

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCEATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB DE BLIDA

Faculté de Technologie

Département de génie des procédés



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : **GENIE CHIMIQUE**

Thème

***Synthèse d'un photocatalyseur, application à la
dégradation du 4-chlorophénol***

Réalisé par :

BELABESSI Bouchra

Encadré par :

Mr. D. TABET

Membres de Jury :

Mr ISSAADI Président

Mr KHALAF Examineur

Mr DAMARDJI Examineur

Promotion 2013-2014

REMERCIEMENT

Je remercie **ALLAH** le tout puissant.

Je remercie mon encadreur **Mr D. TABET**, et je lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir fait bénéficier de ces compétences scientifiques, et sa disponibilité. Ce travail n'aurait pas été ce qu'il est sans son encadrement.

J'aimerais exprimer ma plus profonde gratitude à mes professeurs de département de génie des procédés pour l'ensemble des connaissances et compétences que vous m'avez apportées au cours de ma formation, et particulièrement notre responsable de Master Monsieur **Rachid ISSAADI**.

Je remercie également mes très chers parents, de m'avoir constamment soutenu dans ce long apprentissage universitaire et pour l'enseignement qui ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Je ne saurais oublier l'aide des techniciens tant à le département de génie des procédés Aussi laboratoire de **génie chimique** au niveau du département de génie des procédés ou j'ai effectué ma partie pratique et je remercie également monsieur **KHALAF**.

Sans oublier le technicien de laboratoire de l'université de Abderrahman Mira de Bejaïa pour les analyses de DRX

Cette page serait incomplète sans le remerciement de mes frères et mes amis

Résumé

L'objectif de notre travail est de synthétiser de nouveaux photocatalyseurs supportés sur une argile. Leurs avantages est qu'ils soient facilement récupérables par simple décantation.

Afin d'accroître l'activité photocatalytique, on a synthétisé d'autres photocatalyseurs par un pontage mixte et par dopage à l'oxyde de Zinc. Les tests photocatalytiques sur le 4-CP ont montré que tous les catalyseurs ont présenté une activité photocatalytique. Le catalyseur à base de Mont-TiO₂ a présenté une bonne activité.

Abstract

The aim of our work is to synthesize a new photocatalyst supported on clay. Their advantage is that they are easily recoverable by a simple decantation.

In order to increase the photocatalytic activity, other photocatalysts was synthesized by pillaring and doping with titanium oxide and zinc Oxide. The photocatalytic tests for 4-CP showed that all the catalysts exhibited a photocatalytic activity. The catalyst Mont-TiO₂ showed good activity.

ملخص

يهدف هذا العمل الى تصنيع محفزات ضوئية جديدة مستندة على البنتونيت, من مزاياها انها تصبح سهلة الإسترجاع بعد إستعمالها وذلك بعملية ترسيب بسيطة.

من اجل زيادة نشاط التحفيز الضوئي قمنا بتصنيع محفزات اخرى بقاعدة البنتونيت المعمدة بثاني اكسيد التيتان متبوع بتثبيت اكسيد الزنك. قمنا باختبار هذه المحفزات بعملية التحفيز الضوئي على مركب فينولي (4-كلوروفينول) وقد تبين حدوث تحليل ضوئي. أظهر المحفز الضوئي البنتونيت المعمدة بثاني اكسيد التيتان نشاط جيد

SOMMAIRE

| | |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introduction générale..... | 1 |
| Chapitre I : étude bibliographique | |
| I.A : étude bibliographique sur le 4-CP et son impact environnemental | |
| I.A.1.généralité sur l'eau..... | 4 |
| I.A.1.1 Introduction..... | 4 |
| I.A.1.2.La pollution de l'eau | 5 |
| I.A.3.Les polluant organiques..... | 5 |
| I.A.3.1.Les phénols..... | 6 |
| I.A.3.2. les chlorophénols..... | 6 |
| I.A.3.3. Origine et fabrication..... | 7 |
| I. A.3.5.Utilisations..... | 7 |
| I.A.3.6.Effets sur la santé | 7 |
| I.A.4. Le 4-chlorophénol..... | 8 |
| I.A.4.1.Définition | 8 |
| I.A.4.2. Caractéristiques physico-chimiques du 4-Chlorophénol..... | 8 |
| I.A.4.3. La persistance de 4-CP..... | 9 |
| I .B : les procédés d'oxydation avancée (POA) | |
| I.B.1.procédé d'oxydation avancé..... | 10 |
| I.B.2.Procédés photochimiques..... | 10 |
| I.B.2.1.La photolyse de l'eau..... | 10 |
| I.B.2.2Photolyse de l'ozone (O ₃ /UV) | 11 |
| I.B.2.3.Photo-peroxonation (O ₃ / H ₂ O ₂ / UV)..... | 11 |
| I.B.2.4.Photocatalyse homogène (système H ₂ O ₂ / Fe ²⁺ / UV) : procédé Photo-Fenton..... | 11 |
| I.B.2.5.Photolyse de H ₂ O ₂ (H ₂ O ₂ / UV)..... | 12 |
| I.B.2.6.Photocatalyse hétérogène..... | 12 |
| I.B.3 Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée..... | 12 |
| I.B.4.Matériaux semiconducteurs..... | 13 |
| I.B.4.1.Types de semiconducteur | 14 |
| I.B.4.1.a. Les semiconducteur de type n..... | 14 |

| | |
|-----------------------------------------------------------|----|
| I.B.4.1.b. Les semiconducteur de type P..... | 14 |
| I.B.4.2 Le semiconducteur TiO ₂ | 15 |
| I.B.5.Principe de la photocatalyse hétérogène..... | 16 |
| I.C.1. Introduction..... | 19 |
| I.C.3. Structures cristallines des minéraux argileux..... | 19 |
| I.C.4.Organisation des espaces poreux..... | 20 |
| I.C.5 Classification des argiles..... | 21 |
| I.C.6. Principaux types d'argile..... | 22 |
| I.C.6.1. La kaolinite..... | 22 |
| I.C.6.2. L' illite..... | 23 |
| I.C.6.3. La montmorillonite..... | 23 |
| I.C.6.3.a. Propriétés de la montmorillonite..... | 24 |
| I.C.6.3.b. capacité d'échange cationique (CEC)..... | 24 |
| I.C.6.4.Les bentonites..... | 25 |
| I.C.7.Les argiles pontées ou à piliers..... | 25 |

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

| | |
|-----------------------------------------------------------------|----|
| II.1.Produits et réactifs chimique utilisés | 28 |
| II.2.Appareillage..... | 28 |
| II.3. Protocole expérimental | 29 |
| II.4.Photoréacteur et source d'irradiation..... | 30 |
| II.5. Méthode d'analyses..... | 31 |
| II.5.1. Mesure de l'irradiation | 31 |
| II.5.2. Analyses par spectrophotométrie UV-Visible..... | 32 |
| II.5.3.Diffraction des Rayons X (DRX)..... | 33 |
| II.7.Préparation des catalyseurs..... | 33 |
| II.7.1. Purification de la bentonite..... | 33 |
| II 7.2.Préparation du catalyseur TiO ₂ | 36 |
| II.7.3.préparation du catalyseur Mont-Ti | 36 |
| II.7. 4. préparation du catalyseur Mont-Zn | 37 |
| II.7.5. Préparation des catalyseurs à base de Mont-Ti -Zn | 38 |

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------|----|
| II.7.5.1. Préparation des catalyseurs à base de Mont-Ti –Zn par pontage mixte..... | 38 |
| II.7.5.2. Préparation des catalyseurs à base de Mont-Ti –Zn par dopage..... | 41 |

Chapitre III : résultats expérimentaux et discussion

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| III.1 caractérisation des photocatalyseurs | 42 |
| III .1.1.diffraction des rayons X..... | 42 |
| III .1.2.Détermination de la taille des particules..... | 43 |
| III.2.Effet du rayonnement lumineux sur la dégradation du 4-CP en absence de catalyseur..... | 45 |
| III.3.Adsorption du polluant par les catalyseurs..... | 45 |
| III.4.Optimisation de la concentration des catalyseurs en solution..... | 46 |
| III.5.Activité des catalyseurs synthétisés..... | 47 |
| III.5.1.Activité de TiO ₂ synthétisé, libre et supporté..... | 47 |
| III.5.2.Activité du catalyseur supporté dopé par l'oxyde de zinc..... | 48 |
| III .5.3.Activité du catalyseur supporté ponté par l'oxyde de zinc..... | 49 |
| III .6.Modélisation de la Cinétique de la dégradation photocatalytique..... | 50 |

Conclusion

Références

Annexes

Conclusion :

L'objectif principal de cette recherche est l'élaboration de nouveaux photocatalyseurs supportés par une argile. Nous avons pu synthétiser quatre matrices catalytiques à base d'argile et/ou de titane (TiO_2 , Mont-Ti, Mont-Ti-Zn(par dopage et pontage mixte)). Les tests photocatalytiques ont montré que tous les catalyseurs ont présenté une activité photocatalytique.

La caractérisation par DRX a montré que les agents actifs (TiO_2 , ZnO) ont été fixés sur le support. A partir de cette analyse on a pu déterminer les diamètres des particules qui sont de l'ordre de 100nm.

Le photocatalyseur TiO_2 synthétisé seul a montré une faible activité. On a montré que ceci est dû au fait que cette synthèse a privilégié la formation de la phase la moins active (phase rutile). Dans le cas où le TiO_2 est supporté sur l'argile, ceci a donné une meilleure activité grâce à la formation de l'anatase. Le dopage et le pontage mixte nous a pas permis d'améliorer l'activité.

Le modèle de dégradation que nous avons proposé traduit bien l'évolution de la concentration du polluant au cours du temps.

Pour améliorer l'activité des photocatalyseurs il est nécessaire dans l'avenir de changer les conditions opératoires lors du dopage et particulièrement le taux de ZnO ajouté. Le changement de la nature de l'agent dopant peut également améliorer l'activité.



Liste des abréviations

| | |
|--------------------|----------------------------------------------------|
| 4-CP: | 4-chlorophénol |
| SC : | semiconducteur |
| BC : | Bande de conduction |
| BV : | Bande de valence |
| C : | Concentration des réactifs |
| C ₀ : | Concentration initial |
| Mont-Na : | Montmorillonite sodique |
| Mont-Ti : | Montmorillonite pontée par TiO ₂ |
| Mont-Zn : | Montmorillonite pontée par ZnO |
| Mont-Ti-Zn : | Montmorillonite pontée par TiO ₂ et ZnO |
| C E C : | Capacité d'échange cationique |
| DRX : | Diffraction des rayons X |
| POA : | Procédés d'oxydations avancés |
| UV : | Ultra-violet |
| ZnO : | Oxyde de zinc |
| TiO ₂ : | Dioxyde de titane |
| K _c : | Constante de shereer |
| θ : | Angle de bragg |
| K _r : | Constante de vitesse de la réaction |
| R ² : | Coefficient de régression linéaire |
| λ: | Longueur d'onde de rayonnement |
| d: | distances basales |
| ppm : | partie par million |
| O : | Octaèdre |
| T : | tétraèdre |



Liste Des Tableaux

Chapitre 1 : étude bibliographique

Tableau A.1 : identification de la substance du 4-CP..... (8)

Tableau A.2 : la persistance du 4-CP..... (9)

Tableau B.1 : des procédés photochimiques et non photochimiques..... (10)

Tableau B.3: Les semiconducteurs de type n et p..... (15)

Tableau C.1: la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces..... (22)

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Tableau II.1 : les résultats de mesure de la puissance de l'irradiation de la lampe..... (31)

Chapitre III : Résultats expérimentaux et discussion

Tableau III.1: détermination des diamètres des particules..... (44)

Tableau III.2 : les taux de dégradation de Mont-Ti-Zn par pontage mixte et par dopage.... (49)

Liste Des Figures

Chapitre I : étude bibliographique

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figure A.1 : La quantité d'eau sur terre | (4) |
| Figure A.2: Structure de quelques chlorophénols | (6) |
| Figure B.1: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur: a) chevauchement des bandes de valence et de conduction, b) présence des électrons sur la bande de conduction..... | (14) |
| Figure B.2: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO ₂ : Anatase (a), Rutile (b) et Brookite..... | (16) |
| Figure B.3: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique..... | (18) |
| Figure C.1: Les différents types d'espaces poreux..... | (20) |
| Figure C.2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite..... | (24) |
| Figure C.3: Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$ | (27) |

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|------|
| Figure II.1 : Dispositif expérimental de photocatalyse..... | (29) |
| Figure II.2: Spectre d'émission de la lampe Philips HPK 125W et d'absorption du TiO ₂ | (30) |
| Figure II.3: Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX..... | (31) |
| Figure II .5: Les différentes étapes pour la purification de la bentonite..... | (35) |
| Figure II.6: Diagramme d'intercalation de la Mont-Ti..... | (37) |
| Figure II.7 : Diagramme d'intercalation du Mont-Zn..... | (38) |
| Figure II.8 : Diagramme de préparation de Mont-Ti-Zn obtenu par pontage mixte..... | (40) |
| Figure II.9 : Diagramme de préparation de Mont-Ti-Zn obtenu par dopage..... | (41) |
| Figure III.1: spectre DRX des différents photocatalyseurs..... | (42) |
| Figure III.2: Diffractogrammes de la bentonite brute..... | (43) |
| Figure III.3 : photolyse du 4-CP..... | (45) |
| Figure III.4 : dégradation du 4-CP en présence de TiO ₂ (degussa)..... | (46) |

Figure III.5 : photodégradation du 4-CP par les catalyseurs à base de TiO_2 (47)

Figure III.6: Photodégradation du 4-CP catalysé Mont-Ti-Zn obtenu par pontage mixte...(48)

Figure III.7: Photodégradation du 4-CP catalysé Mont-Ti-Zn obtenu par dopage..... (49)

Figure III.8 : cinétique de dégradation du 4-CP en présence de trois types de Catalyseurs TiO_2 et Mont-Ti et degussa P25..... (50)

Figure III.9:cinétique de dégradation du 4-CP en présence de catalyseur Mont-Ti-Zn (Pontage mixte)..... (51)

ANNEXES

Figure1: Spectre d'adsorption du 4-chlorophénol

Figure 2 : courbe d'étalonnage du 4-chlorophénol

I. A : étude bibliographique sur le 4-CP et son impact environnemental

I.A.1.généralité sur l'eau

I.A.1.1 Introduction :

Lors de la formation de la terre, elle était entourée de gaz à très haute température, parmi lesquels de l'oxygène et de l'hydrogène. Les deux gaz se sont combinés pour former de l'eau sous forme de vapeur. En se refroidissant, de gigantesques masses nuageuses se sont formées. Il a ensuite plu pendant des millénaires. L'eau a rempli les creux, les plis de l'écorce terrestre, jusqu'à recouvrir les trois quarts de sa surface (71%) (Figure A.1). L'eau douce ne représente que 2,50 % de cette eau.

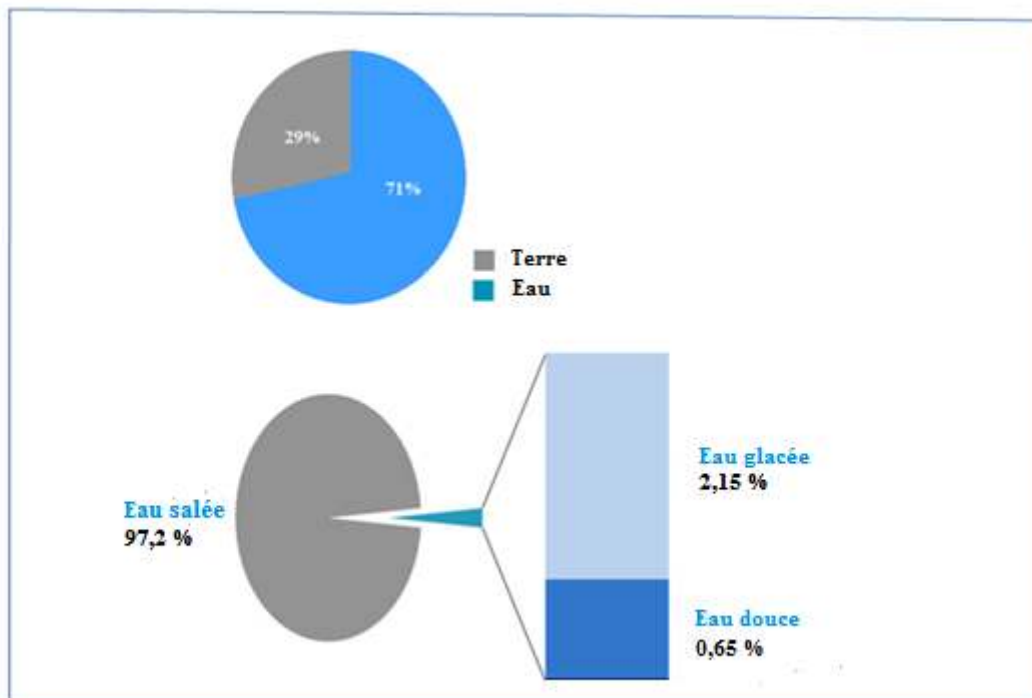


Figure A.1 : La quantité d'eau sur terre

Chapitre I: étude bibliographique

I.A.1.2.La pollution de l'eau :

La pollution de l'eau est une dégradation chimique, biologique ou bactériologique de ces qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatique ; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique.

La pollution de l'eau est l'action de rendre l'eau impropre à la vie ou à la consommation.

La pollution de l'eau a pour origines principales :

- L'activité humaine : pollution domestique
- Les industries : pollution industrielle
- L'agriculture : pollution agricole

La pollution domestique :

Elle provient des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison : eaux des toilettes, eaux savonneuses rejetées avec la lessive, les bains ou la vaisselle, les produits versés dans les éviers.

La pollution agricole :




L'utilisation excessif des engrais et des pesticides a fait sensiblement augmenter la pollution des eaux des rivières et nappes phréatique peu profondes.

la pollution industrielle :

Les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel. Tel les matières organiques (industries agroalimentaire...) ; les hydrocarbures (industrie pétrolières, transports) ; des acides, bases, produits chimiques divers (industrie chimique, tanneries...).

I.A.3.Les polluant organiques

Les polluants organiques sont classiquement regroupés en trois grandes classes :

-  Les hydrocarbures ;
-  Les hydrocarbures aromatiques polycycliques ;
-  Les pesticides.

Chaque famille de polluant a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur comportement dans l'environnement.

Chapitre I: étude bibliographique

I.A.3.1. Les phénols

Les phénols sont des polluants nocifs aux organismes à de basses concentrations. Ils ont été classifiés en tant que polluants dangereux à la santé humaine. Il convient de noter que la contamination de l'eau potable par des composés phénoliques, même à une concentration de 0,005 mg/l pourrait provoquer des problèmes significatifs de goût et d'odeur la rendant inutilisable. Les sources de pollution les plus importantes contenant des phénols et des composés phénoliques tels que des nitrophénols, et des chlorophénols. Sont les industries des pesticides, de la fabrication des peintures, des produits chimiques utilisés dans la protection du bois, l'industrie du papier [2].

I.A.3.2. les chlorophénols

Un chlorophénol est un isomère d'un phénol avec un ou plusieurs atomes de chlore liés au cycle benzénique. Ce sont des substances fortement toxiques et persistantes qui tendent à s'accumuler dans l'environnement, causant des effets collatéraux divers dans les systèmes nerveux. Parmi les composés chlorés, les chlorophénols ont été déclarés comme polluants dangereux par l'union européenne et l'Agence américaine De Protection De l'Environnement et représentent une réelle menace pour les milieux aqueux et la santé publique. En conséquence, ils doivent être constamment surveillés dans l'environnement aquatique et qu'une valeur de 0,5 mg/l est la haute limite permise de ces composés dans l'eau publiquement fournie[3].

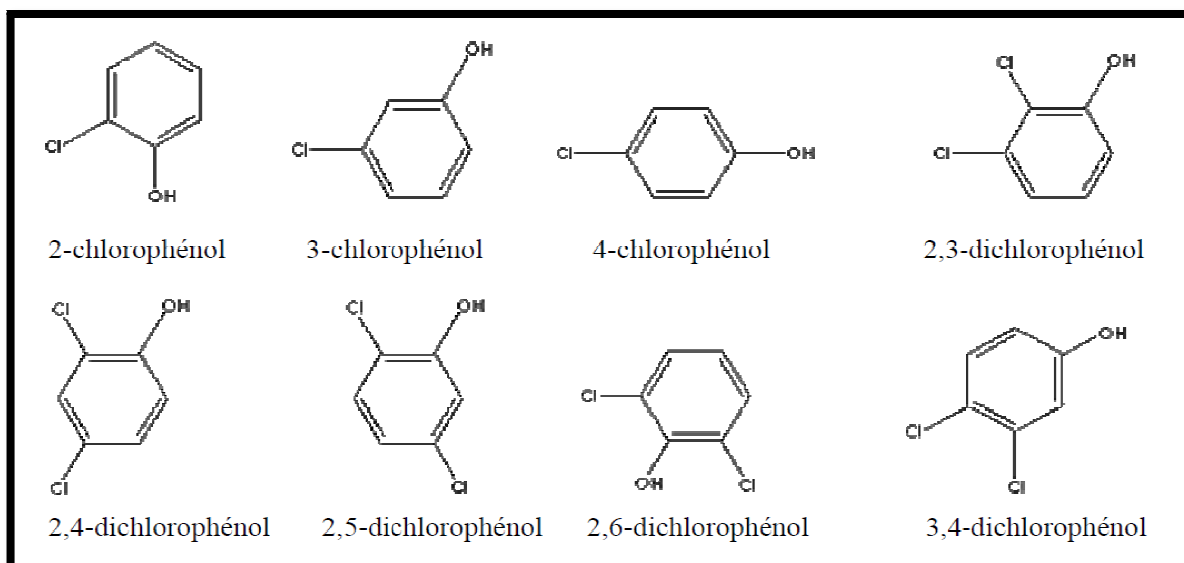


Figure A.2: Structure de quelques chlorophénols

Chapitre I: étude bibliographique

I.A.3.3. Origine et fabrication

La plupart des chlorophénols revêtant une importance économique. Ils sont obtenus par chloration directe du phénol à l'aide de gaz chloré. Certains chlorophénols peuvent aussi être formés par la chloration de matières humiques ou d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution. [4]

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol qui est un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol (solubilité: 9,6 mg/l à 20°C). Leurs pressions de vapeur sont faibles c'est le cas des composés à poids moléculaire élevé [5]. En raison de leur toxicité élevée de la matière organique, de la bioaccumulation, de l'émission forte d'odeur et de la persistance dans l'environnement, les composés aromatiques chlorés constituent une classe importante des contaminants de l'eau et de l'air [6].

I. A.3.5.Utilisations

En raison de leurs propriétés antimicrobiennes de large spectre, les CPs sont largement répandus dans l'industrie et dans la vie quotidienne, et en raison de leur stabilité et hydro solubilité, les phénols chlorés sont généralement présents dans l'eau usagée industrielle. Les chlorophénols sont très employés dans les produits phytosanitaires. Le pentachlorophénol et le tétraphénol sont utilisés comme agents de préservation du bois [4].

ils sont généralement appliqués dans beaucoup de processus industriels comme intermédiaires de synthèse ou matières premières dans la fabrication des herbicides, des fongicides, des pesticides, des insecticides, des produits pharmaceutiques et des colorants. Le 4-CP est rejeté dans l'environnement comme sous-produit de diverses activités industrielles. On le retrouve dans le blanchissement chloré du papier et de la chloration de l'eau potable.

I.A.3.6.Effets sur la santé :

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins, à un degré moindre, dans le cerveau, les muscles et les tissus adipeux [4].

Les chlorophénols sont éliminés à l'état libre et sous forme de composés principalement dans l'urine, et une proportion beaucoup plus faible est éliminée dans les

Chapitre I: étude bibliographique

matières fécales. Les effets toxiques des chlorophénols sont directement proportionnels à leur degré de chloration.

L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peut causer des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et des convulsions et des évanouissements.

I.A.4. Le 4-chlorophénol:

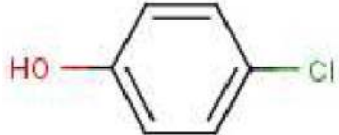
I.A.4.1.description du 4-CP :

C'est un solide cristallin avec une odeur phénolique. Il est sous forme de cristaux, blanc cassé ou de couleur ocre clair selon la pureté du composé, ou en poudre.

C'est un composé d'intérêt particulier en raison de sa toxicité élevée et une faible biodégradabilité, c'est une matière première pour la fabrication d'agents antiseptiques comme le 2-benzyl-4-chlorophénol, il peut aussi être converti en un analgésique l'acétophénétidine. Il est principalement utilisé comme intermédiaire pharmaceutique ; intermédiaire organique (par exemple comme intermédiaire pour la synthèse de chlorophénols supérieurs; les teintures, les fongicides, les pesticides...). C'est un composé faiblement acide de forte odeur, il est préparé par hydrolyse alcaline de chlorobenzène approprié [7].

I.A.4.2. Caractéristiques physico-chimiques du 4-CP

Tableau A.1 : identification de la substance du 4-CP

| Substance chimique | 4-CP |
|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Structure moléculaire |  |
| Formule moléculaire | C ₆ H ₅ ClO |
| Masse molaire (g.mol ⁻¹) | 128,56 |
| PKa | 9,41 |
| Solubilité dans l'eau ≈ 20 °C (mg.L ⁻¹) | 2,40.10 ⁴ |
| Point de fusion (°C) | 42 |
| Point de l'ébullition (°C) | 220 |
| Pv (mm Hg) | 8,90.10 ⁻² |

Chapitre I: étude bibliographique

I.A.4.3. La persistance de 4-CP

Le tableau suivant présente la persistance de 4-CP ou son comportement dans l'environnement

Tableau A.4 : la persistance du 4-CP

| | | |
|------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Hydrolyse | Le 4-chlorophénol ne possède pas de groupe fonctionnel hydrolysable. | [8] |
| Photolyse | Le temp de demi-vie de photolyse dans l'eau est de 2 à 14 jours . | [9] |
| Biodégradabilité | Le 4chlorophénol peut être considéré comme intrinsèquement biodégradable, mais n'est pas facilement biodégradable. | [8] |

Chapitre I: étude bibliographique

I.B : les procédés d'oxydation avancée (POA)

I.B.1. procédés d'oxydations avancés

Très récemment, à émerger une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées; ces procédés d'Oxydation Avancées (POA) [10]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet , qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , H_2O_2 ou O_3 . Ces radicaux hydroxyles peuvent être produit par des procédés photochimiques et non photochimiques. [Tableau B.1].

Tableau B.1 : des procédés photochimiques et non photochimiques

| Procédés non-photochimiques | Procédés photochimiques |
|-----------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
| Oxydation électrochimique | Photolyse de l'eau (UV / H_2O) |
| Electro-Fenton | Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV / H_2O_2) |
| Sonolyse | Photolyse de l'ozone (UV / O_3) |
| Radiolyse | UV / H_2O_2 / O_3 |
| Peroxonation (O_3 / H_2O_2) | Photocatalyse hétérogène |
| Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2) | Photo-Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2 / UV) |

I.B.2. Procédés photochimiques

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, Soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène et ozone), des catalyseurs (principalement le dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de Fenton).

I.B.2.1. La photolyse de l'eau

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessite une source artificielle de rayonnement. (Généralement des lampes à haute pression de mercure ou arc à xénon) ou l'irradiation par des rayonnements solaires. En effet, en raison de leur propriété à

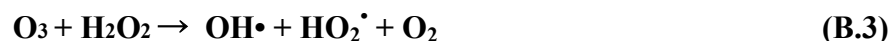
Chapitre I: étude bibliographique

absorber la lumière UV, les molécules sont activées par les photons avant d'être dégradées. la photolyse peu oxydé certain composés organiques



I.B.2.2 Photolyse en présence d'ozone (O_3/UV) :

Sous le rayonnement UV l'ozone en solution aqueuse génère H_2O_2 (Eq B.2) et initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq B.3). l'irradiation UV accroît également la dégradation des polluants par formation des radicaux OH^\bullet directement par décomposition de H_2O_2 (Eq B.4). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées



I.B.2.3. Photo-peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$)

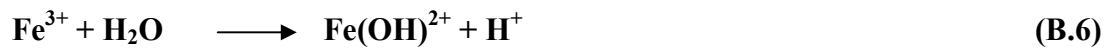
Dans le système ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$), l'ozone absorbe les radiations UV et produit du peroxyde d'hydrogène (B.2) qui forme des radicaux hydroxyles par photolyse de H_2O_2 (Eq. B.3). L'ajout du peroxyde d'hydrogène accélère la décomposition de O_3 en radicaux OH^\bullet (Eq. B.4). Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est le résultat d'un effet synergique dû à l'ensemble des réactions : ozonation, photodécomposition directe et décomposition radicalaire Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande, mais ce procédé est lui aussi limité par la faible solubilité de O_3 et de sa réactivité lente sur H_2O_2 .

I.B.2.4. Photocatalyse homogène (système $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$) : procédé Photo-Fenton

La photolyse homogène est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement. L'irradiation du système Fenton par rayonnement UV permet d'augmenter considérablement la vitesse de formation des radicaux OH^\bullet par rapport au procédé Fenton classique (Eq B.5). Dans les conditions optimales de pH (pH : 3- 4), l'ion fer (III) se trouve en grande partie sous forme $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ (Eq B.6). Cette espèce absorbe la lumière UV dans la région $250 < \lambda < 400$ nm nettement mieux que l'ion Fe^{3+} . La réduction photochimique de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ en solution

Chapitre I: étude bibliographique

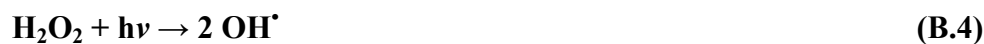
aqueuse permet de produire des OH^\bullet supplémentaires d'une part (Eq B.7) et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part. Le peroxyde d'hydrogène présent dans le milieu réactionnel peut aussi être photolysé à des longueurs d'onde inférieures à 300 nm pour induire la formation du radical hydroxyle (Eq B.4)



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 , de l'intensité lumineuse et du pH.

I.B.2.5. Photolyse de H_2O_2 (H_2O_2 / UV)

La photodécomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $\text{UV} \leq 300 \text{ nm}$ (Eq B.4)



Le H_2O_2 est lui-même attaqué par les radicaux OH^\bullet



I.B.2.6. Photocatalyse hétérogène :

Une source lumineuse dans le domaine de l'ultra violet induit des réactions photoélectrochimiques à la surface d'un photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2



Ces réactions sont la source de la formation des radicaux hydroxyles

I.B.3 Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée

Par rapport aux procédés classiques de traitement des eaux les procédés d'oxydation avancée présentent des avantages du fait qu'elle :

- ne nécessite pas l'ajout de produits;
- permet la minéralisation complète des polluants organiques en dioxyde de carbone ; eau et ions minéraux ;
- Simple installation ;

Chapitre I: étude bibliographique

- Production in situ de radicaux réactifs ;
- Dégradation rapide.

Les inconvénients

- Contraintes techniques ;
- Non adapté au traitement de grands volumes ;
- Colmatages des filtres ;
- Efficacité et durée de vie de la lampe limitée ;
- Eaux usées troubles posent des problèmes ;
- TiO_2 ne favorise pas la dégradation à des concentrations supérieures à 100 ppm [11].

I.B.4. Matériaux semiconducteurs

Un semi-conducteur est un solide dont la conductivité électrique σ varie exponentiellement avec la température T selon l'équation (B.9) :

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\left(-\frac{\Delta H_c}{RT}\right)} \quad (\text{B.9})$$

où

σ_0 : facteur pré-exponentiel (S.m^{-1})

ΔH_c : l'enthalpie de conduction (kJ/mol).

La valeur de résistivité électrique à température ambiante des matériaux semi-conducteurs est comprise entre 10^{-2} et $10^9 \Omega.\text{cm}$. De ce fait, ils se situent entre les bons conducteurs ($10^{-6} \Omega.\text{cm}^{-1}$) et les isolants (10^{14} à $10^{22} \Omega.\text{cm}^{-1}$) La résistivité électrique d'un semi-conducteur dépend fortement de la température.

Un matériau conducteur se caractérise soit par le chevauchement des niveaux énergétiques des bandes de valence et de conduction (FigureB.1) soit par la présence des électrons libres en permanence sur sa bande de conduction (FigureB.1), de sorte que les électrons peuvent se déplacer facilement. C'est le cas des métaux qui sont de bons conducteurs électriques[12].

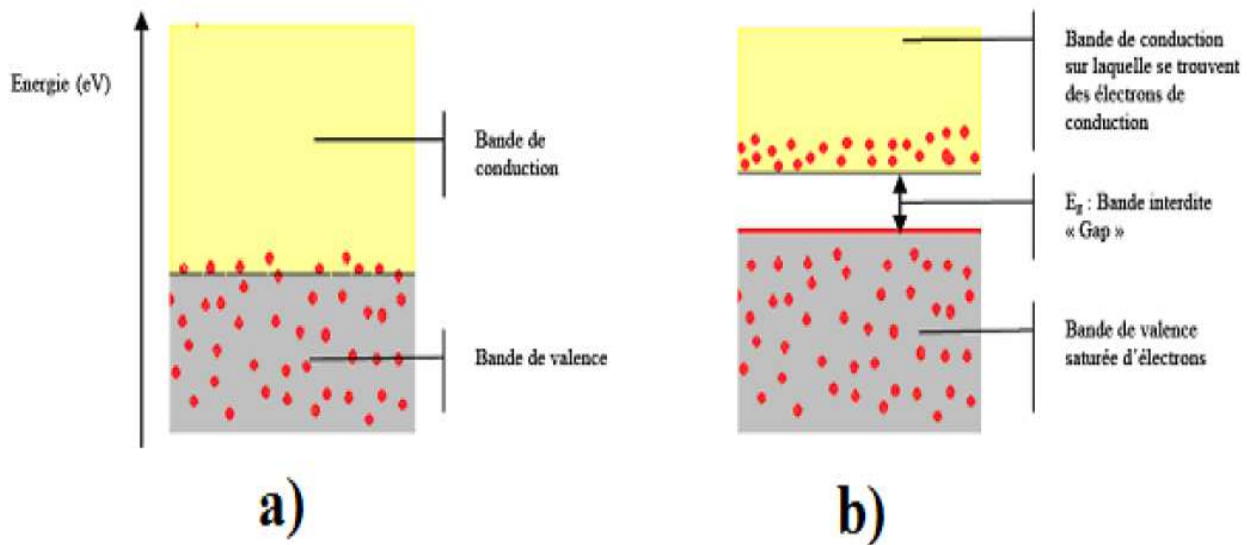


Figure B.1: configuration des bandes électroniques d'un matériau conducteur: a) chevauchement des bandes de valence et de conduction, b) présence des électrons sur la bande de conduction [13]

I.B.4.1.Types de semiconducteur :

I.B.4.1.a. Les semiconducteur de type n :

Les semiconducteurs de type n possède des niveaux additionnels entre la bande de valance et la bande de conduction. Ces niveaux sont occupés à basse température s'il y a une excitation énergétique convenable, alors leurs électrons peuvent passer dans la bande de conduction vide.

I.B.4.1.b. Les semiconducteur de type P :

Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons (un niveau accepteur d'électron), donc un excès de trous, considérés comme positivement chargé. L'introduction d'atome accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence. L'énergie à fournir aux électrons de la bande valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence [14].

Les semiconducteurs n et p sont classés dans le tableau (B.2)

Chapitre I: étude bibliographique

Tableau B.2: Les semiconducteurs de type n et p [14]

| Semiconducteur de type n | Semiconducteur de type p |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|
| ZnO, CdO, HgO, SnO ₂ , As ₂ O ₅ , Pb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , GeO ₂ , MoO ₃ , Ta ₂ O ₅ , WO ₃ , UO ₃ , Nb ₂ O ₅ | NiO, Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CoO, Cu ₂ O, Ag ₂ O, PtO |

I.B.4.2 Le semiconducteur TiO₂

TiO₂ est un oxyde semi-conducteur de type **n** caractérisé par la présence de lacunes en oxygène (TiO_{2-x}) [15]. Il appartient à la famille chimique des oxydes de métaux de transition. Il est produit industriellement depuis le début du 20^{ème} siècle comme pigment pour peintures blanches, en remplacement des oxydes de plombs très toxiques. La production actuelle de TiO₂ dépasse les 4 millions de tonnes par an et est utilisé principalement pour les peintures, les plastiques, les papiers où TiO₂ joue le rôle de pigment blanc et d'opacifiant. Une part plus réduite de la production globale est aussi consommée par l'industrie alimentaire (colorant) et pharmaceutique (dentifrice, excipient pour comprimés et gélules) [16].

TiO₂ existe sous plusieurs formes allotropiques: quatre variétés cristallines naturelles correspondant à l'anatase (structure quadratique), au rutile (structure quadratique), à la brookite (structure orthorhombique).

L'anatase, le rutile et la brookite sont les trois formes allotropiques naturelles les plus courantes dont les structures cristallines sont représentées par la (figure.B.2) Leur unité de base est un octaèdre. Les trois structures diffèrent par le degré de distorsion des octaèdres ainsi que par le mode de leur enchainement. En effet, la structure de l'anatase est construite sur des octaèdres associés par les arrêtes, alors que celle du rutile est plutôt fondée sur des octaèdres liés par les angles. Enfin dans la brookite, les octaèdres sont connectés par les côtés et par les angles (Figure.B.2).

Parmi les composés semiconducteurs à base d'oxydes (ZnO, CeO₂,...) et de sulfures (CdS, ZnS,...) utilisés en photocatalyse [23], TiO₂ est le plus actif pour la dégradation de polluants. De plus il présente les avantages d'être non toxique, moins cher et surtout stable par rapport à ses homologues oxydes et sulfures qui se dégradent pendant le processus photocatalytique.

Chapitre I: étude bibliographique

l'oxyde de Zinc est aussi choisi comme un photocatalyseur a bon prix de revient et une haute photoactivité et même gap d'énergie (3.2 eV) que le TiO_2 mais le ZnO est instable dans les milieux acides, il présente aussi une désactivation rapide [17]

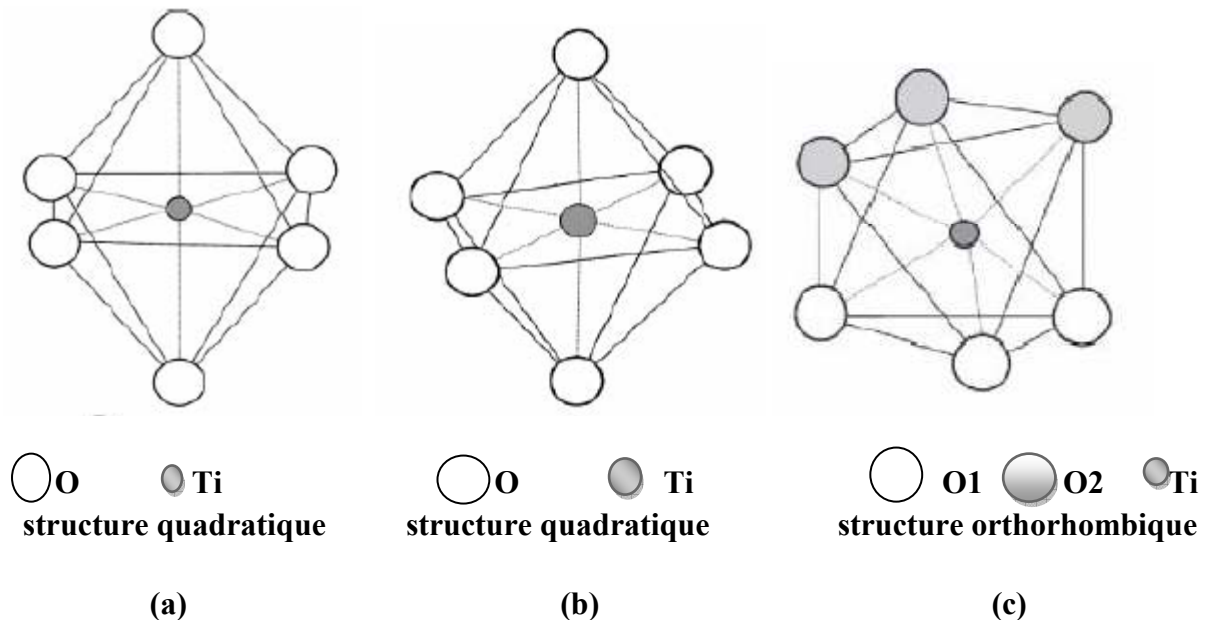


Figure B.2: Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO_2 : Anatase (a), Rutile (b) et Brookite (c) [18]

I.B.5.Principe de la photocatalyse hétérogène :

La photocatalyse est un phénomène dans lequel une substance appelée photocatalyseur modifie la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière. Lors de cette réaction le catalyseur n'est ni consommé, ni altéré.

Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes :

Etape1: Transfert des molécules de la phase liquide ou gazeuse vers la surface à travers la couche limite ;

Etape 2: Adsorption de la molécule cible sur la surface du TiO_2 ;

Etape 3: Réaction photocatalytique sur la molécule adsorbée ;

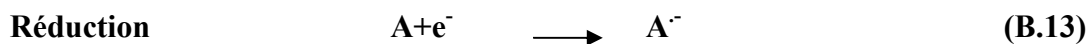
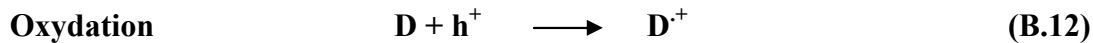
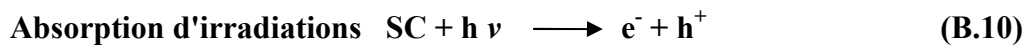
Etape 4: Désorption des produits de réaction ;

Etape5: Transfert de produits de réaction de la couche limite vers la phase liquide ou gazeuse.

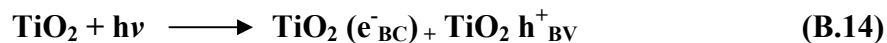
Chapitre I: étude bibliographique

La photocatalyse hétérogène repose sur l'excitation d'un semi-conducteur (SC) jouant le rôle d'un catalyseur. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence (BV) entièrement remplie, et une bande de conduction (BC) complètement vide.

La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape 3. Son principe consiste en la promotion d'un électron (e^-) de la bande valence vers la bande de conduction à l'issue de l'irradiation d'un matériau catalyseur semiconducteur avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap d'énergie. Ceci résulte dans la création de photo-trous (h^+) dans la bande de valence (Figure B.3). La formation de paires électron/trou (e/h^+) à la surface du (SC) est à l'origine de son activité photocatalytique. En effet, comme l'illustrent les réactions suivantes ((B.11) à (B.14)), les photo électrons (e^-) et les photo trous (h^+) peuvent soit se recombiner en engendrant de la chaleur (B.12) soit demeurer séparés pour s'impliquer dans des réactions de transfert d'électrons avec les espèces en solution, autrement dit l'oxydation d'un donneur d'électrons (D) (réducteur) (réaction B.13) ou réduction d'un accepteur d'électrons (A) (oxydant) (réaction B.14) [19]:



On peut ainsi résumer cette formation de paires électron/trou dans l'équation ci-dessous (BC : bande conduction et BV : bande valence) :



Chapitre I: étude bibliographique

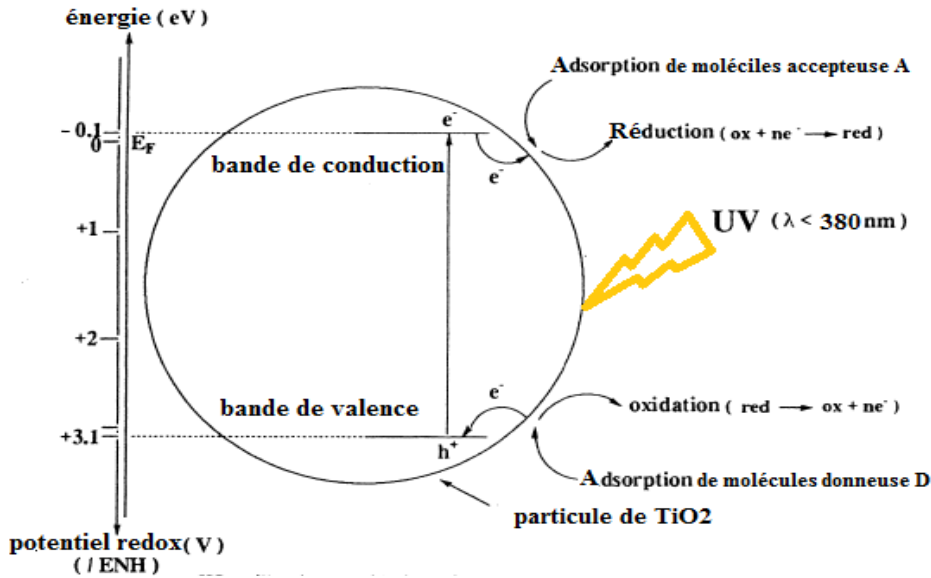
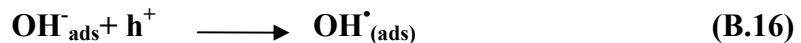
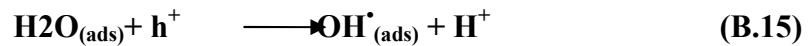
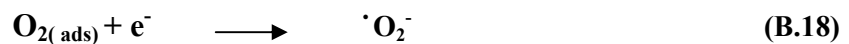


Figure.B.3: Schéma simplifié du mécanisme de dégradation photocatalytique [18]

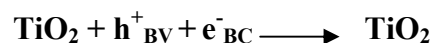
Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du(SC) ((B.16),(B.17) et (B.18)) en forment des radicaux hydroxyles et R^{\bullet}



Par ailleurs, les photoélectrons piégés par l'oxygène moléculaire présent à la surface de TiO_2 peuvent également former des ions super-oxydés ($\bullet O_2^-$) suivant la réaction :



En absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde



Ces réactions montrent l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [14]

Chapitre I: étude bibliographique

I. C: généralité sur les argiles et les minéraux argileux

I.C.1. Introduction

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée par des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que: les carbonates, la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique, En procédant à la séparation par lévigation des constituants des argiles en fonction de leurs tailles, on s'est rendu compte que leurs propriétés de plasticité et d'adsorption sont imputables à la présence de particules fines de taille inférieure à 2 μm . Ainsi, on a défini la fraction argileuse fine comme étant la fraction formée de minéraux argileux de différentes natures et dont la taille des particules est inférieure à 2 μm . L'isolation de cette fraction de minéraux argileux nécessite la conjugaison de différentes attaques chimiques, décrites dans la partie expérimentale (chapitre II), permettant la purification de l'argile.

I.C.2. Structures cristallines des minéraux argileux

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydraté leurs structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres (couche T) et de couche d'octaèdres (couche O) en alternance. L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire, représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et est notée d_{001} . La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d_{001}\sin(\theta) \quad (\text{C.20})$$

Chapitre I: étude bibliographique

Avec :

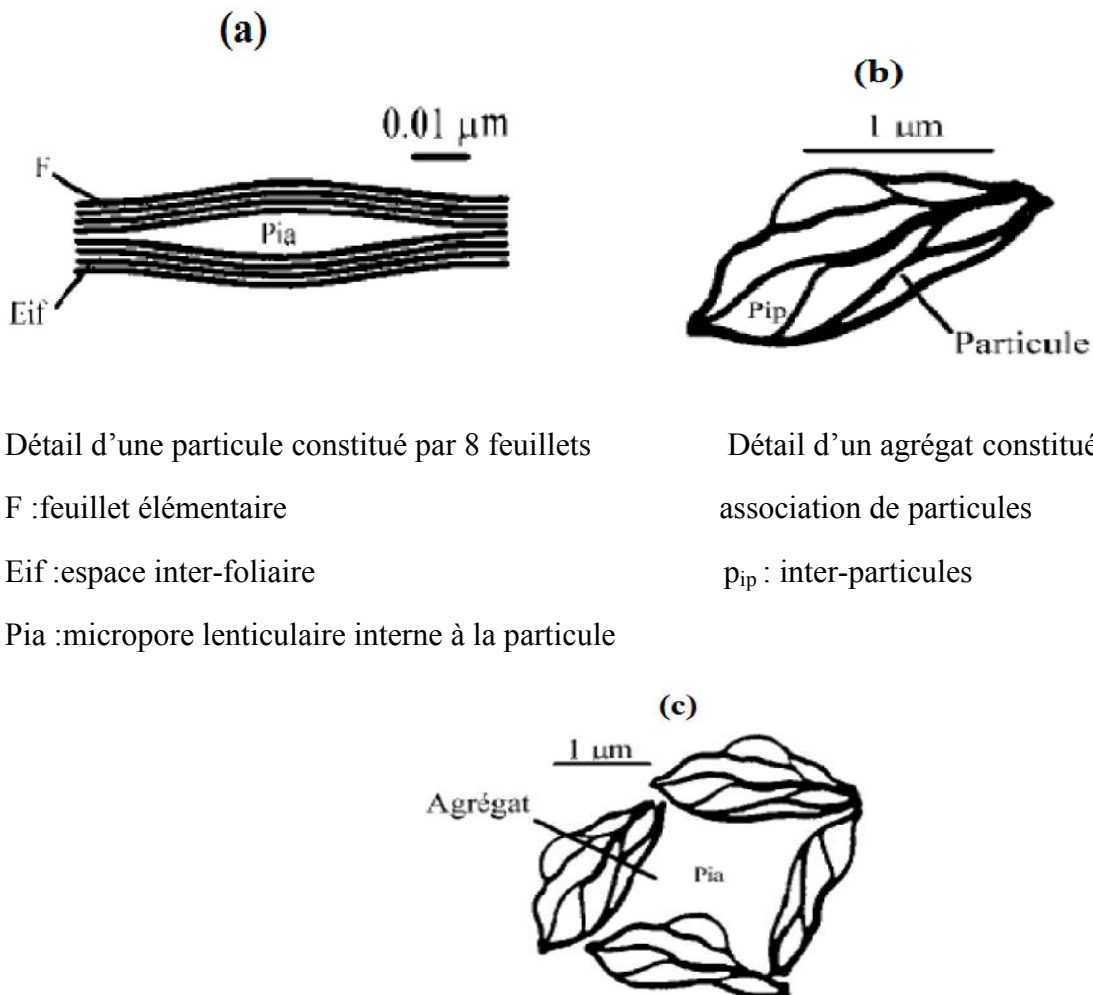
λ : angle de diffraction

θ : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

d_{001} : distance basale

I.C.3.Organisation des espaces poreux :

La granulométrie du matériau argileux et le type d'association des feuillets, des particules et des agrégats aboutit à l'apparition de différents types d'espaces poreux (Figure 2.2) [18]. On distingue alors trois types de porosité :



Détail d'une particule constituée par 8 feuillets

F :feuillelet élémentaire

Eif :espace inter-foliaire

Pia :micropore lenticulaire interne à la particule

Détail d'un agrégat constitué par association de particules

p_{ip} : inter-particules

Représentation schématique

D'un arrangement d'agrégats

Pia : pore inter-agrégats

Figure C.1: Les différents types d'espaces poreux [21]

Chapitre I: étude bibliographique

La porosité intraparticulaire correspond au vide créé suite à une variation dans un empilement non cohérent des feuillets formant une particule primaire. (Figure C.1. a). Cette porosité est due à l'empilement des feuillets des argiles gonflantes.

La porosité inter-particulaire correspond au vide entre les particules primaires formant un agrégat. Elle est susceptible de diminuer jusqu'à atteindre la valeur de l'espace interfoliaire pour les argiles fortement compactées. Pour la porosité inter-particulaire, la taille du pore formé est entre 2 et 50 nm (Figure C.1. b). [21]

La porosité inter-agrégats est analogue à la porosité inter-particulaire : elle est formée par l'espace laissé libre par le rassemblement de plusieurs agrégats. La porosité inter-agrégat est généralement très proche de la porosité inter-particulaire. Quelques pores de taille plus importante peuvent cependant apparaître quand les agrégats sont éloignés les uns des autres (Figure C.1.c).

I.C.4 Classification des argiles :

Pour pouvoir classer des argiles, plusieurs facteurs ont été pris en considération tels que la composition, le type de la structure et la capacité d'échange cationique (CEC).

Selon la structure on distingue trois groupes :

- Un groupe constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique (T.O) ou 1 :1.
- Un groupe constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique (T.O.T) ou 2 : 1.
- Un groupe constitué de deux couches octaédriques et deux couche tétraédrique (T .O.T.O) ou 2 :1 :1[14].

Chaque groupe est divisé en deux sous groupe suivant que les couches octaédriques sont di ou trioctaédriques. Tableau C.1

Chapitre I: étude bibliographique

Tableau C.1: la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces [14]

| Groupe de minéraux Argileux | Espèce Minérale | Epaisseur de feuillet en (Å) | Structure T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdre |
|-----------------------------|-----------------|------------------------------|------------------------------------------------------------|
| Kaolinites | Kaolinite | 7 | Minéraux à 2 couches T-O T-O |
| | Halloysite | 7 | |
| | Dickite | 7 | |
| Sméctites | Montmorillonite | 10 | Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T |
| | Saponite | 15 | |
| | Beidellite | 10 | |
| | Nontronite | - | |
| Illites | Illite | 10 | H ₂ O, cation |
| Vermiculites | Vermiculite | 14,5 | |
| | Muscovite | - | |
| Micas | Biotite | - | |
| Chlorites | Chlorite | 14 | Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O |
| Spiolites | Sépiolite | 12 | Minéraux en lattes |
| Plygoskites | (écume de mer) | 12 | T-O-T T-O-T |
| | Attapulgate | - | T-O-T |

I.C.5. Principaux types d'argile

Parmi les principaux types d'argile on citera : la kaolinite, l'illite et la montmorillonite [22].

I.C.5.1. La kaolinite

La kaolinite ne présente aucune substitution isomorphique, les charges disponibles pour la fixation de cations hydratables ne se trouvant qu'en bordure des feuillets élémentaires.

Chapitre I: étude bibliographique

Le diamètre de la particule est de l'ordre de $1\mu\text{m}$ Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique, la particule élémentaire comporte quelques dizaines de feuillets. N'ayant pas de substitution isomorphe les liaisons entre feuillets sont très stables.

I.C.5.2. L'illite :

Le feuillet élémentaire est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique (T.O.T). Dans les couches tétraédriques un cation Si^{4+} sur quatre est remplacé par un cation Al^{3+} . Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions potassiums K^+ anhydres situés entre les feuillets.

Le potassium situé entre les feuillets compense les charges internes et bloque toute hydratation et expansion foliaire.

La particule primaire d'illite comporte une dizaine de feuillets qui lui donne une largeur de $0,3\mu\text{m}$ et une épaisseur de 10nm .

I.C.5.3. La montmorillonite

Dans ce cas aussi, le feuillet élémentaire est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédrique (T.O.T). Le déficit de charge interne aux feuillets est provoqué par des substitutions de cations Al^{3+} en couche octaédrique par des cations Mg^{+2} . Ce déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations hydratés échangeables localisés entre les feuillets (Figure C.2). L'épaisseur des feuillets dépendra de l'état d'hydratation.

Le nombre de feuillets dépend des paramètres minéralogiques, la nature des cations échangeables et la concentration en sels de la solution. L'unité morphologique est un assemblage bord à bord de particules primaires qui constituent des rubans plus ou moins chiffonnés. Le mécanisme de l'hydratation est dominé dans les montmorillonites par la porosité inter agrégats et la porosité interparticulaire.

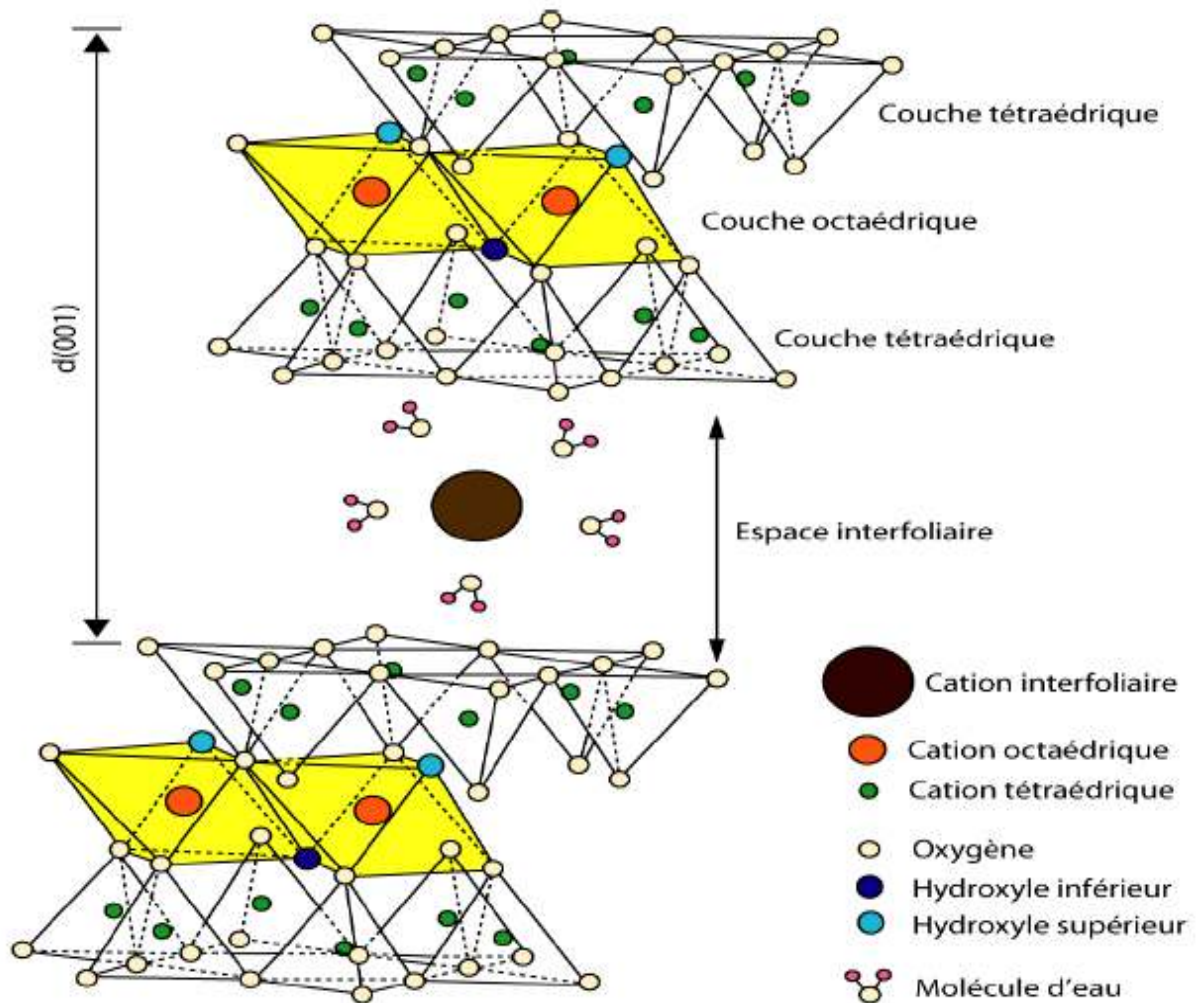


Figure C.2 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [18].

I.C.5.3.a. Propriétés de la montmorillonite

Les substitutions isomorphiques dans la partie cristalline de la montmorillonite sont à l'origine de la charge négative à la surface des feuillets. Cette charge négative, appelée charge permanente, permet à la montmorillonite d'échanger des cations (capacité d'échange cationique, CEC) et d'adsorber des molécules d'eau (capacité de gonflement). La montmorillonite a plusieurs autres caractéristiques intéressantes qui peuvent être résumées par sa grande surface spécifique, son coût modéré et son état colloïdal.

I.C.5.3.b. capacité d'échange cationique (CEC)

La capacité d'échange cationique de la montmorillonite est sa capacité à échanger des cations par d'autres présents dans une solution. [23] a montré l'importance de la structure réticulaire de la montmorillonite dans sa capacité d'échanges. Dans les pyrophyllites, les unités réticulaires sont simplement empilées les unes sur les autres et il n'y a pas de

Chapitre I: étude bibliographique

possibilités d'échanges. Par contre, lorsque ces unités sont séparées par des espaces plus ou moins larges contenant de l'eau et des cations échangeables, le phénomène devient possible. La capacité d'adsorption de la surface de la montmorillonite dépend largement des dimensions des particules, des liaisons rompues et des défauts présents. Cette capacité augmente avec la diminution de la grandeur des particules. La capacité d'échange interne est plus intéressante parce qu'elle reflète le déficit de charge dans la structure des feuillets et la capacité d'adsorption des argiles. La capacité d'échange est la somme du nombre d'ions absorbés entre les feuillets de la structure de l'argile et de ceux adsorbés sur la surface externe. Cette capacité se trouve typiquement dans un intervalle de 70 à 160 meq/100 g. Elle permet, étant donné la grande surface de la montmorillonite, de fixer très efficacement les cations des métaux lourds, des cations organiques et quelques hydrocarbures.

I.C.5.4. Les bentonites :

Les bentonites sont des argiles d'origine volcanique, constituées principalement de montmorillonite; l'altération et la transformation hydrothermale de cendres des tufs volcaniques riches en verre entraînent la néoformation des minéraux argileux, qui font partie principalement du groupe des smectites. Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle contient plus de 75 % de montmorillonite ; cette dernière fut découverte pour la première fois en 1847 près de Montmorillon, dans le département de la Vienne (France).

La bentonite est une argile douée de propriétés de surface (caractère, affinité pour l'eau, capacité d'adsorption de composés électropositifs,...).

Les caractéristiques physico-chimiques, les propriétés clarifiantes des bentonites d'origines diverses firent l'objet de nombreuses études.

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent dans l'ouest Algérien. On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), et Mostaganem (M'zila)[14][24].

I.C.6. Les argiles pontées ou à piliers :

Les argiles à piliers d'oxydes métalliques (traduit du terme en anglais Pillared Interlayered Clays (P.I.L.C)) peuvent être obtenues par le procédé dit de pontage (pillaring en anglais).

Chapitre I: étude bibliographique

Ce procédé consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal issus au préalable de l'hydrolyse de l'élément métallique et à calciner par la suite à température élevée (300 – 500°C) pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique [25] (Figure C.3). La distance basale interlamellaire d_{001} de la smectite intercalée par des espèces de polycations métalliques (d_2) augmente par rapport à celle caractéristique du minéral argileux de départ (d_1). Cette distance connaît une légère diminution dans le matériau final d'argile à piliers d'oxydes métalliques (d_3) suite à la déhydroxylation et la déshydratation mises en jeu au cours de la calcination. Le pontage confère au minéral argileux une stabilité thermique accrue et l'ouverture de ses espaces interfoliaires engendre par conséquent une augmentation de sa surface spécifique et de son volume microporeux [26].

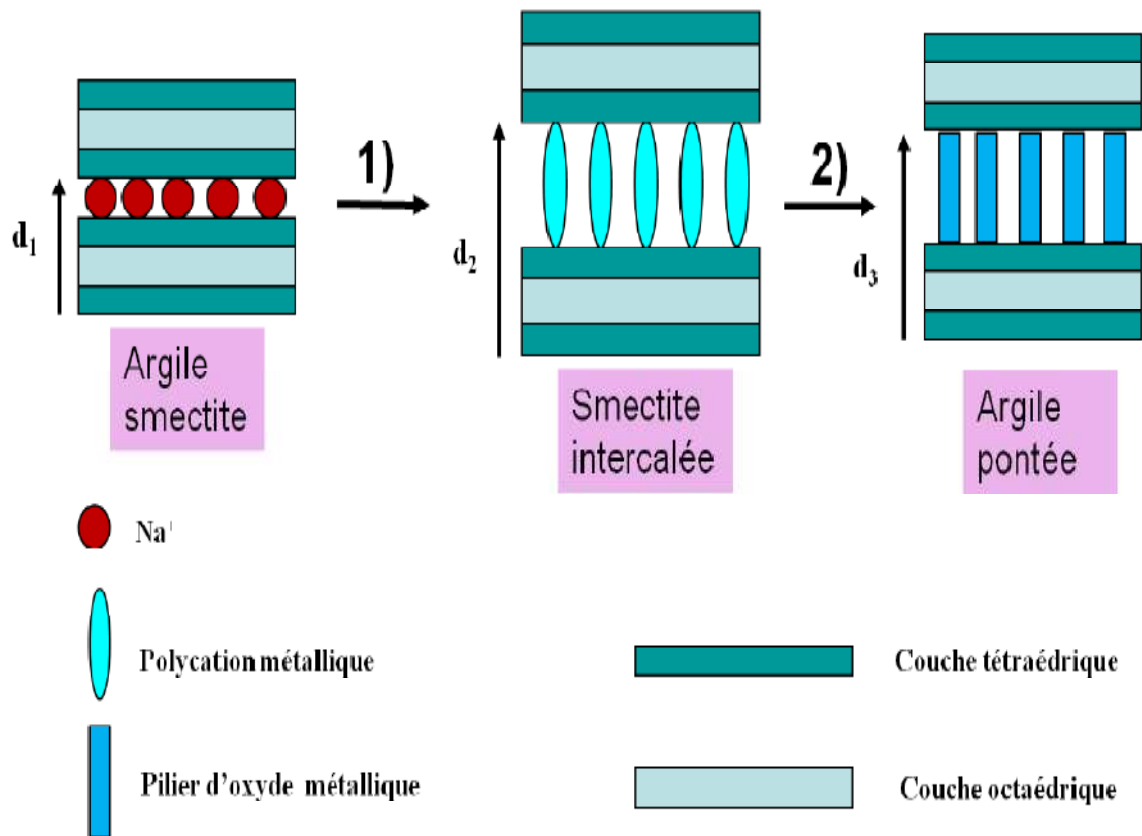


Figure C.3: Représentation schématique des étapes mises en jeu dans la technique de pontage des argiles, $d_1 < d_3 < d_2$. [18]

Etape 1 : intercalation de l'oligomère cationique du métal

Etape 2 : calcination

II.1. Produits et réactifs chimique utilisés :

- Bentonite de Roussel (Maghnia)
- Chlorure de sodium (NaCl) 99,0%(panreac)
- Nitrate d'argent (AgNO_3) 99,9% (Ampere)
- Tetra-isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 97%
- Acide chlorhydrique (HCl) 37,5% (panreac)
- Chlorure de Zinc (ZnCl_2)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98% (panreac)
- Isopropanol
- Dioxyde de titane (TiO_2) Degussa(P25)
- 4-chlorophénol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClO}$)

II.2.Appareillage :

- Photoréacteur
- Centrifugeuse (Eppendof 5840)
- Four de calcination
- pH mètre (scott geate CG820)
- Etuve (memmert)
- Spectrophotometer UV-VISIBLE (UV-1700 pharma spec)
- Diffractomètre de rayon X (X'Pert Pro MPD PANalytical)

II.3. Protocole expérimental :

Une solution de 50ml de 4-CP d'une concentration $C_0 = 10\text{ppm}$ (0,01g/l) est introduite dans le réacteur. A cette solution on ajoute une quantité de catalyseur. Pour atteindre l'équilibre d'adsorption à la surface du catalyseur, la solution est agitée à l'obscurité durant 60 min à l'aide d'un agitateur magnétique. En plus cette agitation permet une répartition homogène du catalyseur ainsi qu'une bonne dissolution d'oxygène nécessaire à l'oxydation. Après 60 min d'adsorption et avant d'allumer la lampe, un prélèvement est effectué afin de déterminer la quantité de polluant adsorbé correspondant au début de la cinétique de dégradation. Après ce prélèvement la solution est immédiatement irradiée [Figure II.1]. Des prélèvements sont effectués à des temps différents (20,40, 60, 90, 120,180 mn). Ces échantillons sont filtrés à travers des filtres Millipore (porosité $0,45\mu\text{m}$) afin d'éliminer le TiO_2 puis analysés.

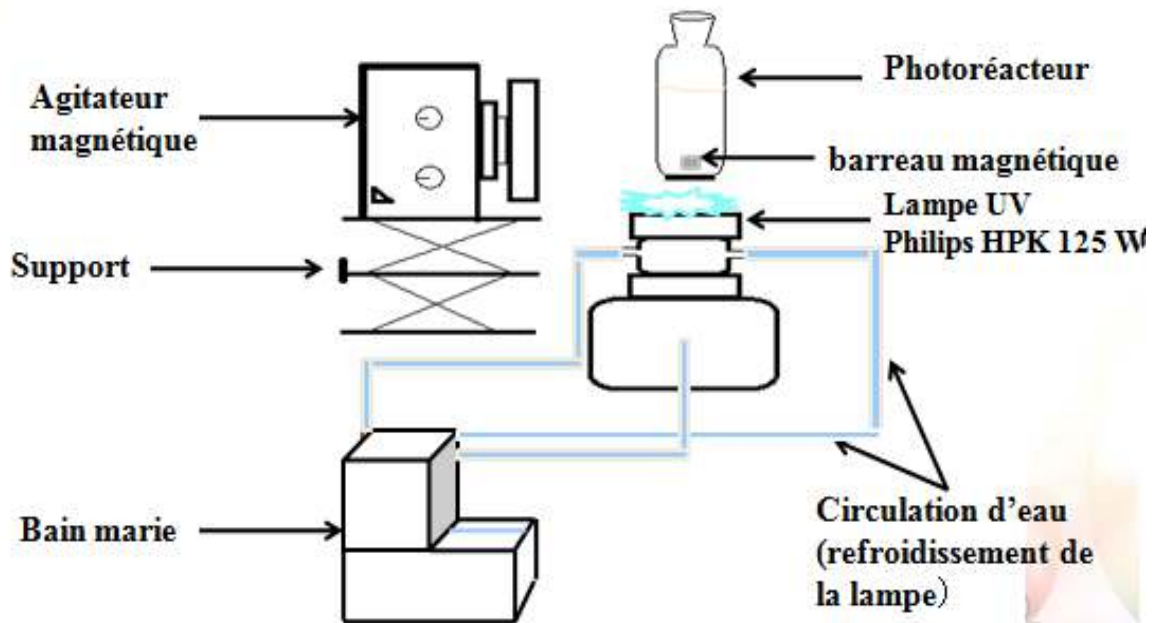


Figure II.1 : Dispositif expérimental de photocatalyse

II.4. Photoréacteur et source d'irradiation :

Le photoréacteur utilisé est un cylindre de pyrex à col étroit et ouvert. Avec un diamètre de 4cm et une hauteur égale à 9cm et son volume est de 100 ml. Ce photoréacteur est irradié par sa face inférieure [Figure II.1]. La source d'irradiation lumineuse est une lampe à vapeur de mercure Philips HPK 125W. Le spectre d'émission de cette lampe est discontinu avec un maximum à 365 nm [Figure II.2].

Un système de circulation d'eau est installé autour de cette lampe permettant l'absorption des radiations infrarouges pour éviter l'échauffement du réacteur et par la suite du milieu réactionnel.

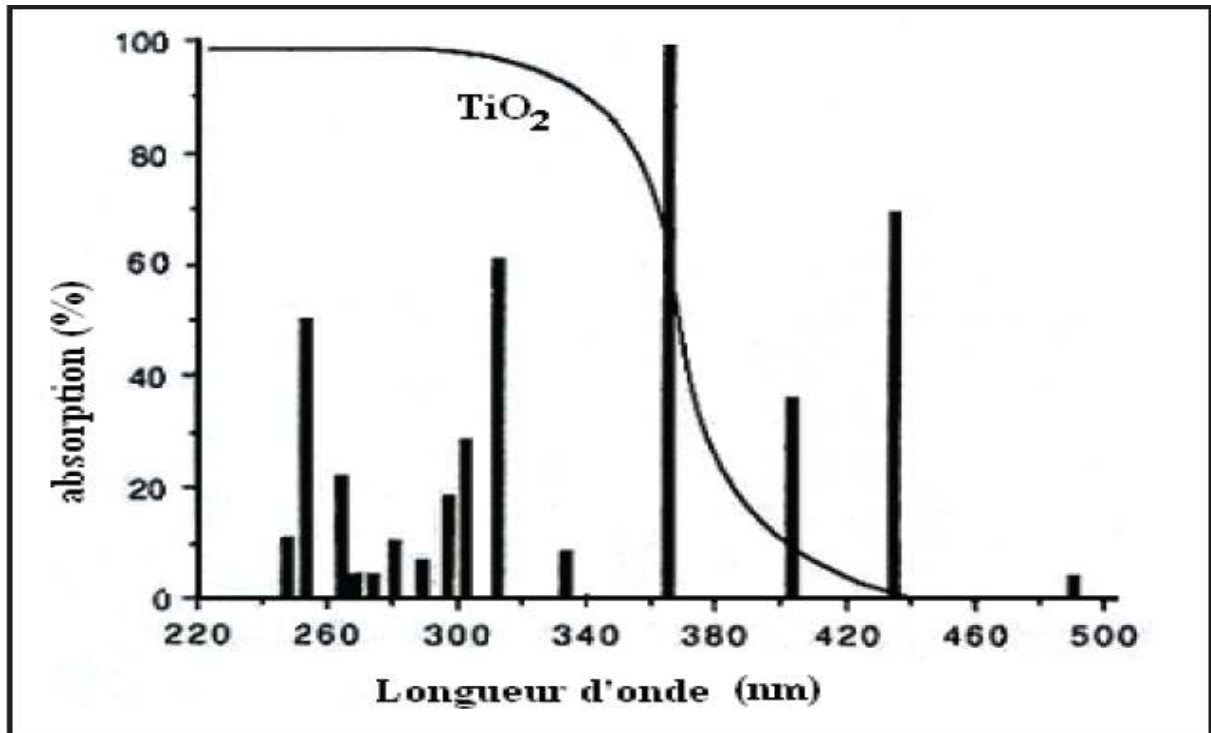


Figure II.2: Spectre d'émission de la lampe Philips HPK 125W et d'absorption du TiO_2 .

II.5. Méthode d'analyses

II.5.1. Mesure de l'irradiation :

Les irradiations ont été mesurées par un radiomètre type VLX-3W équipé de trois sondes (cellules photoélectriques) permettant de mesurer la puissance d'irradiation en (mW/cm^2) des différents types de rayonnements UV (UV-A ou UV-B ou UV C):

- Sonde CX-365 : calibrée pour la zone spectrale 355-375 nm (UV-A)
- Sonde CX-312 : calibrée pour la zone spectrale 280-320 (UV-B)
- Sonde CX-254 : calibrée au spectrale 254 nm (UV-C)

Le radiomètre mesure l'irradiation des pics centrés.

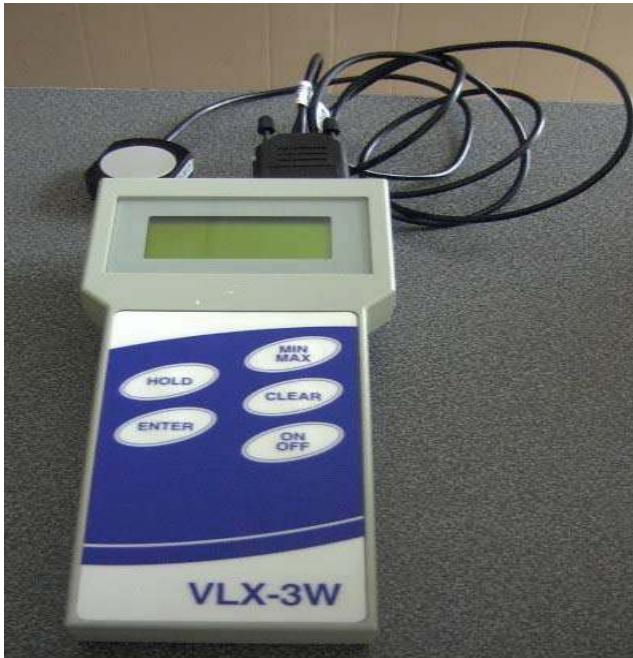


Figure II.3: Radiomètre VLX-3W équipé d'une sonde CX.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Tableau II.1 : les résultats de mesure de la puissance de l'irradiation de la lampe

| Longueur d'onde (nm) | Puissance de l'irradiation (mW/cm^2) |
|----------------------|--------------------------------------------------------|
| 365 | 0,125 |
| 312 | 0,028 |
| 254 | 0,03 |

II.5.2. Analyses par spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

L'absorbance est défini comme suit:

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T \quad (\text{II.1})$$

Avec:

I_0 : Intensité lumineuse incidente

I : Intensité lumineuse transmise

T : Transmittance

La loi de Beer-Lambert [Eq 2] indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique (épaisseur de la solution traversé par la lumière).

$$A_\lambda = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon_\lambda \ell C \quad (\text{II.2})$$

Avec :

A_λ : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde (sans unité).

ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde λ et de la nature chimique de l'entité (cm^2/mol).

ℓ : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/cm^3)

Les analyses ont été réalisées par un spectrophotomètre UV-visible de type UV-1700 pharma spec

II.5.3. Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés (cristaux, minéraux, argiles...) du fait que leurs atomes sont arrangés selon des plans cristallins spécifiques. Le principe de la méthode repose sur la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires favorablement orientée sous un angle θ par rapport au faisceau incident. Ceci se traduit dans le diffractogramme, représentant l'intensité en fonction de l'angle de diffraction.

Nos analyses ont été effectuées sur un diffractomètre X'Pert Pro MPD PANalytical équipé d'un goniomètre θ - θ dédié à l'analyse qualitative des échantillons. Le rayonnement incident est engendré par la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) avec les conditions de mesures suivantes : intensité de tube à rayon X = 40 kV ; le courant de tube = 30mA . Les analyses ont été réalisées dans l'intervalle angulaire $[5-80^\circ]$ en 2θ .

II.7. Préparation des catalyseurs :

L'ensemble de nos catalyseurs sont supportés par une argile. Aussi, il est essentiel de donner le plus grand soin à la purification de ce support.

II.7.1. Purification de la bentonite :

Le but de la purification est l'élimination des impuretés cristallines (Quartz, Feldspath, calcite) qui se trouvent dans la bentonite naturelle et le remplacement des cations échangeables par le sodium et surtout l'obtention des fractions granulométriques inférieures à $2\mu\text{m}$.

200g de bentonite Roussel sont dispersés dans 2 litres d'eau distillée, le mélange est agité mécaniquement pendant huit heures afin d'assurer une meilleure dispersion.

Après la décantation de la suspension, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl(1M) et la suspension est soumise de nouveau à une agitation mécanique pendant quatre heures, cette opération est répétée quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile par l'ion sodium(Na^+).

Afin d'éliminer l'excès de NaCl, nous avons procédé à des lavages par de l'eau distillée, c'est-à-dire, le surnageant est remplacé par l'eau distillée et la suspension est

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

soumise à une agitation mécanique pendant quatre heures, cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la séparation devienne difficile.

La suspension est ensuite soumise à une agitation mécanique pendant 15 minutes puis mise dans des éprouvettes de deux litres, la fraction, inférieure à $2\mu\text{m}$ est siphonnée par aspiration des dix premiers centimètres après huit heures de repos. La quantité siphonnée est remplacée par l'eau distillée. L'opération est répétée autant de fois jusqu'à ce que la suspension devienne limpide.

La suspension obtenue par siphonage est séparée et lavée quatre fois avec l'eau distillée par centrifugation afin d'éliminer les impuretés restantes et de récupérer la montmorillonite sodique.

Afin d'éliminer les sels résiduels, nous avons procédé à la dialyse, la montmorillonite sodique en suspension ainsi obtenue par centrifugation est mise dans des sacs d'acétate de cellulose. Ces derniers sont mis dans des cristallisoirs (récipients) remplis d'eau distillée. Cette eau est changée toute les 24 heures jusqu'à ce que le test de nitrate d'argent devienne négatif.

Enfin, la montmorillonite sodique est séchée dans l'étuve à 40°C afin d'éliminer l'eau qu'elle contient.

Après séchage la montmorillonite est broyée dans un mortier pour obtenir une poudre fine ; que nous avons symbolisé par : Mont-Na

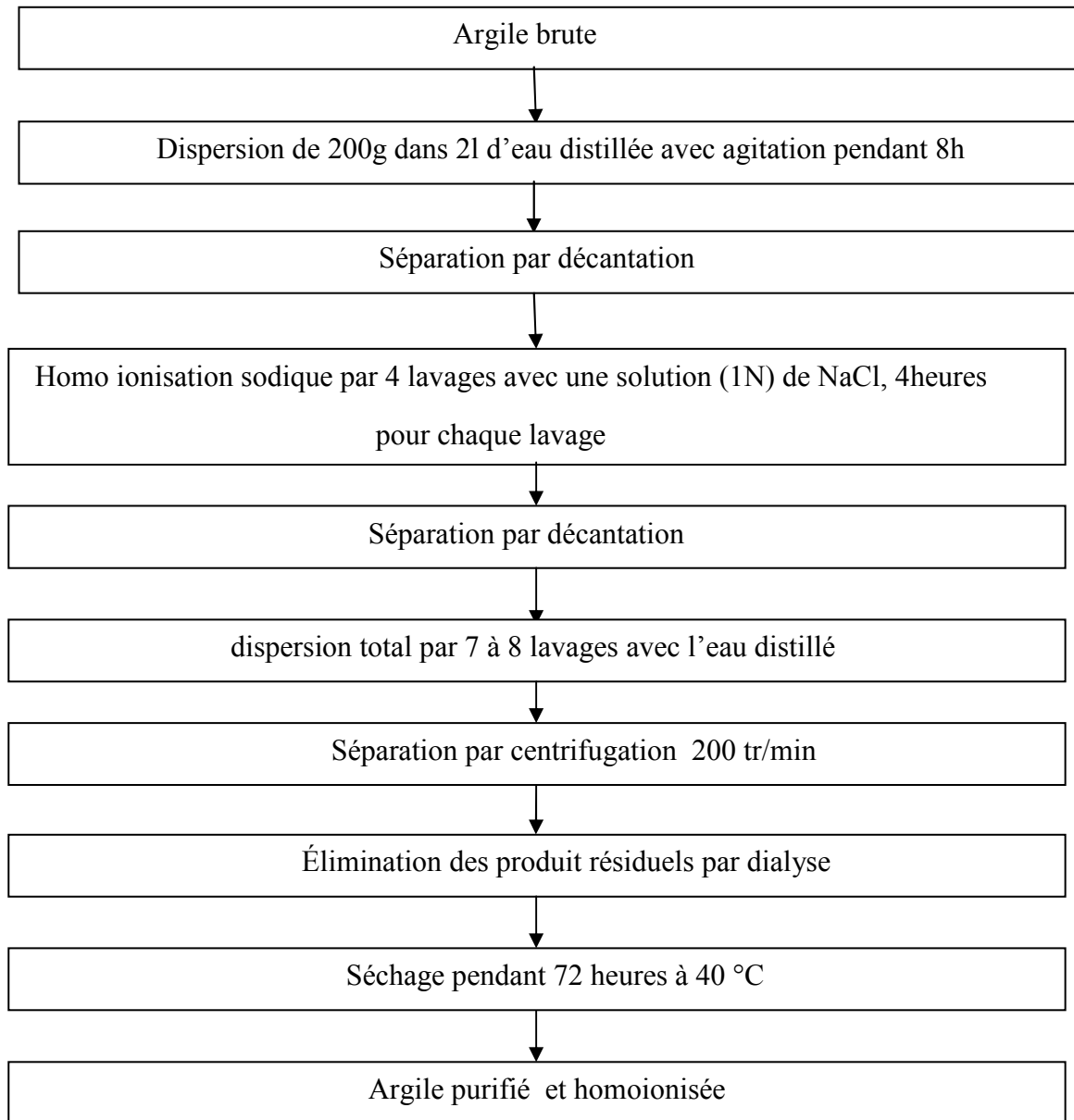


Figure II .4: Les différentes étapes pour la purification de la bentonite

II 7.2.Préparation du catalyseur TiO₂ :

Ce catalyseur a été préparé à partir d'un polymère cationique. Ce dernier est obtenu en ajoutant à une solution d'acide chlorhydrique HCl (1M), une solution de tetra-isopropoxyde de titane Ti(OCH(CH₃)₂)₄ goutte à goutte sous forte agitation. Conditions de préparation :

- Concentration de HCl : 1 (mole/l) ;
- Le rapport molaire HCl / Ti = 4 ;
- Le temps nécessaire pour la formation du polymère est de 24 heures. Après 24 heures de repos on obtient un précipité blanc, il est lavé, séché puis calciné à 400°C.

II.7.3.préparation du catalyseur Mont-Ti :

Le pontage des argiles est une modification chimique de la structure du minéral argileux dont le principe général consiste à former au sein de ses espaces interfoliaires des piliers d'oxydes métalliques [15].

Le polymère cationique a été préparé à partir d'une solution de tetra-isopropoxyde de titane Ti(OCH(CH₃)₂)₄ qu'on ajoute goutte à goutte à une solution de HCl avec une forte agitation pendant 3heures.

Cette Opération a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Concentration de HCl : 1 (mole/l) ;
- Le rapport molaire HCl / Ti = 4 ;
- Le temps nécessaire pour la formation du polymère est de 3heures.

Ensuite le polymère cationique est inséré dans la Mont-Na. L'insertion est réalisé on ajoutant goutte à goutte le polymère préparé à une solution de Mont-Na à 1% de façon que :

$$\text{Ti /Mont-Na} = 10 \text{ mmole / g}$$

Le mélange est soumis à une forte agitation pendant une nuit pour assurer l'insertion des polycations dans les espaces interfoliaires de la bentonite.

La fraction solide est récupérée à l'aide de la centrifugeuse. Elle est lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer l'excès du polymère.

Le complexe inorgano-montmorillonitique récupéré est séché dans une étuve à 40°C pendant 3 jours ensuite calciné dans un four à 400°C pendant 3 heures.

Le diagramme ci-dessous résume le protocole d'intercalation:

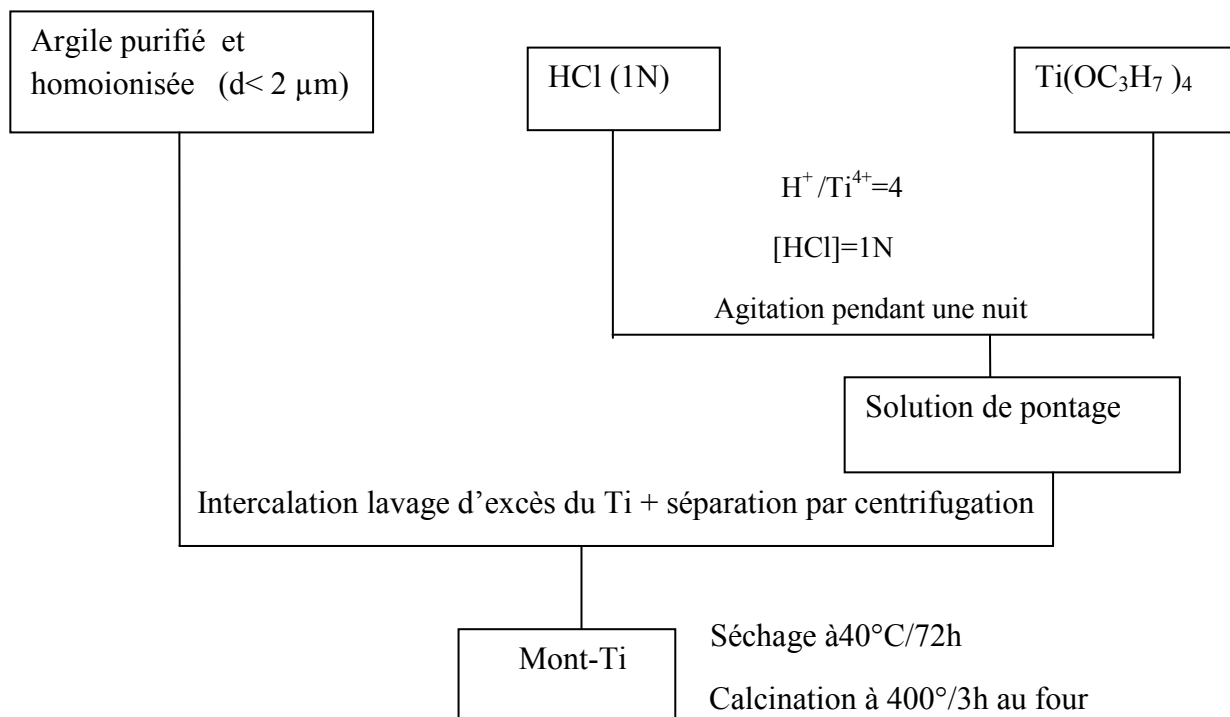


Figure II.5: Diagramme d'intercalation de la Mont-Ti

II.7. 4. Préparation du catalyseur Mont-Zn :

Le polymère cationique a été préparé à partir d'une solution de chlorure de Zinc ($ZnCl_2$) qu'on ajoute à une solution d'hydroxyde de sodium NaOH. Le solvant dans ce cas est constitué d'eau distillée et d'isopropanol de même volume. le mélange est laissé 4 heures sous une forte agitation.

Dans une première expérience on a ajouté un tensioactif CTAB (céthyle triméthyle ammonium bromide) à l'argile comme il est mentionné dans le protocole expérimental (c'est pour conférer des propriétés hydrophobes à l'argile). Malheureusement la calcination a entaché le catalyseur de beaucoup de cendre à cause du fait que la calcination doit être réalisée sous un flux d'azote. Aussi nous avons refait l'expérience sans CTAB.

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

Cette Opération a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- ZnCl_2 et NaOH à 1:1 M
- H_2O :isopropanol (50:50)
- Le temps nécessaire pour la formation du polymère est de 4 heures

Le polymère préparé est ajouté goutte à goutte avec un débit constant à une solution de Mont-Na à 1%, de façon à avoir le rapport :

$$\text{Zn /Mont-Na} = 10 \text{ mmole / g}$$

Le mélange est soumis à une forte agitation pendant une nuit pour assurer l'insertion des polycations dans les espaces interfoliaires de la bentonite.

Le catalyseur obtenu à l'aide d'une centrifugeuse est lavé plusieurs fois avec l'eau distillée.

Le complexe inorgano-montmorillonitique récupéré est séché dans une étuve pendant une nuit à 40°C ensuite calciné dans un four à 500°C pendant 4 heures [17].

Le schéma ci-dessous résume le protocole d'intercalation

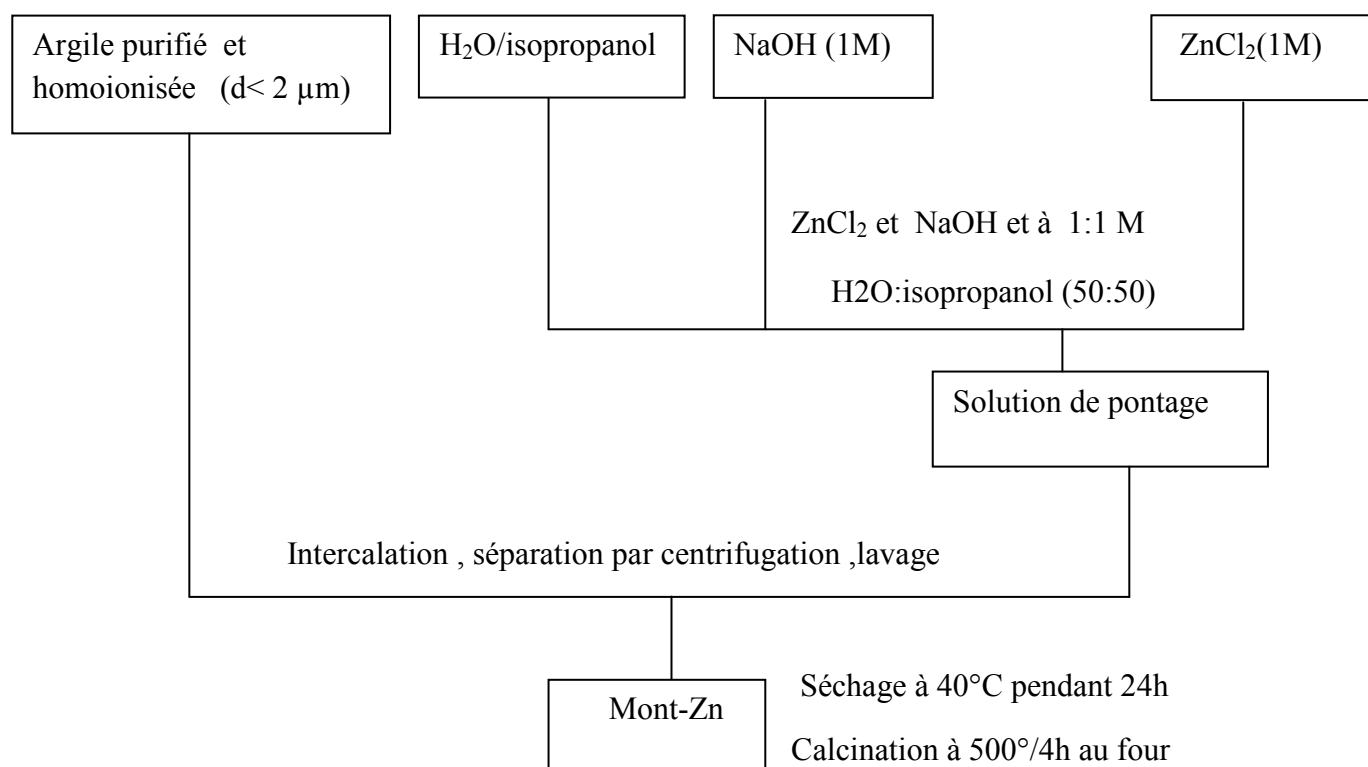


Figure II.6 : Diagramme d'intercalation du Mont-Zn

II.7.5. Préparation des catalyseurs à base de Mont-Ti –Zn :

Afin d'améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur à base de titane nous lui avons ajouté de faible quantité de zinc avec des teneurs de 2, 5 et 10% en masse par rapport au titane. Cette opération a été faite par deux procédés différents : par pontage mixte et dopage.

II.7.5.1. Préparation des catalyseurs à base de Mont-Ti –Zn par pontage mixte

Dans ce cas le zinc et le titane sont fixés sur le support argileux en les introduisant sous forme de polycation préparé dans les mêmes conditions précédentes.

Le schéma ci-dessous résume le protocole de pontage

Chapitre II : Matériaux et techniques expérimentales

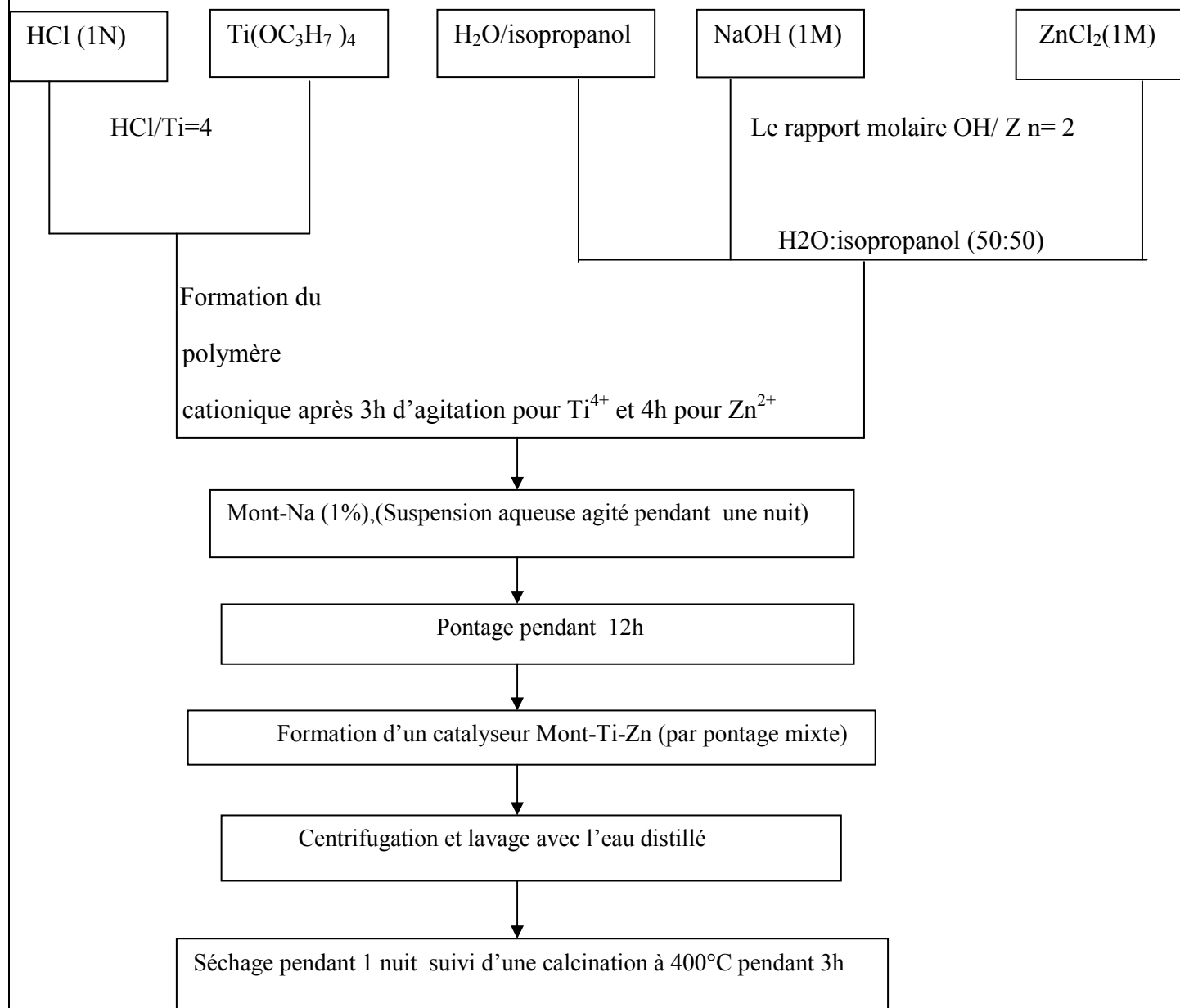


Figure II.7 : Diagramme de préparation de Mont-Ti-Zn obtenu par pontage mixte

II.7.5.2. Préparation des catalyseurs à base de Mont-Ti-Zn par dopage :

La fixation du zinc dans ce cas se fait par échange cationique entre une solution de 1% en Mont-Na et une solution de $ZnCl_2$, le titane est fixé par pontage.

Le schéma ci-dessous résume le protocole de dopage

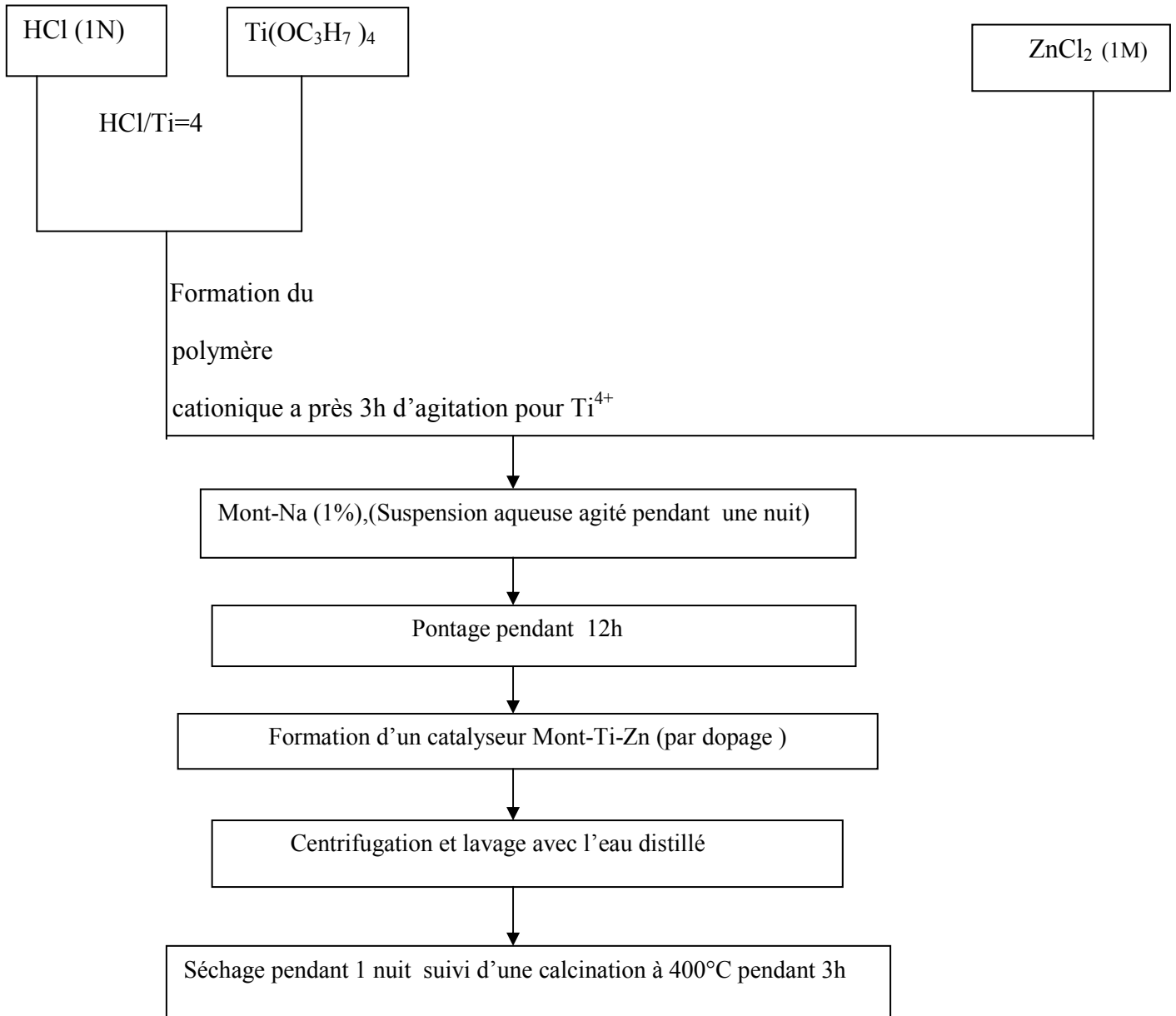


Figure II.8: Diagramme de préparation de Mont-Ti-Zn obtenu par dopage

III.1 caractérisation des photocatalyseurs :

III .1.1.diffraction des rayons X:

Nous représentons par la figure III.1 les différents diffractogrammes des photocatalyseurs préparés :

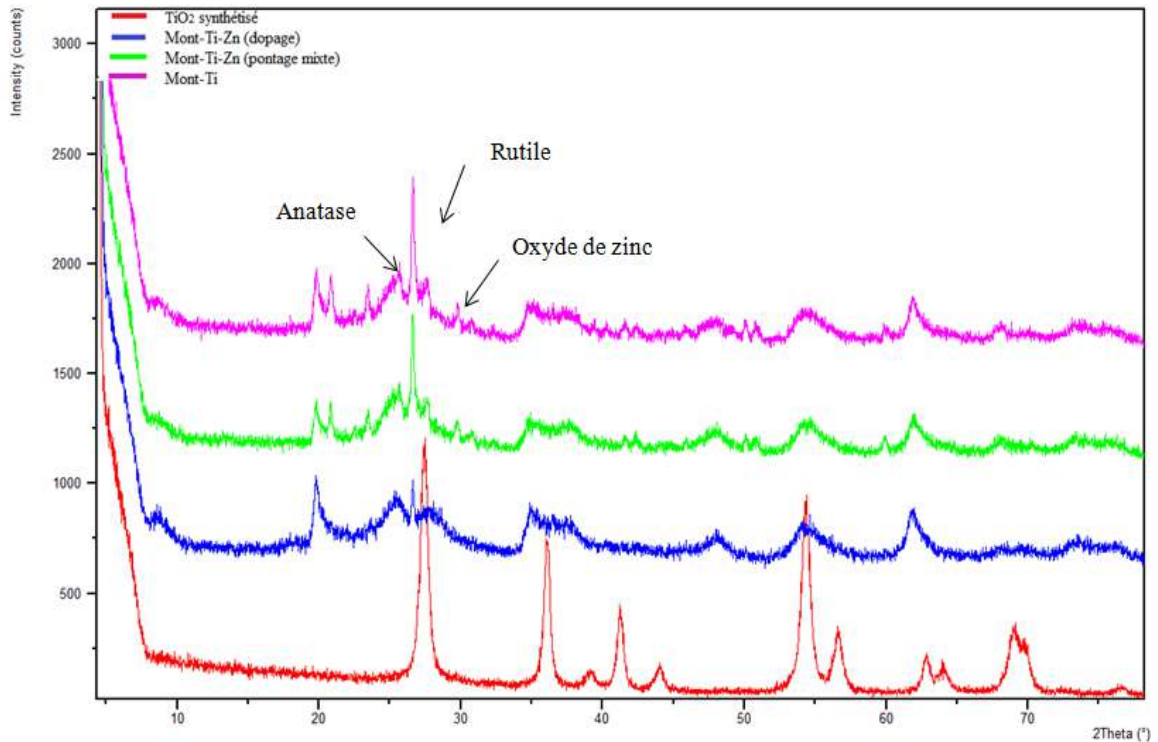


Figure III.1: spectre DRX des différents photocatalyseurs

En comparant les spectres des photocatalyseurs supportés sur l'argile avec le spectre de l'argile brute (figure III.2) nous constatant la disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite). Ce qui confirme que la purification a été bien réalisée.

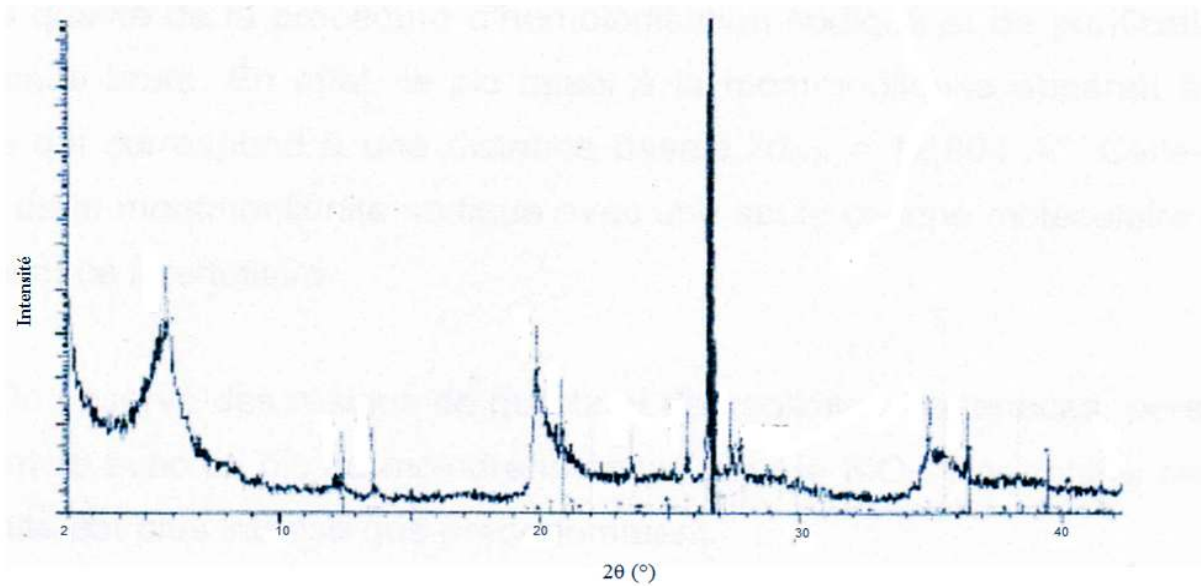


Figure III.2: Diffractogrammes de la bentonite brute [14]

On remarque qu'il y a apparition de raie à ($2\theta = 25,5^\circ$) correspondant à l'anatase sur les trois échantillons (Mont-Ti ; Mont-Ti dopé par pontage de Zn; Mont-Ti dopé par Zn), Ceci confirme que nous avons fait apparaître la phase active du photocatalyseur. Ce qui a conféré une activité à ces trois catalyseurs. Par contre elle n'apparaît pas dans le cas de TiO_2 synthétisé seul.

On observe l'apparition de raie à ($2\theta = 27,5^\circ$) correspondant à la phase rutile sur l'ensemble des échantillons.

La raie à ($2\theta = 31,5^\circ$) correspond à l'oxyde de zinc pour les deux échantillons dopés par l'oxyde de zinc [18].

Nous remarquons aussi qu'il n'y a pas eu apparition de raie correspond à l'espace interfoliaire (elle apparaît en générale entre $2\theta = 4$ et 7°) ceci est du probablement à l'atténuation du rayonnement par le dioxyde de titane formé à la surface de échantillons. D'autre part ce type d'analyse est mieux réalisé en fixant les échantillons sur des lames de verre.

III .1.2.Détermination de la taille des particules :

Dans le cas où le cristal n'est pas soumis à des microcontraintes, la largeur du pic dépend de la taille des particules et des caractéristiques de diffractomètre dans ce cas on peut utiliser l'équation de Scherrer :

Chapitre III : résultats expérimentaux et discussion

$$d = \frac{Kc\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{III.1})$$

Où :

d: taille moyenne de particules en Å ;

β : largeur angulaire du pic de diffraction à mi-hauteur, θ : angle de bragg en radian ;

Kc: constante de sherrer, égale à 1 dans le cas où on suppose que la forme des particules est sphérique ;

λ : longueur d'onde de rayonnement incident en Å dans notre cas égale à 1,54 Å

Le tableau regroupe les valeurs des tailles des grains déduites à partir des spectres DRX et de l'équation de Sherrer.

Tableau III.1: détermination des diamètres des particules

| Catalyseur | | β (Radian) | 2θ(°) | d (nm) |
|---------------------------------------|---------|------------|-------|--------|
| Mont-Ti-Zn Par dopage | Anatase | 0,015 | 25,5 | 105 |
| | Rutile | 0,005 | 27,5 | 316 |
| Mont-Ti-Zn Par pontage Mixte | Anatase | 0,012 | 25,5 | 131 |
| | Rutile | 0,005 | 27,5 | 316 |
| Mont-Ti | Anatase | 0,015 | 25,5 | 113 |
| | Rutile | 0,005 | 27,7 | 316 |
| Oxyde de titane(TiO ₂) | Rutile | 0,015 | 27,5 | 105 |
| TiO ₂ P25 | Anatase | 0,458 | 25,18 | 20 |
| | Rutile | 0,410 | 27,47 | 22 |

Remarque

Dans le cas du rutile les dimensions des particules sont anormalement élevée, ceci est du au fait que la méthode de **Sherrer** ne s'applique que pour des particules de dimension comprise entre 3 et 100 nm.

III.2. Effet du rayonnement lumineux sur la dégradation du 4-CP en absence de catalyseur :

Avant de commencer les différents tests photocatalytique, nous avons fait des essais de photolyses. Nous avons soumis une solution aqueuse de 4-CP à 10ppm aux rayonnements de la lampe utilisée et on a suivi l'évolution de la concentration au cour du temps.

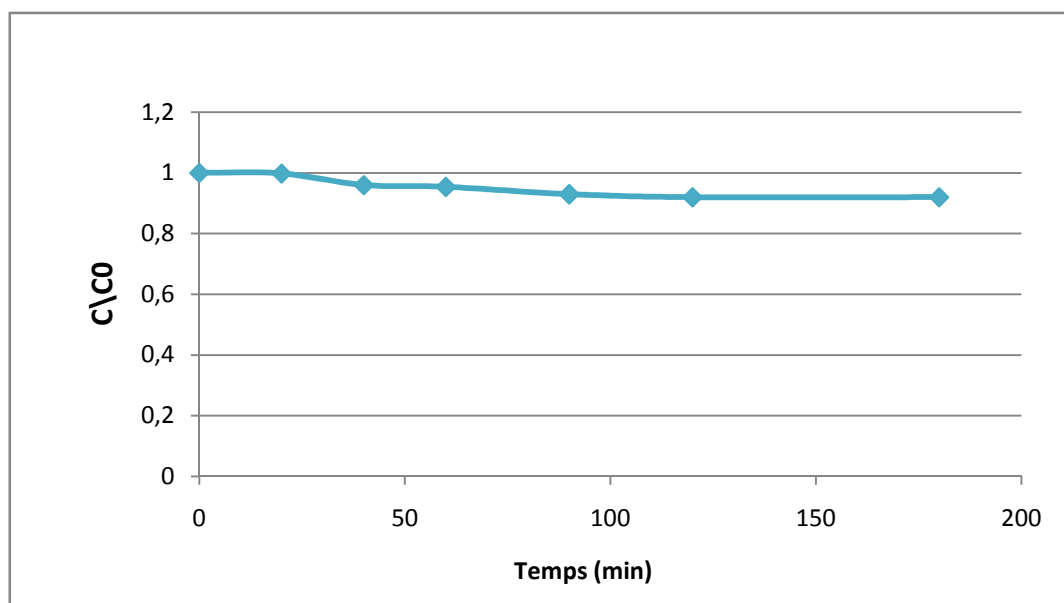


Figure III.3 : photolyse du 4-CP

Résultat et discussion

Les résultats des essais de décomposition du 4-CP sous l'effet des radiations en absence du catalyseur sont présentés dans la figure 3.

D'après ces résultats, on constate que l'effet des radiations sur la décomposition du polluant organique est très faible. La dégradation n'est que 8% au bout de 3heures d'irradiation.

Ce résultat est dû à la faible énergie de flux lumineux incident par rapport à l'énergie de décomposition de la molécule de 4-CP.

Par conséquent il est nécessaire de recourir à un catalyseur afin d'activer la dégradation.

III.3. Adsorption du polluant par les catalyseurs

Des tests préliminaires d'adsorption ont montrés que l'équilibre de l'adsorption est atteint au bout d'une heure.

III.4.Optimisation de la concentration des catalyseurs en solution

Avant de commencer à tester les catalyseurs préparés nous avons d'abord optimisé la concentration des catalyseurs en solution. Cette optimisation a été faite en utilisant le dioxyde de titane commercial Degussa P25.

Nous avons préparé des solutions de 4-CP avec une teneur de 10ppm auxquelles nous avons ajoutés différentes quantités de TiO_2 pour former des solutions à des concentrations de 0.5, 0.6, 0.7, 0.8 g/l en catalyseur.

Le mélange réactionnel est agité vigoureusement pendant 1h à l'abri de la lumière, après avoir prélevé un échantillon (pour déterminer la quantité adsorbé) il est soumis aux radiations pendant 3h. Des échantillons sont prélevés à différents intervalles de temps. Chaque échantillon est filtré par des filtres de $0.45\mu m$ en cellulose, puis analysés par spectrophotométrie UV.

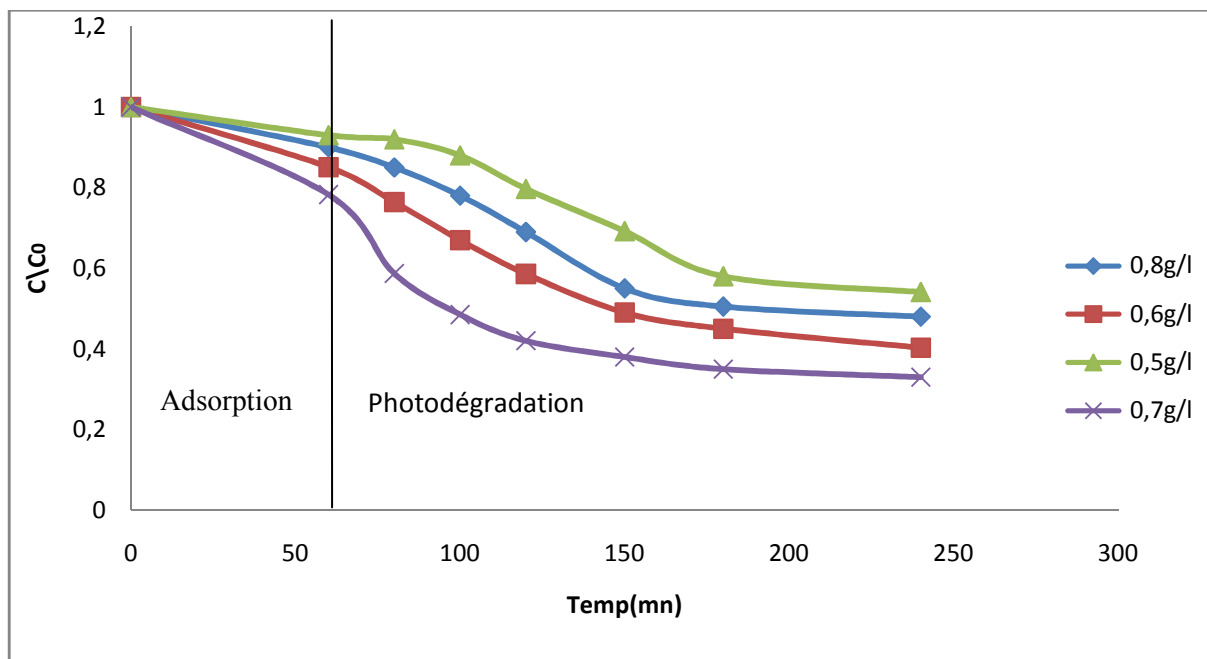


Figure III.4 : dégradation du 4-CP en présence de TiO_2 (degussa)

Résultats et discussion :

La dégradation du 4-CP augmente avec l'augmentation de la quantité du catalyseur jusqu'à un certain seuil à partir duquel la dégradation diminue à cause l'opacité de la solution. la meilleure dégradation est obtenu pour une concentration de 0,7g/l qui correspond à un abattement de 77% en polluant.

III.5. Activité des catalyseurs synthétisés :

L'activité photocatalytique de l'ensemble des catalyseurs a été testée sur la dégradation du 4-CP à 10ppm sous irradiation de la lampe UV.

III.5.1. Activité de TiO_2 synthétisé, libre et supporté :

Nous avons synthétisé du TiO_2 sous sa forme libre et un autre fixé sur le support argileux. Pour pouvoir comparer leurs activités et comme TiO_2 contenu dans le support représente 20% de la masse totale, nous avons utilisé 5 fois plus de catalyseur supporté que celui qui est libre [27].

Les résultats sont présentés sur la **figure III.5**:

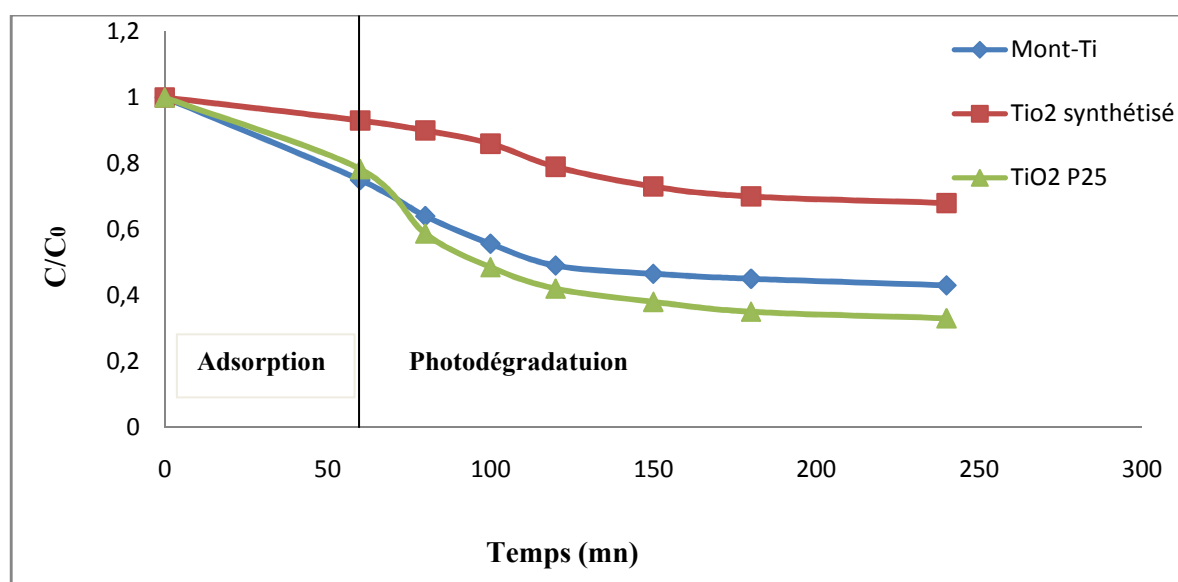


Figure III.5 : photodégradation du 4-CP par les catalyseurs à base de TiO_2

Résultats et discussions :

On remarque que dans tout les cas la réaction de dégradation est plus rapide en présence du catalyseur à base d'argile, que dans le cas du TiO_2 non supporté. L'adsorption des molécules organiques sur l'argile a favorisé leur contact avec le catalyseur, ce qui explique cette amélioration. D'autre part les spectres DRX on montré que le TiO_2 supporté contient plus d'anatase que le TiO_2 libre. Après 3 heures de radiation, le taux de dégradation est de 32% dans le cas de TiO_2 libre, et de 57% en ce qui concerne le TiO_2 supporté par la Montmorillonite.

Toutefois cette activité reste moins élevée que celle du TiO_2 Degussa. En effet ce dernier contient plus d'anatase que les échantillons que nous avons préparés et ses particules sont plus fines.

III.5.2. Activité du catalyseur supporté dopé par l'oxyde de zinc :

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur à base d'argile et de titane nous avons dopé celui-ci par l'oxyde de zinc avec différentes teneurs.

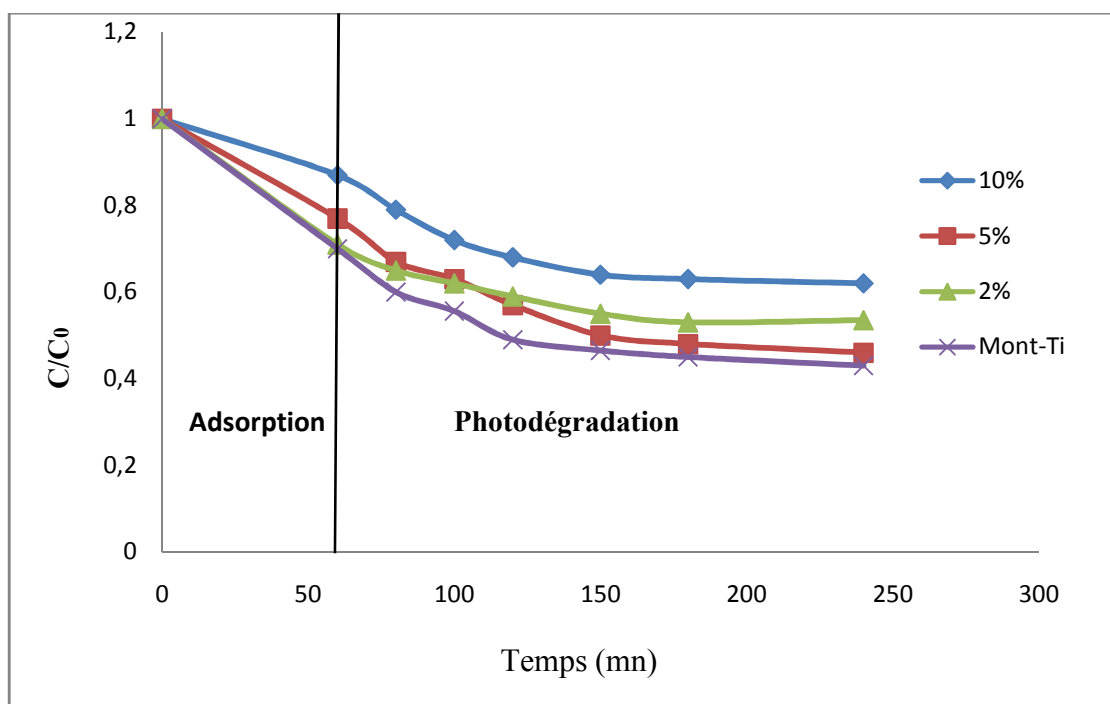


Figure III.6: Photodégradation du 4-CP catalysé Mont-Ti-Zn obtenu par pontage mixte

Résultats et discussions :

Les résultats réunis sur la Figure III.6 montrent que l'oxyde de zinc n'a pas amélioré l'activité du catalyseur. Les trois teneurs que nous avons utilisé nous donne des activités assez proches. La teneur en oxyde de zinc qui a eu le meilleur effet est celui à 5% avec une dégradation de 54%.

L'incorporation des métaux de transitions est un des moyens pour augmenter l'activité photocatalytique du TiO_2 . Ceci permet de piéger les électrons et donc de limiter les recombinaisons. Néanmoins, cette concentration doit être optimisée, une autre concentration provoque l'effet contraire.

III .5.3.Activité du catalyseur supporté ponté par l'oxyde de zinc :

Nous avons poursuivi la recherche d'un autre moyen pour améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur supporté. Dans cette série, nous avons incorporé l'oxyde de Zinc par pontage avec différentes teneurs.

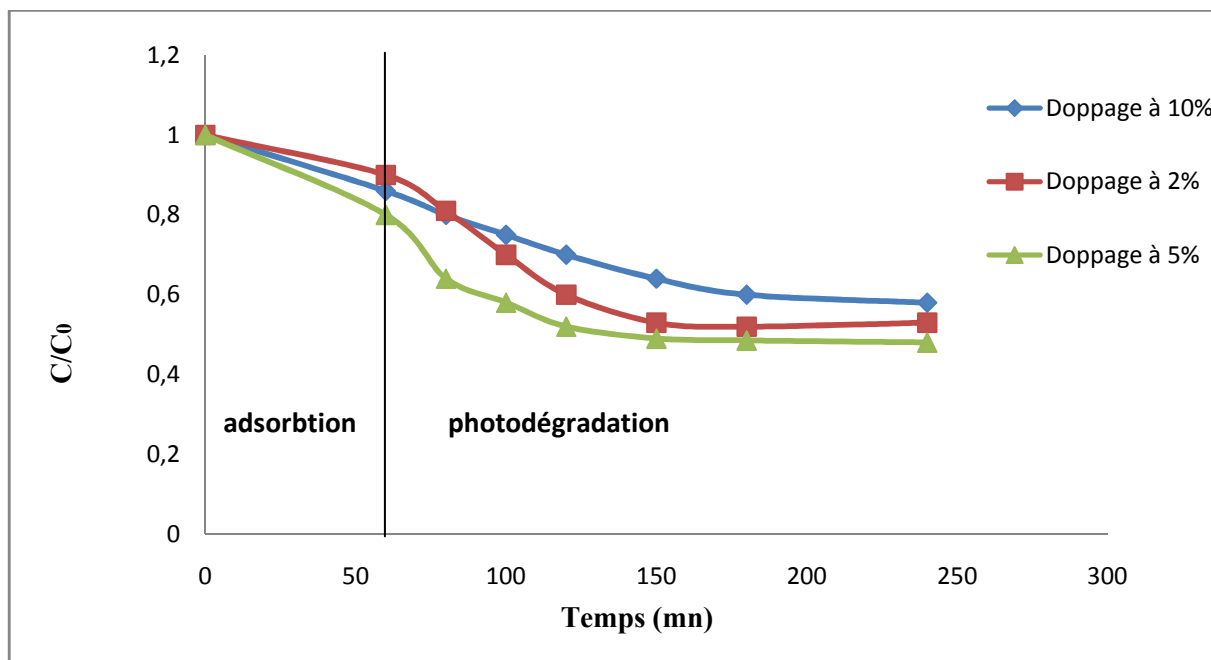


Figure III.7: Photodégradation du 4-CP catalysé Mont-Ti-Zn obtenu par dopage

Résultats et discussions :

Dans ce cas aussi Les Résultats obtenu sont presque les même en comparaison avec l'effet de pontage sauf que cette fois la dégradation du polluant dans cas de 10% de dopage est un peu plus rapide, Les résultats réunis dans le tableau :

Tableau III.2 : les taux de dégradation de Mont-Ti-Zn par pontage mixte et par dopage

| | Taux de dégradation du 4-CP | | |
|---------|-----------------------------|-----|-----|
| | 2% | 5% | 10% |
| pontage | 49% | 54% | 48% |
| dopage | 47% | 50% | 42% |

III .6.Modélisation de la Cinétique de la dégradation photocatalytique :

La cinétique de dégradation au début de la réaction a été modélisée par une réaction de pseudo premier ordre par rapport au polluant.

Les constantes de vitesse k relative à chaque concentration ont été déterminées au cours des 90 premières minutes.

La vitesse de dégradation peut être exprimée par la relation suivante :

$$V = -\frac{d[C]}{dt} = k_r \times [C] \quad \rightarrow \quad -\frac{d[C]}{[C]} = k_r \times dt$$

$$\rightarrow \int_{C_0}^C -\frac{d[C]}{[C]} = \int_{C_0}^C k_r \times dt$$

$$\rightarrow -[\ln c - \ln c_0] = k_r \times t$$

$$\rightarrow -\ln \frac{C}{C_0} = k_r \times t \quad \text{(III.1)}$$

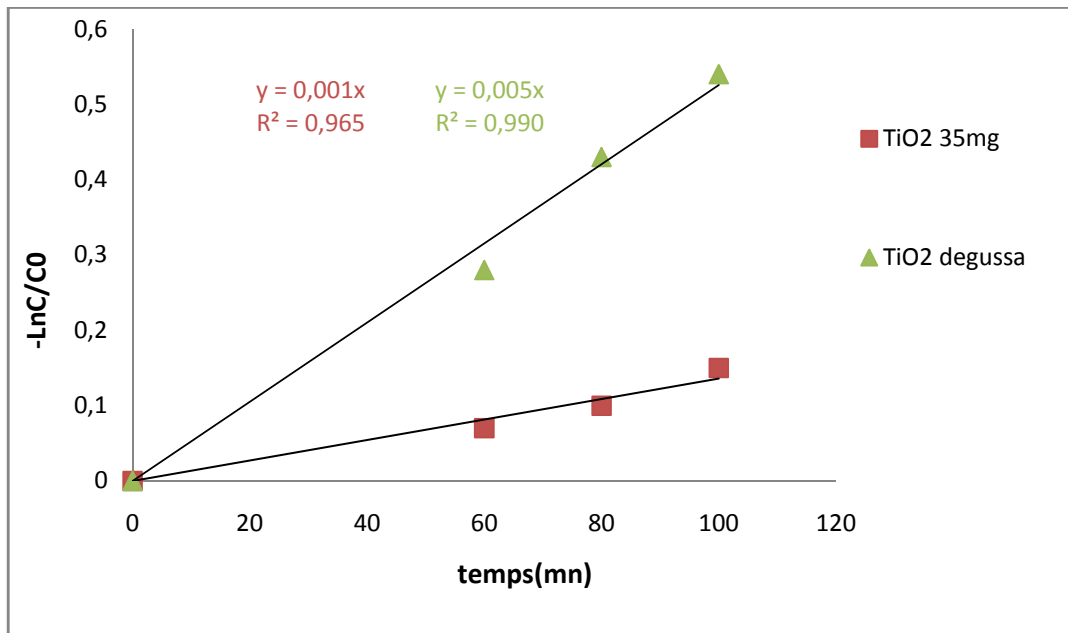


Figure III.8 : cinétique de dégradation du 4-CP en présence de trois types de Catalyseurs TiO₂ et Mont-Ti et degussa P25

Chapitre III : résultats expérimentaux et discussion

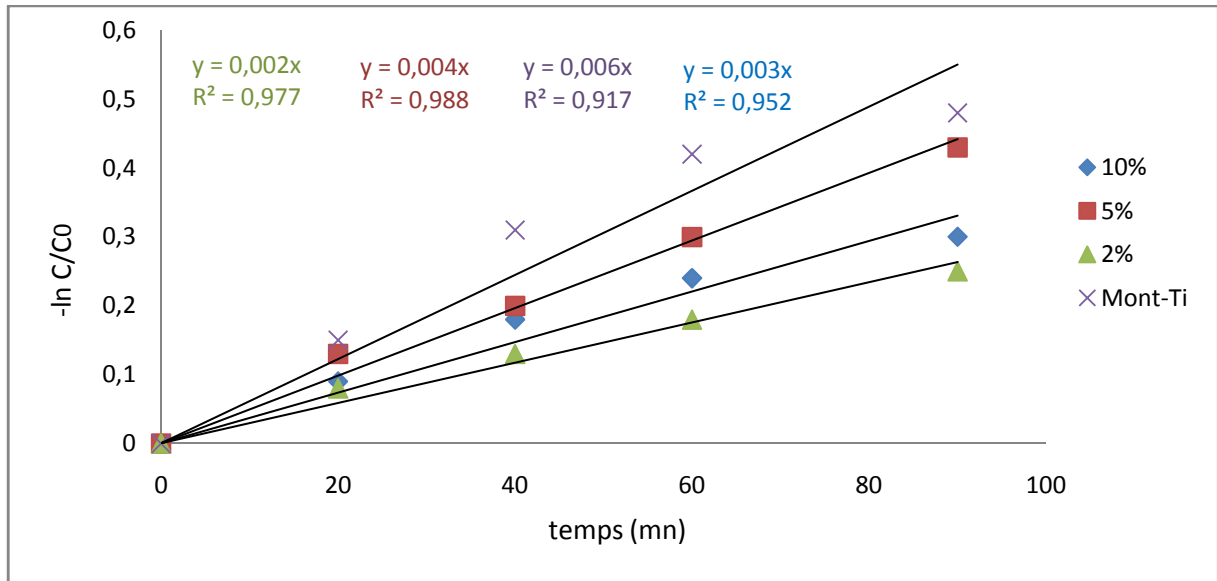


Figure III.9: cinétique de dégradation du 4-CP en présence de catalyseur Mont-Ti-Zn (Pontage mixte)

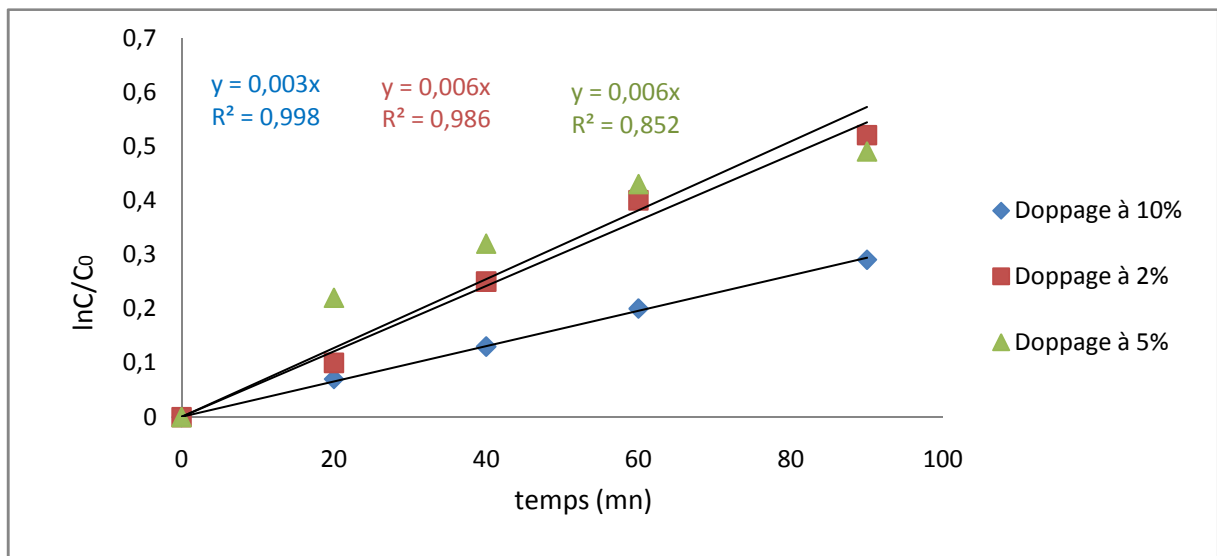


Figure III.10: cinétique de dégradation du 4-CP en présence de catalyseur MontTi-Zn (Dopage)

Remarque

Comme les coefficients de corrélation sont autour de 0,9 on peut dire que ce modèle traduit bien l'évolution de la dégradation du polluant au cours du temps.

Référence bibliographique

[1]: **N. Perkas, D. Pham Minh, P. Gallezot, A. Gedanken, M. Besson**, Applied Catalysis B: Environmental 59 [121–130](2005)

[2]: **A. G. Trovó, W. C. Paterlini, R. F. Pupo**, Nogueira Evaluation of the influences of solution path length and additives concentrations on the solar photo-Fenton degradation of 4-chlorophenol using multivariate analysis. Journal of Hazardous Materials B137 1577-1582. (2006)

[3]: The efficiency of different phenol-degrading bacteria and activated sludges in detoxification of phenolic leachates.

[4] : **Exon, J.H.**A review of chlorinated phénols. Vet. Hum. Toxicol.,26(6) :508 (1984),[santé et bien-être canada,chlorophénols and their impurities, bureau des dangers chimique (1989)

[5]: Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for chlorophenols. Février 1987 (révisé en octobre 1987).

[6] : **M. Kılıç, Z. Çınar**. Hydroxyl radical reactions with 4-chlorophenol as a model for heterogeneous photocatalysis. Journal of Molecular Structure Theochem 851 [263-270] (2008).

[7] : **A. Tarighian, G. Hill, J. Headley, S. Pedras**. Enhancement of 4-chlorophenol biodegradation using glucose. Clean Technology Environ Policy 5 [61-65]. (2003)

[8] : HSDB. (2011). "Hazardous Substances Data Bank." From <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgenHSDB>.

[9]: **MacKay, D., W. Y. Shiu, et al.** Physical-chemical properties and environmental fate Handbook, Chapman & Hall. (2000).

[10] : **Helali S**, thèse de doctorat <<Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants Chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs Irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B)>> université de Lyon (2012).

[11] : **K. Sahel , M. Bouhent , F. Belkhadem , M. Ferchichi , F. Dappozze , C. Guillard , F. Figueras** Photocatalytic degradation of anionic and cationic dyes over TiO₂ P25, and Ti-pillared clays and Ag-doped Ti-pillared clays Applied Clay Science 95, [205–210] (2014)

[12] : **J.M. Herrmann**, p. 561 in Chapter 20, Applications of electrical conductivity measurements in heterogeneous catalysis, (559-584), in "Catalyst characterisation : Physical

Techniques for Solid Materials”, B. Imelik and J.C. Vedrine editors, Plenum Press, New York, (1994).

[13] : **Raphaël Huchon**, thèse de doctorat de l’université Claude Bernard - Lyon 1 « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« MEDIAS ») application à la conception d’un photoréacteur pilote », (2006).

[14]: **N.boumahdi**, Thèse de magister de l’université de saad dahleb-blida « étude de l’influence de l’ajout du tungstène dans une montmorillonite pontée par TiO_2 sur l’élimination photocatalytique du pentachlorophénol dans l’eau », (2008)

[15] : **O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller**. Photoinduced reactivity of titanium dioxide. Progress in Solid State Chemistry, 32, [33–177] (2004)

[16] : **Manuel Houmard**, thèse de l’Institut Polytechnique de Grenoble « Revêtements sol-gel TiO_2 - SiO_2 naturellement super-hydrophiles visant à développer des surfaces à nettoyabilité accrue » (2009).

[17] : **Is Fatimah , Shaobin Wang , Dessy Wulandari**, ZnO/montmorillonite for photocatalytic and photochemical degradation of methylene blue, Applied Clay Science 53 [553–560] (2011)

[18] **Bouna .L** : Fonctionnalisation des minéraux argileux d’origine marocaine par TiO_2 en vue de l’élimination par photocatalyse des micropolluants organiques des milieux aqueux (2012)

[19] : **J-M. Herrmann**. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. Catalysis Today , 53, [115–129] (1999) .

[20]: **S. HAJI ESMAILI**, Thèse de doctorat, « Application des mousses alvéolaires en photocatalyse Etude de la dégradation du méthanol » (2011)

[21] : **V.C. Farmer**, The Infrared spectra of Minerals. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor (1974)

[22] **B.Nabile.**, Etude de l’adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, (2007).

[23] **M. Déribéré, et A. Esme**. La bentonite, Paris, Dunod, 224. pontée par TiO_2 sur l’élimination photocatalytique du pentachlorophénol dans l’eau. (1951)

[24] : **Abdelouahab C., Ait Amar H.**, Fixation sur des argiles bentonitiques d’ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int. Sci de l’Eau, , vol 3, [33-40]. (1987)

[25]: **F. Figueras**. Pillared Clay as Catalysts. Catal. Rev. Sci. Eng , 30 457, (1988).

[26] : **F. Bergaya**. Matériaux argileux; structure, propriétés et applications, Ed. A. Decarreau Société Française de Minéralogie et de Cristallographie. Argiles à piliers. Chapitre II, [511-537.] (1990).

[27] : **D.Tabet, D. Robert P. Pichat H.Khalaf**, Ti/Cr-Pillared Clay As Photocatalysts For 4Chlorophenol Removal In Water; [437-440], (2010)

Introduction générale

Introduction

Le caractère banal de l'eau qui nous environne fait parfois oublier que ce liquide qui nous est si familier s'avère en réalité le fluide le plus indispensable à la vie.

L'augmentation des activités agro-industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Souvent, les substances chimiques contenues dans les eaux usées sont difficilement biodégradables et le manque ou l'insuffisance de systèmes de traitement mène ainsi à leurs accumulations dans le cycle de l'eau.

Le manque d'eau se fait déjà ressentir dans plusieurs pays : environ 2 milliards de personnes sont touchées par le manque d'eau et 1,1 milliards n'ont pas suffisamment d'eau potable [1]

Mieux produire et moins polluer sont les défis auxquels sont confrontés les industriels de tout secteur. Les contraintes sous forme législatives et normatives sont de plus en plus drastiques. Des industries aussi diverses que la chimie, la pétrochimie, l'agro-alimentaire, le textile, ou la papeterie et les tanneries produisent des effluents très divers qui nécessitent chaque fois des investigations nouvelles et la mise au point de procédés spécifiques.

Le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux respectent les législations en vigueur.

Certain de ces polluants sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader. D'autres parviennent à se dégrader partiellement mais en produisant des composés intermédiaires très stables pouvant avoir un effet plus toxique que le polluant de départ. L'effet de ces polluants sur la santé et de leurs risques écologiques nécessite le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

La présence des chlorophénols et des pesticides dans les eaux souterraines, eaux de surfaces et autres sources de l'eau potable est actuellement devenue un grand problème dans l'environnement, ces composés sont considérés cancérigènes et toxiques.

Introduction générale

Les phénols et leurs dérivés ont des actions directes sur la faune aquatique se traduisant par une intoxication lente et aiguë et des actions indirectes se manifestent par la disparition du plancton, l'abaissement du taux d'oxygène, la modification du pH et de la teneur en gaz carbonique pour le poisson.

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques. Des méthodes chimiques et plus récemment électrochimiques, ont été proposées pour, soit transformer les polluants organiques en composés moins toxiques qui pourront par la suite subir un traitement biologique, soit minéraliser totalement ces polluants. Il s'agit, la plupart du temps, des procédés d'oxydation avancée (POA). Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O.

Parmi ces méthodes, le traitement photocatalytique se présente comme une technologie de choix pour la dépollution de ces eaux usées, car il s'agit d'un système performant, simple et économique ne nécessitant pas d'ajout de produits chimique. Ces différents avantages ont engendré un grand intérêt de la part des chercheurs pour la compréhension, l'optimisation et l'application industrielle de ce procédé.

L'un des inconvénients de la photocatalyse est la difficulté de récupérer le catalyseur. L'objectif de notre travail est de synthétiser de nouveaux photocatalyseurs supportés sur une argile. Leurs avantages est qu'ils soient facilement récupérables par simple décantation.

Afin d'accroître l'activité photocatalytique, on a synthétisé d'autres photocatalyseurs par un pontage mixte et par dopage à l'oxyde de Zinc.

Afin d'évaluer l'activité des photocatalyseurs synthétisés, nous avons comparé leurs activité à celle du TiO₂ P25 (degussa) (l'un des photocatalyseurs les plus actif actuellement). Les tests ont été réalisés sur la dégradation photocatalytique du 4-CP.

Introduction générale

Ce travail est structuré en trois chapitres :

Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur le 4-CP et son impact environnemental. Puis on présentera une synthèse bibliographique sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$). On terminera par une étude théorique sur le support des photocatalyseurs qui sont les minéraux argileux ainsi que leur modification et leur fonctionnalisation

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre présente les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation de 4-CP par les différents photocatalyseurs. Ces résultats seront discutés et interprétés.

ANNEXE

ANNEXES

Annexe 1 : Détermination de la longueur d'onde d'adsorption de 4-CP :

Le spectre d'adsorption de 4-CP indique une longueur d'onde maximale à $\lambda = 226$ nm cette longueur d'onde a été obtenue après avoir effectué un balayage spectral sur l'échantillon, elle correspond a un maximum d'absorbance.

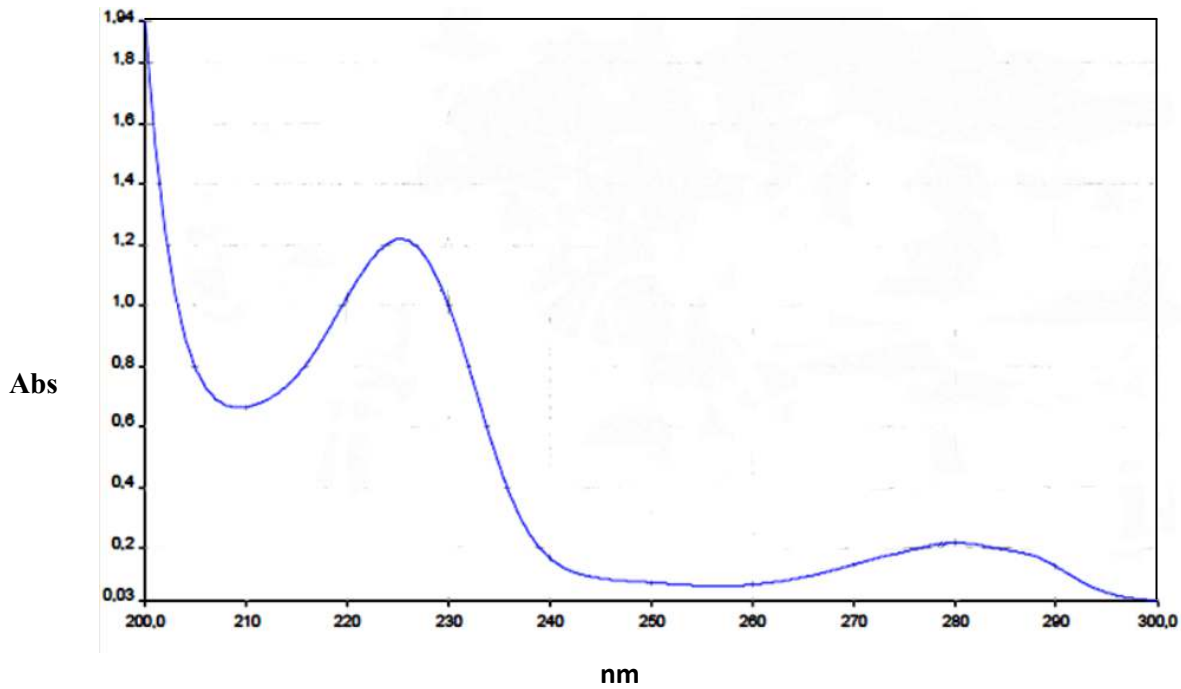


Figure1: Spectre d'adsorption du 4-chlorophénol

ANNEXE

Annexe 2 : Courbe d'étalonnage de la concentration du 4-CP

Nous avons effectués des dilutions de concentration variante de 1 à 10mg/l à partir d'une solution mère de 10mg/l. Ces solution sont analysé a l'aide d'un spectrophotomètre UV.

La courbe d'étalonnage du 4-chlorophénol avec une longueur d'onde maximale d'adsorption $\lambda_{\max} = 226$ nm est présentée ci-dessous :

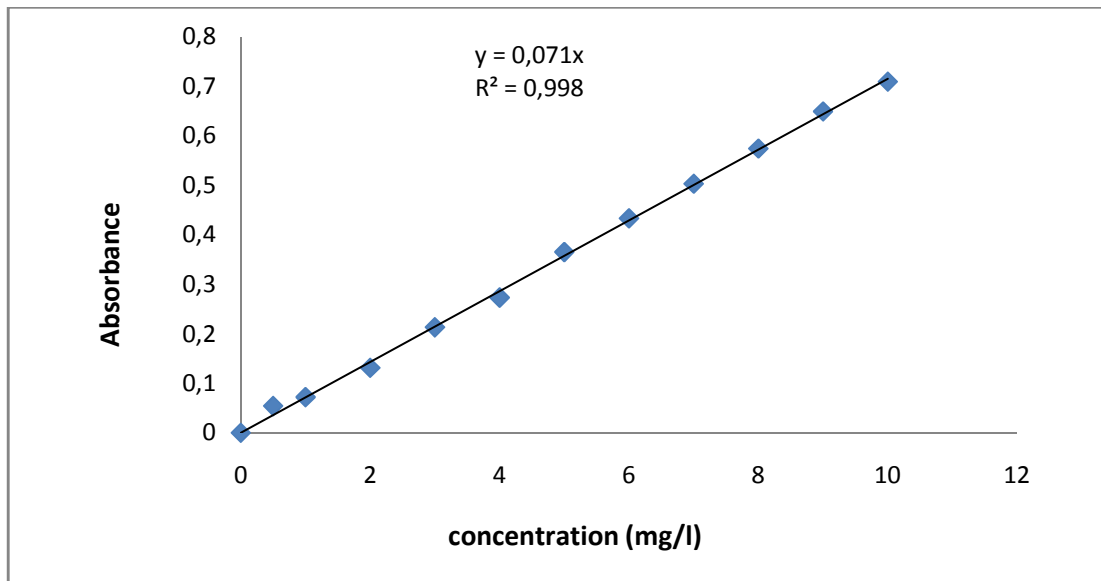


Figure 2 : courbe d'étalonnage du 4-chlorophénol