T. Chen, S. Zheng, Z. Sun, Tuning and controlling photocatalytic performance of TiO₂/kaolinite composite towards ciprofloxacin: Role of 0D/2D structural assembly, *Advanced Powder Technology* 31 (2020) 1241–1252. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2020.01.007>.
- [262] K. Sakurai, Y. Ohdate, K. Kyuma, Y. Ohdate, Comparison of salt titration and potentiometric titration methods for the determination of zero point of charge (zpc), *Soil Sci Plant Nutr* 34 (1988) 171–182. <https://doi.org/10.1080/00380768.1988.10415671>.

Références bibliographiques

- [263] J.-P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Journal Chemical Engineering* 300 (2016) 254-263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079i>.
- [264] N.T.T. Hoang, A.T.K. Tran, T.A. Le, D.D. Nguyen, Enhancing efficiency and photocatalytic activity of TiO₂-SiO₂ by combination of glycerol for MO degradation in continuous reactor under solar irradiation, *J Environ Chem Eng* 9 (2021) 105789. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105789>.
- [265] N. Bouzidi, A. Bouzidi, R.O. Nunes, D. Merabet, Study of the microstructure and mechanical properties of halloysite-kaolinite/BaCO₃ ceramic composites, *Clay Miner* 53 (2018) 403-412. <https://doi.org/10.1180/clm.2018.29>.
- [266] C. Renac, F. Assassi, Formation of non-expandable 7 Å halloysite during Eocene-Miocene continental weathering at Djebel Debbagh, Algeria: A geochemical and stable-isotope study, *Sediment Geol* 217 (2009) 140-153. <https://doi.org/10.1016/j.sedgeo.2009.04.001>.
- [267] P.J. Sánchez-Soto, M. Del Carmen Jiménez De Haro, L.A. Pérez-Maqueda, I. Varona, J.L. Pérez-Rodríguez, Effects of Dry Grinding on the Structural Changes of Kaolinite Powders, *Journal of the American Ceramic Society* 83 (2000) 1649-1657.
- [268] K. Bouguermouh, N. Bouzidi, L. Mahtout, L. Pérez-Villarejo, M.L. Martínez-Cartas, Effect of acid attack on microstructure and composition of metakaolin-based geopolymers: The role of alkaline activator, *J Non Cryst Solids* 463 (2017) 128-137. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2017.03.011>.
- [269] T. Pushpamalini, M. Keerthana, R. Sangavi, A. Nagaraj, P. Kamaraj, Comparative analysis of green synthesis of TiO₂ nanoparticles using four different leaf extract, *Mater Today Proc* 40 (2020) S180-S184. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.438>.
- [270] R. Chen, D. Lai, D. Wang, J. Niu, J. He, P. Feng, H. Garcia, Enhanced photocatalytic activity of kaolinite-TiO₂-graphene oxide composite with a porous stacking structure, *J Alloys Compd* 889 (2022) 161682. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161682>.
- [271] C. Li, Z. Sun, A. Song, X. Dong, S. Zheng, D.D. Dionysiou, Flowing nitrogen atmosphere induced rich oxygen vacancies overspread the surface of TiO₂/kaolinite composite for enhanced photocatalytic activity within broad radiation spectrum, *Appl Catal B* 236 (2018) 76-87. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.04.083>.
- [272] A.B. Aritonang, E. Pratiwi, W. Warsidah, S.I. Nurdiansyah, R. Risko, Fe-doped TiO₂/Kaolinite as an antibacterial photocatalyst under visible light irradiation, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis* 16 (2021) 293-301. <https://doi.org/10.9767/bcrec.16.2.10325.293-301>.
- [273] C.R.S. de Oliveira, M.A. Batistella, A.A. Ulson de Souza, S.M. de A.G. Ulson de Souza, Synthesis of superacid sulfated TiO₂ prepared by sol-gel method and its use as a titania precursor in obtaining a kaolinite/TiO₂ nano-hybrid composite, *Powder Technol* 381 (2021) 366-380. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.11.063>.
- [274] A.L. Paterson, The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination, *Physical Review* 56 (1939) 978.

Références bibliographiques

- [275] X. Li, K. Peng, H. Chen, Z. Wang, TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance, *Sci Rep* 8 (2018) 11663. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29563-8>.
- [276] L. Andrini, R. Moreira Toja, M.S. Conconi, F.G. Requejo, N.M. Rendtorff, Halloysite nanotube and its firing products: Structural characterization of halloysite, metahalloysite, spinel type silicoaluminate and mullite, *J Electron Spectros Relat Phenomena* 234 (2019) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.05.007>.
- [277] A. Mishra, A. Mehta, M. Sharma, S. Basu, Enhanced heterogeneous photodegradation of VOC and dye using microwave synthesized TiO₂/Clay nanocomposites: A comparison study of different type of clays, *J Alloys Compd* 694 (2017) 574–580. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.10.036>.
- [278] M. Reli, K. Kočí, V. Matějka, P. Kovář, L. Obalová, Effect of calcination temperature and calcination time on the kaolinite/tio₂ composite for photocatalytic reduction of CO₂, *GeoScience Engineering* 58 (2014) 10–22. <https://doi.org/10.2478/v10205-011-0022-2>.
- [279] S.O. Azeez, I.O. Saheed, F.A. Adekola, S.S. Salau, PREPARATION OF TiO₂-ACTIVATED KAOLINITE COMPOSITE FOR PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF RHODAMINE B DYE, *Bull Chem Soc Ethiop* 36 (2022) 13–24. <https://doi.org/10.4314/bcse.v36i1.2>.
- [280] J. da S. Lopes, W.V. Rodrigues, V.V. Oliveira, A. do N.S. Braga, R.T. da Silva, A.A.C. França, E.C. da Paz, J.A. Osajima, E.C. da Silva Filho, Modification of kaolinite from Pará/Brazil region applied in the anionic dye photocatalytic discoloration, *Appl Clay Sci* 168 (2019) 295–303. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.11.028>.
- [281] L.V. Barbosa, L. Marçal, E.J. Nassar, P.S. Calefi, M.A. Vicente, R. Trujillano, V. Rives, A. Gil, S.A. Korili, K.J. Ciuffi, E.H. De Faria, Kaolinite-titanium oxide nanocomposites prepared via sol-gel as heterogeneous photocatalysts for dyes degradation, *Catal Today* 246 (2015) 133–142. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.09.019>.
- [282] K. Mamulová Kutlákova, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka, Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂, *J Hazard Mater* 188 (2011) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.106>.
- [283] P.A. Fufa, G.B. Feysia, N.S. Gultom, D.H. Kuo, X. Chen, D.M. Kabtamu, O.A. Zelekew, Visible light-driven photocatalytic activity of Cu₂O/ZnO/Kaolinite-based composite catalyst for the degradation of organic pollutant, *Nanotechnology* 33 (2022) 315601. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac69f9>.
- [284] M.-S. Yacoub Elhadj, F.X. Perrin, Influencing parameters of mechanochemical intercalation of kaolinite with urea, *Appl Clay Sci* 213 (2021) 106250.
- [285] U.O. Bhagwat, J.J. Wu, A.M. Asiri, S. Anandan, Sonochemical Synthesis of Mg-TiO₂ nanoparticles for persistent Congo red dye degradation, *J Photochem Photobiol A Chem* 346 (2017) 559–569. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2017.06.043>.
- [286] D. Zhao, X. Yang, C. Chen, X. Wang, Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue on multiwalled carbon nanotubes-TiO₂, *J Colloid Interface Sci* 398 (2013) 234–239. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.02.017>.

Références bibliographiques

- [287] P. Chawla, S.K. Sharma, A.P. Toor, Techno-economic evaluation of anatase and p25 TiO₂ for treatment basic yellow 28 dye solution through heterogeneous photocatalysis, *Environ Dev Sustain* 22 (2020) 231–249. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0194-z>.
- [288] D. Papoulis, S. Komarneni, A. Nikolopoulou, P. Tsolis-Katagas, D. Panagiotaras, H.G. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, Palygorskite- and Halloysite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity, *Appl Clay Sci* 50 (2010) 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.013>.
- [289] C.G. Joseph, Y.H. Taufiq-Yap, E. Letshmanan, V. Vijayan, Heterogeneous Photocatalytic Chlorination of Methylene Blue Using a Newly Synthesized TiO₂-SiO₂ Photocatalyst, *Catalysts* 12 (2022) 156. <https://doi.org/10.3390/catal12020156>.
- [290] E.D. Revellame, D.L. Fortela, W. Sharp, R. Hernandez, M.E. Zappi, Adsorption kinetic modeling using pseudo-first order and pseudo-second order rate laws: A review, *Clean Eng Technol* 1 (2020) 100032. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2020.100032>.
- [291] C.H. Nguyen, H.N. Tran, C.C. Fu, Y.T. Lu, R.S. Juang, Roles of adsorption and photocatalysis in removing organic pollutants from water by activated carbon-supported titania composites: Kinetic aspects, *J Taiwan Inst Chem Eng* 109 (2020) 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2020.02.019>.
- [292] S. Salvestrini, A modification of the Langmuir rate equation for diffusion-controlled adsorption kinetics, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis* 128 (2019) 571–586. <https://doi.org/10.1007/s11144-019-01684-9>.
- [293] H.N. Tran, F. Tomul, N. Thi Hoang Ha, D.T. Nguyen, E.C. Lima, G.T. Le, C.T. Chang, V. Masindi, S.H. Woo, Innovative spherical biochar for pharmaceutical removal from water: Insight into adsorption mechanism, *J Hazard Mater* 394 (2020) 122255. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122255>.
- [294] N. Mundkur, A.S. Khan, M.I. Khamis, T.H. Ibrahim, P. Nancarrow, Synthesis and characterization of clay-based adsorbents modified with alginate, surfactants, and nanoparticles for methylene blue removal, *Environ Nanotechnol Monit Manag* 17 (2022) 100644. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2022.100644>.
- [295] A.V. de T.P.F. Ferreira, L.V. Barbosa, S.D. de Souza, K.J. Ciuffi, M.A. Vicente, R. Trujillano, S.A. Korili, A. Gil, E.H. de Faria, Titania-triethanolamine-kaolinite nanocomposites as adsorbents and photocatalysts of herbicides, *J Photochem Photobiol A Chem* 419 (2021) 113483. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113483>.
- [296] N.G. Asenjo, R. Santamaría, C. Blanco, M. Granda, P. Álvarez, R. Menéndez, Correct use of the Langmuir-Hinshelwood equation for proving the absence of a synergy effect in the photocatalytic degradation of phenol on a suspended mixture of titania and activated carbon, *Carbon N Y* 55 (2013) 62–69. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.12.010>.
- [297] A.B. Aritonang, H. Selpiana, M.A. Wibowo, W. Warsidah, A. Adhitiawarman, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue using Fe₂O₃-TiO₂/Kaolinite under Visible Light Illumination, *JKPK (Jurnal Kimia Dan Pendidikan Kimia)* 7 (2022) 277. <https://doi.org/10.20961/jkpk.v7i3.66567>.

Références bibliographiques

- [298] Y. Zhang, Y. Guo, G. Zhang, Y. Gao, Stable TiO₂/rectorite: Preparation, characterization and photocatalytic activity, *Appl Clay Sci* 51 (2011) 335–340. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.12.023>.
- [299] D. Ghosh, K.G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl Clay Sci* 20 (2002) 295–300. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317\(01\)00081-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0169-1317(01)00081-3).
- [300] D. Wu, J. Li, J. Guan, C. Liu, X. Zhao, Z. Zhu, C. Ma, P. Huo, C. Li, Y. Yan, Improved photoelectric performance via fabricated heterojunction g-C₃N₄/TiO₂/HNTs loaded photocatalysts for photodegradation of ciprofloxacin, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 64 (2018) 206–218. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jiec.2018.03.017>.
- [301] C. Li, Z. Sun, W. Zhang, C. Yu, S. Zheng, Highly efficient g-C₃N₄/TiO₂/kaolinite composite with novel three-dimensional structure and enhanced visible light responding ability towards ciprofloxacin and *S. aureus*, *Appl Catal B* 220 (2018) 272–282. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.08.044>.
- [302] B. Zhao, L. Liu, H. Cheng, Rational design of kaolinite-based photocatalytic materials for environment decontamination, *Appl Clay Sci* 208 (2021) 106098. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2021.106098>.
- [303] X. Hu, X. Hu, Q. Peng, L. Zhou, X. Tan, L. Jiang, C. Tang, H. Wang, S. Liu, Y. Wang, Z. Ning, Mechanisms underlying the photocatalytic degradation pathway of ciprofloxacin with heterogeneous TiO₂, *Chemical Engineering Journal* 380 (2020) 122366. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122366>.
- [304] A.A. Isari, A. Payan, M. Fattahi, S. Jorfi, B. Kakavandi, Photocatalytic degradation of rhodamine B and real textile wastewater using Fe-doped TiO₂ anchored on reduced graphene oxide (Fe-TiO₂/rGO): Characterization and feasibility, mechanism and pathway studies, *Appl Surf Sci* 462 (2018) 549–564. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08.133>.
- [305] C. Yang, W. Dong, G. Cui, Y. Zhao, X. Shi, X. Xia, B. Tang, W. Wang, Highly-efficient photocatalytic degradation of methylene blue by PoPD-modified TiO₂ nanocomposites due to photosensitization-synergetic effect of TiO₂ with PoPD, *Sci Rep* 7 (2017) 3973. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-04398-x>.
- [306] C. Wang, H. Shi, P. Zhang, Y. Li, Applied Clay Science Synthesis and characterization of kaolinite / TiO₂ nano-photocatalysts, *Appl Clay Sci* 53 (2011) 646–649. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.017>.
- [307] M. Alkhabbas, F. Odeh, K. Alzughoul, R. Afaneh, W. Alahmad, Jordanian Kaolinite with TiO₂ for Improving Solar Light Harvesting Used in Dye Removal, *MDPI* 28 (2023) 989. <https://doi.org/10.3390/molecules28030989>.
- [308] S. Sudeshna, D. Arundhuti, B. Krishna Gopal, Photocatalytic Degradation of Methylene Blue in Aqueous Solution with Silver-Kaolinite-Titania Nanocomposite under Visible Light Irradiation, *Nanostruct* 12 (2022) 426–445. <https://doi.org/10.22052/JNS.2022.02.018>.
- [309] W. Hajjaji, S. Andrejkovičová, R.C. Pullar, D.M. Tobaldi, A. Lopez-Galindo, F. Jammousi, F. Rocha, J.A. Labrincha, Effective removal of anionic and cationic dyes by kaolinite and TiO₂/kaolinite composites, *Clay Miner* 51 (2016) 19–27. <https://doi.org/10.1180/claymin.2016.051.1.02>.

Références bibliographiques

- [310] S.O. Azeez, I.O. Saheed, F. Adekola, S.S. Shina, Preparation of TiO₂ activated kaolinite composite for photodegradation of Rhodamine B dye, *Bull Chem Soc Ethiop* 36 (2022) 13–24. <https://doi.org/10.4314/bcse.v36i1.2>.
- [311] Y. Du, P. Zheng, Adsorption and photodegradation of methylene blue on TiO₂ -halloysite adsorbents, 31 (2014) 2051–2056. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0162-8>.
- [312] L. Jiang, Y. Huang, T. Liu, Journal of Colloid and Interface Science Enhanced visible-light photocatalytic performance of electrospun carbon-doped TiO₂ / halloysite nanotube hybrid nanofibers, *J Colloid Interface Sci* 439 (2015) 62–68. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2014.10.026>.
- [313] A. Damgaard, C. Riber, T. Fruergaard, T. Hulgaard, T.H. Christensen, Life-cycle-assessment of the historical development of air pollution control and energy recovery in waste incineration, *Waste Management* 30 (2010) 1244–1250. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.03.025>.
- [314] JOHN W. WINCHESTER, G. D. NIFONG, WATER POLLUTION IN LAKE MICHIGAN BY TRACE ELEMENTS FROM POLLUTION AEROSOL FALLOUT, *Water Air Soil Pollut* 1 (1971) 50–64. <https://doi.org/10.1007/BF00280779>.
- [315] C. Puri, G. Sumana, Highly effective adsorption of crystal violet dye from contaminated water using graphene oxide intercalated montmorillonite nanocomposite, *Appl Clay Sci* 166 (2018) 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.09.012>.
- [316] M.I. Qureshi, A.M. Rasli, U. Awan, J. Ma, G. Ali, Faridullah, A. Alam, F. Sajjad, K. Zaman, Environment and air pollution: health services bequeath to grotesque menace, *Environmental Science and Pollution Research* 22 (2015) 3467–3476. <https://doi.org/10.1007/s11356-014-3584-2>.
- [317] R. Portela, S. Suárez, S. Rasmussen, M. Canela, P. Ávila, B. Sánchez, Photocatalysis for continuous air purification in wastewater treatment plants: from lab to reality, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 5040–5048. <https://doi.org/10.1021/es2042355>.
- [318] S. Mani, R.N. Bharagava, Exposure to crystal violet, its toxic, genotoxic and carcinogenic effects on environment and its degradation and detoxification for environmental safety, *Rev Environ Contam Toxicol* 237 (2016) 71–104. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23573-8_4.
- [319] R. Fabryanty, C. Valencia, F.E. Soetaredjo, J.N. Putro, S.P. Santoso, A. Kurniawan, Y.H. Ju, S. Ismadji, Removal of crystal violet dye by adsorption using bentonite – alginate composite, *J Environ Chem Eng* 5 (2017) 5677–5687. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.10.057>.
- [320] I.A. Shkrob, M.C. Sauer, Hole scavenging and photo-stimulated recombination of electron-hole pairs in aqueous TiO₂ nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 12497–12511. <https://doi.org/10.1021/jp047736t>.
- [321] D. Jassby, J. Farner Budarz, M. Wiesner, Impact of aggregate size and structure on the photocatalytic properties of TiO₂ and ZnO nanoparticles, *Environ Sci Technol* 46 (2012) 6934–6941. <https://doi.org/10.1021/es202009h>.
- [322] J.S. Choi, H.H. Kwon, T.H. Lim, S.A. Hong, H.I. Lee, Development of nickel catalyst supported on MgO-TiO₂ composite oxide for DIR-MCFC, *Catal Today* 93–95 (2004) 553–560. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2004.06.004>.

Références bibliographiques

- [323] K.M. Shrestha, C.M. Sorensen, K.J. Klabunde, MgO-TiO₂ mixed oxide nanoparticles: Comparison of flame synthesis versus aerogel method; Characterization, and photocatalytic activities, *J Mater Res* 28 (2013) 431–439. <https://doi.org/10.1557/jmr.2012.288>.
- [324] A.K. Sharma, B.K. Lee, Surfactant-aided sol-gel synthesis of TiO₂-MgO nanocomposite and their photocatalytic azo dye degradation activity, *J Compos Mater* 54 (2020) 1561–1570. <https://doi.org/10.1177/0021998316636464>.
- [325] F. Bekena, D. Kuo, Materials Science in Semiconductor Processing 10 nm sized visible light TiO₂ photocatalyst in the presence of MgO for degradation of methylene blue, 116 (2020).
- [326] G.S. Wolde, D. Kuo, H. Abdullah, Chemosphere Solar-light-driven ternary MgO / TiO₂ / g-C₃N₄ heterojunction photocatalyst with surface defects for dinitrobenzene pollutant reduction, *Chemosphere* 307 (2022) 135939. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135939>.
- [327] D. Arikal, A. Kallingal, Photocatalytic Degradation of Azo and Anthraquinone dye using TiO₂ / MgO nanocomposite immobilized Chitosan hydrogels, *Environ Technol* 0 (2019) 1–25. <https://doi.org/10.1080/09593330.2019.1701094>.
- [328] D. Papoulis, S. Komarneni, D. Panagiotaras, E. Stathatos, D. Toli, K.C. Christoforidis, M. Fernández-garcía, H. Li, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, Applied Catalysis B : Environmental Halloysite – TiO₂ nanocomposites : Synthesis , characterization and photocatalytic activity, *Appl Catal B* 132–133 (2013) 416–422. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.12.012>.
- [329] B. Szczepanik, Applied Clay Science Photocatalytic degradation of organic contaminants over clay-TiO₂ nanocomposites : A review, *Appl Clay Sci* 141 (2017) 227–239. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2017.02.029>.
- [330] D. Papoulis, S. Komarneni, A. Nikolopoulou, P. Tsolis-Katagas, D. Panagiotaras, H.G. Kacandes, P. Zhang, S. Yin, T. Sato, H. Katsuki, Palygorskite- and Halloysite-TiO₂ nanocomposites: Synthesis and photocatalytic activity, *Appl Clay Sci* 50 (2010) 118–124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.013>.
- [331] C. Li, J. Wang, S. Feng, Z. Yang, S. Ding, Low-temperature synthesis of heterogeneous crystalline TiO₂-halloysite nanotubes and their visible light photocatalytic activity, *J Mater Chem A Mater* 1 (2013) 8045–8054. <https://doi.org/10.1039/c3ta11176h>.
- [332] A. Wu, D. Wang, C. Wei, X. Zhang, Z. Liu, P. Feng, X. Ou, Y. Qiang, H. Garcia, J. Niu, A comparative photocatalytic study of TiO₂ loaded on three natural clays with different morphologies, *Appl Clay Sci* 183 (2019) 105352. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.105352>.
- [333] S.E.A. Elashery, I. Ibrahim, H. Gomaa, M.M. El-Bouraie, I.A. Moneam, S.S. Fekry, G.G. Mohamed, Comparative Study of the Photocatalytic Degradation of Crystal Violet Using Ferromagnetic Magnesium Oxide Nanoparticles and MgO-Bentonite Nanocomposite, *Magnetochemistry* 9 (2023) 56. <https://doi.org/10.3390/magnetochemistry9020056>.
- [334] T.J. Pawar, D. Contreras López, J.L. Olivares Romero, J. Vallejo Montesinos, Surface modification of titanium dioxide, *J Mater Sci* 58 (2023) 6887–6930. <https://doi.org/10.1007/s10853-023-08439-x>.
- [335] J. Baloyi, T. Ntho, J. Moma, Synthesis and application of pillared clay heterogeneous catalysts for wastewater treatment: A review, *RSC Adv* 8 (2018) 5197–5211. <https://doi.org/10.1039/c7ra12924f>.

Références bibliographiques

- [336] S. Benkacem, K. Boudeghdegh, F. Zehani, M. Hamidouche, Y. Belhocine, Preparation, microstructure studies and mechanical properties of glazes ceramic sanitary ware based on kaolin, *Science of Sintering* 53 (2021) 209–221. <https://doi.org/10.2298/SOS2102209B>.
- [337] H. Senoussi, H. Osmani, C. Courtois, M.E.H. Bourahli, Mineralogical and chemical characterization of DD3 kaolin from the east of Algeria, *Boletin de La Sociedad Espanola de Ceramica y Vidrio* 55 (2016) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2015.12.001>.
- [338] S. Zen, F.Z. El Berrichi, Adsorption of tannery anionic dyes by modified kaolin from aqueous solution, *Desalination Water Treat* 57 (2016) 6024–6032. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.981218>.
- [339] L. Andrini, R.M. Toja, M.S. Conconi, F.G. Requejo, N.M. Rendtorff, Halloysite nanotube and its firing products: structural characterization of halloysite, metahalloysite, spinel type silicoaluminate and mullite, *J Electron Spectros Relat Phenomena* 234 (2019) 19–26. <https://doi.org/10.1016/j.elspec.2019.05.007>.
- [340] A. Mohammadi Nezhad, A. Talaiekhzani, A. Mojiri, C. Sonne, J. Cho, S. Rezania, Y. Vasseghian, Photocatalytic removal of ceftriaxone from wastewater using TiO₂/MgO under ultraviolet radiation, *Environ Res* 229 (2023). <https://doi.org/10.1016/j.envres.2023.115915>.
- [341] Y. Du, P. Zheng, Adsorption and photodegradation of methylene blue on TiO₂-halloysite adsorbents, *Korean Journal of Chemical Engineering* 31 (2014) 2051–2056. <https://doi.org/10.1007/s11814-014-0162-8>.
- [342] B. Amrane, E. Ouedraogo, B. Mamen, S. Djaknoun, N. Mesrati, Experimental study of the thermo-mechanical behaviour of alumina-silicate refractory materials based on a mixture of Algerian kaolinitic clays, *Ceram Int* 37 (2011) 3217–3227. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.095>.
- [343] J. Talat-Mehrabad, M. Khosravi, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, Synthesis, characterization, and photocatalytic activity of co-doped Ag–, Mg–TiO₂-P25 by photodeposition and impregnation methods, *Desalination Water Treat* 57 (2016) 10451–10461. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1036780>.
- [344] M. Kheloui, K. Boumchedda, A. Naitbouda, Study, with Different Characterization Techniques, of the Formation of Cordierite from both Natural and Activated Algerian DD3 Kaolin, *Transactions of the Indian Ceramic Society* 79 (2020) 88–93. <https://doi.org/10.1080/0371750X.2020.1735522>.
- [345] V. Onwubiko, Y. Matsushita, E.A. Elshehy, M.E. El-Khouly, Facile synthesis of TiO₂-carbon composite doped nitrogen for efficient photodegradation of noxious methylene blue dye, *RSC Adv* 14 (2024) 34298–34310. <https://doi.org/10.1039/d4ra05444j>.
- [346] A. Taufik, A. Muzakki, R. Saleh, Effect of nanographene platelets on adsorption and sonophotocatalytic performances of TiO₂/CuO composite for removal of organic pollutants, *Mater Res Bull* 99 (2018) 109–123. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.10.033>.
- [347] S. Lin, C. Chen, R. Juang, Structure and thermal stability of toxic chromium (VI) species doped onto TiO₂ powders through heat treatment, *J Environ Manage* 90 (2009) 1950–1955. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2008.12.013>.

Références bibliographiques

- [348] P. Chawla, S.K. Sharma, A.P. Toor, Techno-economic evaluation of anatase and p25 TiO₂ for treatment basic yellow 28 dye solution through heterogeneous photocatalysis, *Environ Dev Sustain* 22 (2020) 231–249. <https://doi.org/10.1007/s10668-018-0194-z>.
- [349] J. Bandara, C.C. Hadapangoda, W.G. Jayasekera, TiO₂/MgO composite photocatalyst: The role of MgO in photoinduced charge carrier separation, *Appl Catal B* 50 (2004) 83–88. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.12.021>.
- [350] X. Li, K. Peng, H. Chen, Z. Wang, TiO₂ nanoparticles assembled on kaolinites with different morphologies for efficient photocatalytic performance, *Sci Rep* 8 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-29563-8>.
- [351] K. Mamulová Kutlákova, J. Tokarský, P. Kovář, S. Vojtěšková, A. Kovářová, B. Smetana, J. Kukutschová, P. Čapková, V. Matějka, Preparation and characterization of photoactive composite kaolinite/TiO₂, *J Hazard Mater* 188 (2011) 212–220. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.106>.
- [352] H. Bel Hadjtaief, M.E. Galvez, M. Ben Zina, P. Da Costa, TiO₂ / clay as a heterogeneous catalyst in photocatalytic / photochemical oxidation of anionic reactive blue 19, *Arabian Journal of Chemistry* 12 (2019) 1454–1462. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.11.006>.
- [353] A.M. Awwad, M.W. Amer, M.M. Al-aqarbeh, TiO₂-kaolinite nanocomposite prepared from the Jordanian Kaolin clay : Adsorption and thermodynamic of Pb (II) and Cd (II) ions in aqueous solution TiO₂ -kaolinite nanocomposite prepared from the Jordanian Kaolin clay : Adsorption and thermodynamics , (2020). <https://doi.org/10.5281/zenodo.3597558>.
- [354] S. Silvestri, B. Hennemann, N. Zanatta, E.L. Foletto, Photocatalytic Efficiency of TiO₂ Supported on Raw Red Clay Disks to Discolour Reactive Red 141, *Water Air Soil Pollut* 229 (2018) 1–12. <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3700-x>.
- [355] C. Wang, H. Shi, P. Zhang, Y. Li, Applied Clay Science Synthesis and characterization of kaolinite / TiO₂ nano-photocatalysts, *Appl Clay Sci* 53 (2011) 646–649. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2011.05.017>.
- [356] F. Chen, P. Fang, Y. Gao, Z. Liu, Y. Liu, Y. Dai, Effective removal of high-chroma crystal violet over TiO₂-based nanosheet by adsorption-photocatalytic degradation, *Chemical Engineering Journal* 204–205 (2012) 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.07.030>.
- [357] O. Sacco, M. Matarangolo, V. Vaiano, G. Libralato, M. Guida, G. Lofrano, M. Carotenuto, Crystal violet and toxicity removal by adsorption and simultaneous photocatalysis in a continuous flow micro-reactor, *Science of the Total Environment* 644 (2018) 430–438. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.388>.
- [358] S. Ameen, M.S. Akhtar, M. Nazim, H.S. Shin, Rapid photocatalytic degradation of crystal violet dye over ZnO flower nanomaterials, *Mater Lett* 96 (2013) 228–232. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.01.034>.
- [359] H.S. Vardikar, B.A. Bhanvase, A.P. Rathod, S.H. Sonawane, Sonochemical synthesis, characterization and sorption study of Kaolin-Chitosan-TiO₂ ternary nanocomposite: Advantage over conventional method, *Mater Chem Phys* 217 (2018) 457–467. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.014>.

Références bibliographiques

- [360] A. Kumar, A Review on the Factors Affecting the Photocatalytic Degradation of Hazardous Materials, *Material Science & Engineering International Journal* 1 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.15406/mseij.2017.01.00018>.
- [361] K. Fendi, N. Bouzidi, R. Boudraa, A. Saidani, A. Manseri, D. Eliche Quesada, T. Nguyen Hai, J.C. Bollinger, S. Salvestrini, M. Kebir, N. Belkessa, L. Mouni, Testing of kaolinite/TiO₂nanocomposites for methylene blue removal: Photodegradation and mechanism, *International Journal of Chemical Reactor Engineering* (2025). <https://doi.org/10.1515/ijcre-2024-0145>.
- [362] Z. Chen, W. Li, S. Huang, P. Zhuang, D. Jia, F. Evrendilek, S. Zhong, Y. Ninomiya, Z. Yang, Y. He, W. Xie, J. Liu, G. Zhuang, S. Sun, Dynamic, synergistic, and optimal emissions and kinetics of volatiles during co-pyrolysis of soil remediation plants with kaolin/modified kaolin, *Chemical Engineering Journal* 483 (2024) 149214. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2024.149214>.
- [363] W. Zou, B. Gao, Y.S. Ok, L. Dong, Integrated adsorption and photocatalytic degradation of volatile organic compounds (VOCs) using carbon-based nanocomposites: A critical review, *Chemosphere* 218 (2019) 845–859. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.11.175>.
- [364] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chemical Engineering Journal* 300 (2016) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- [365] E.C. Lima, F. Sher, A. Guleria, M.R. Saeb, I. Anastopoulos, H.N. Tran, A. Hosseini-Bandegharai, Is one performing the treatment data of adsorption kinetics correctly?, *J Environ Chem Eng* 9 (2021) 104813. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104813>.
- [366] D. Kibanova, M. Sleiman, J. Cervini-Silva, H. Destailats, Adsorption and photocatalytic oxidation of formaldehyde on a clay-TiO₂ composite, *J Hazard Mater* 211–212 (2012) 233–239. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.12.008>.
- [367] S. Azizian, Kinetic models of sorption: A theoretical analysis, *J Colloid Interface Sci* 276 (2004) 47–52. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.048>.
- [368] Y.S. Ho, G. McKay, Sorption of dye from aqueous solution by peat, *Chemical Engineering Journal* 70 (1998) 115–124. [https://doi.org/10.1016/S0923-0467\(98\)00076-1](https://doi.org/10.1016/S0923-0467(98)00076-1).
- [369] A. Imessaoudene, S. Cheikh, J.C. Bollinger, L. Belkhir, A. Tiri, A. Bouzaza, A. El Jery, A. Assadi, A. Amrane, L. Mouni, Zeolite Waste Characterization and Use as Low-Cost, Ecofriendly, and Sustainable Material for Malachite Green and Methylene Blue Dyes Removal: Box–Behnken Design, Kinetics, and Thermodynamics, *Applied Sciences (Switzerland)* 12 (2022) 7587. <https://doi.org/10.3390/app12157587>.
- [370] T. Tatarchuk, M. Bououdina, B. Al-Najar, R.B. Bitra, Green and ecofriendly materials for the remediation of inorganic and organic pollutants in water, *A New Generation Material A New Generation Material Graphene: Applications in Water Technology* (2019) 69–110. https://doi.org/10.1007/978-3-319-75484-0_4.
- [371] J. Debord, K. Hoong Chu, M. Harel, S. Salvestrini, J.-C. Bollinger, Yesterday, Today and Tomorrow. Evolution of a Sleeping Beauty: The Freundlich Isotherm, *Langmuir* 8 (2023) 3062–3071. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.2c03105>.

Références bibliographiques

- [372] H. Swenson, N.P. Stadie, Langmuir's Theory of Adsorption: A Centennial Review, *Langmuir* 35 (2019) 5409–5426. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00154>.
- [373] S. Maleki, A. Karimi-Jashni, Effect of ball milling process on the structure of local clay and its adsorption performance for Ni(II) removal, *Appl Clay Sci* 137 (2017) 213–224. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.008>.
- [374] A. Boukhemkhem, K. Rida, Improvement adsorption capacity of methylene blue onto modified Tamazert kaolin, *Adsorption Science and Technology* 35 (2017) 753–773. <https://doi.org/10.1177/0263617416684835>.
- [375] Y. Hai, X. Li, H. Wu, S. Zhao, W. Deligeer, S. Asuha, Modification of acid-activated kaolinite with TiO₂ and its use for the removal of azo dyes, *Appl Clay Sci* 114 (2015) 558–567. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.07.010>.

Résumé

Dans le cadre de cette thèse, deux types de nanocomposites à base de TiO_2 ont été développés et évalués pour leur efficacité photocatalytique dans la dégradation de polluants organiques, en particulier des colorants industriels. La première approche a consisté à étudier l'influence de différents traitements de la kaolinite de type halloysite comme support pour le TiO_2 , dans le but d'améliorer la photodégradation du bleu de méthylène. Les analyses par diffraction des rayons X (XRD), spectroscopie ATR, BET et microscopie électronique (SEM) ont montré que la structure cristalline et la porosité du support influencent significativement les propriétés photocatalytiques. L'ajout de kaolinite a permis une augmentation de la bande interdite et une amélioration du taux de dégradation du colorant de

Dans un second volet, des nanocomposites TiO_2 -MgO/halloysite ont été synthétisés avec différentes teneurs en MgO. L'incorporation de MgO a favorisé la séparation des charges en réduisant la recombinaison des paires électron-trou, tandis que l'halloysite a contribué à accroître la surface spécifique et la dispersion du catalyseur. Le composite contenant TiO_2 -MgO/halloysite a montré la meilleure performance, atteignant 99,8 % d'élimination du violet de cristal, surpassant ainsi le TiO_2 commercial P25. Les études cinétiques ont révélé un mécanisme de chimisorption conforme au modèle du pseudo-deuxième ordre, tandis que l'analyse des isothermes d'adsorption a suivi le modèle de Langmuir, indiquant une adsorption monomoléculaire.

Abstract

As part of this thesis, two types of TiO_2 -based nanocomposites were developed and evaluated for their photocatalytic efficiency in degrading organic pollutants, particularly industrial dyes. The first approach focused on studying the influence of different treatments of halloysite-type kaolinite used as a support for TiO_2 , with the aim of enhancing the photodegradation of methylene blue. Analyses by X-ray diffraction (XRD), ATR spectroscopy, BET surface area measurements, and scanning electron microscopy (SEM) showed that the crystalline structure and porosity of the support significantly influence the photocatalytic properties. The addition of kaolinite resulted in an increase in the band gap and a marked improvement in dye degradation rates.

In a second part, TiO_2 -MgO/halloysite nanocomposites were synthesized with varying MgO contents. The incorporation of MgO improved charge separation by reducing electron-hole recombination, while halloysite contributed to an increased surface area and better catalyst

dispersion. The TiO₂-MgO/halloysite composite demonstrated the best performance, achieving up to 99.8% removal of crystal violet dye, thus outperforming commercial P25 TiO₂. Kinetic studies revealed a chemisorption mechanism consistent with the pseudo-second-order model, while adsorption isotherm analysis followed the Langmuir model, indicating monolayer adsorption.

Keywords: Kaolinite; TiO₂; Adsorption; Photodegradation; Methylene blue; Nanocomposites