

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

en chimie industrielle

Spécialité : Génie des procédés

OPTIMISATION DES PARAMETRES OPERATOIRES DANS L'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DE CERTAINS COLORANTS SYNTHETIQUES DANS L'EAU

Par

Fatiha BENTAIBA

Devant le jury composé de :

A. AOUABED	Maître de conférence, U. de Blida	Président
N. BOUCHENAF	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
M. BRADA	Chargé de cours, C. U. de KHEMIS Miliana	Examineur
M. HOUARI	Chargé de cours, U. de Blida	Invité
H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Février 2008

Résumé

Ce travail a pour but d'étudier l'influence de l'ajout de cations comme le Nickel, le Chrome ou l'Argent sur l'activité photocatalytique des argiles pontées par le titane dans l'élimination des colorant synthétiques utilisés par notre industrie textile. Plusieurs paramètres seront testés ; surtout le rapport Ti /montmorillonite dans le catalyseur et le pH du milieu. La stabilité de Mont–TiO₂ a été obtenu par calcination à 500 C°. Les propriétés physico –chimique du photocatalyseur ont été déterminées par diffraction rayon-X (DRX), spectroscopie infrarouge (IR) et spectres UV–Visible. L'activité de la photo-oxydation pour jaune célliton et bleu cibacete, et la dégradation était comme suit :

Ag / Mont –TiO₂(dopage) > TiO₂(P25) > Ag / Mont –TiO₂(pontage) > Mont –TiO₂

Parmi eux Ag/Mont–TiO₂ (dopage) a eu l'activité de photo-oxydation la plus élevée en raison de la plus grande surface spécifique causée par pontage et charge de l'argent pour améliorer l'absorption de la lumière.

Abstract

TiO₂– montmorillonite has been prepared by Ag. TiO₂ into the interlayer space of the montmorillonite (Mont). Stable pillared Mont–TiO₂ was obtained by calcination at 500 °C. The physic–chemical properties of the photocatalyst were determined by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR) and UV–Visible spectra. The photooxidation activity for célliton yellow and cibacete blue, degradation was as follows:

Ag / Mont –TiO₂(dopage) > TiO₂(P25) > Ag / Mont –TiO₂(pontage) > Mont –TiO₂ .

Among them Ag/Mont–TiO₂ (doping) had the highest photo-oxidation activity because of its larger specific surface caused by pillaring and loading of silver for improving its light absorption.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير ثلاث محفزات باستخدام البنتونيت المحلى من طرف منطقة مغنية كمادة أولية

-المحفز الأول معمد بالتيتان

-المحفز الثاني مطعم بالتيتان و الفضة

-المحفز الثالث معمد بالتيتان و الفضة

و لهذا الغرض استخدمنا التحاليل بالأشعة السينية، الأشعة ما تحت الحمراء و التفكيك الضوئي للملونين

المصطنعين. حيث تم اختيار الملون الأصفر و الأزرق كملوثين في مصنع النسيج.

.⁰ -للحصول على استقرارية المحفزات الثلاثة قمنا بالتجفيف على درجة حرارة قدرها 500م

-بعد النتائج المحصل عليها كان ترتيب سرعة نشاط التفكيك الضوئي للملونين كالتالي:

$Ag / Mont - TiO_2 (dopage) > TiO_2 (P25) > Ag / Mont - TiO_2 (pontage) > Mont - TiO_2$.

و في الأخير استخلصنا أن المحفز المطعم بالتيتان و الفضة هو الأكبر فعالية من حيث التفكيك الضوئي للملونين

لأن الفضة يمتص كمية كبيرة من الضوء.

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, je tiens à remercier Dieu tout puissant pour m'avoir préservé, donné la santé et guidé vers la connaissance et le savoir.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de chimie industrielle de l'université SAAD-DAHLAB de BLIDA.

Je remercie vivement mon promoteur, le professeur H. Khalaf à l'université SAAD-DAHLEB BLIDA, pour m'avoir incorporé au sein de son groupe de recherche et pour m'avoir encadré et guidé tout le long de ce projet.

Je tiens à remercier :

Monsieur A. AOUBED, maître de conférence à l'université de BLIDA.

Madame N. BOUCHENAFI, maître de conférence à l'université de BLIDA.

Monsieur M. BRADA, maître de conférence, C. U. de KHEMIS MILIANA.

Monsieur M. HOUARI, chargé de cours à l'université de BLIDA.

Je remercie particulièrement M^r B. DAMARDJI, chargé de cours au département de chimie industrielle de USDB, pour son aide précieuse.

Je tiens à témoigner toute ma reconnaissance à mes parents pour leur soutien et leur patience et à mon mari.

Mes remerciements à tous les techniciens de l'institut de chimie industrielle de l'université de BLIDA, pour leur gentillesse et les immenses services qu'ils m'ont rendu.

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Structure chimique du C.I. Acid Red 27	26
Figure 2.1	Principe de la photocatalyse	39
Figure 2.2	Structure schématique de la Anatase	46
Figure 2.3	Structure schématique de la rutile	47
Figure 2.4	Structure schématique de La brookite	48
Figure 3.1	Feuillet tétraédrique (T)	52
Figure 3.2	Feuillet octaédrique (O)	52
Figure 3.3	structure de la Kaolinite	54
Figure 3.4	Structure schématique de la Montmorillonite	56
Figure 3.5	Méthodes de préparation des Argiles pontées	63
Figure 3.6	Structure de la montmorillonite	64
Figure 3.7	Arrangement des atomes d'oxygène et l'hydrogène dans le réseau moléculaire de l'eau interfoliaire	65
Figure 3.8	configuration moléculaire de l'eau interfoliare montrant les liaisons hydrogènes avec la surface	65
Figure 4.1	Description schématique de la purification de la bentonite	72
Figure 4.2	Description schématique de la préparation du catalyseur Mont-TiO ₂	75
Figure 4.3	Schéma du photoréacteur	77
Figure 4.5	Structure chimique du colorant bleu cibacete	78
Figure 5.1	Diffractionogramme de la bentonite brute	83
Figure 5.2	Diffractionogramme de Mont-Na	84
Figure 5.3	Diffractionogramme du catalyseur Mont-TiO ₂	85
Figure 5.4	Diffractionogramme du catalyseur de pontage mixte Ag/ Mont-TiO ₂	86
Figure 5.5	Diffractionogramme du catalyseur de dopage Ag/ Mont –TiO ₂	87
Figure 5.6	Dégradation du colorant en présence de TiO ₂ et Ag	87

Figure 5.7	Spectre IR de Mont brute	89
Figure 5.8	Figure 5.8 : Spectre IR de Mont-Na	89
Figure 5.9	Spectre IR de Mont-TiO ₂	92
Figure 5.10	Spectre IR de Ag/Mont-TiO ₂ (dopage)	93
Figure 5.11	Spectre IR de Ag/Mont-TiO ₂ (pontage)	94
Figure 5.12	Spectre IR du colorant jaune célliton	95
Figure 5.13	Spectre IR du colorant bleu cibacete	96
Figure 5.14	Courbe d'étalonnage du jaune célliton	97
Figure 5.15	Courbe d'étalonnage du bleu cibacete	98
Figure 5.16	Dégradation du jaune célliton par photolyse (en absence de catalyseur)	99
Figure 5.17	Dégradation du bleu cibacete par photolyse (en absence de catalyseur)	99
Figure 5.18	Adsorption du jaune célliton en présence de catalyseur	100
Figure 5.19	Adsorption du bleu cibacete en présence de catalyseur	100
Figure 5.20	Dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH=6.9 de la solution	102
Figure 5.21	Dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH=8.03 solution	102
Figure 5.22	Dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH=6.9 de la solution	104
Figure 5.23	Dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH= 8.03 du solution	104
Figure 5.24	Dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH=6.9 de la solution	106
Figure 5.25	Dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH=8.03 de la solution	106
Figure 5.26	Dégradation photocatalytique du jaune célliton	108

Figure 5.27	Dégradation photocatalytique du bleu cibacete	108
Figure 5.28	Dégradation photocatalytique du jaune célliton	109
Figure 5.29	Dégradation photocatalytique du bleu cibacete	110
Figure 5.30	Dégradation photocatalytique du jaune célliton	111
Figure 5.31	Dégradation photocatalytique du bleu cibacete	111
Figure 5.32	Dégradation photocatalytique du jaune célliton	112
Figure 5.33	Dégradation photocatalytique du Bleu cibacete	112
Figure 5.34	Dégradation photocatalytique du jaune célliton	115
Figure 5.35	Dégradation photocatalytique du Bleu cibacete	115
Figure 5.36	Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH de la solution 6.9 de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1)	116
Figure 5.37	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH de la solution 8.03 de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1)	117
Figure 5.38	Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH de la solution 6.9 de dopage (Ag/ Mont –TiO ₂) calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1)	117
Figure 5.39	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH de la solution =8.03 de dopage (Ag/ Mont –TiO ₂) calciné aux micro-ondes à différentes concentrations	118

- (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1)
- Figure 5.40 Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH de la solution =6.9 de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes à différentes Concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1) 118
- Figure 5.41 Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH de la solution =8.03 de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes à différentes Concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1) 119
- Figure 5.42 Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10) 119
- Figure 5.43 Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10) 120
- Figure 5.44 Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de dopage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10) 120
- Figure 5.45 Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de dopage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10) 121
- Figure 5.46 Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différents pH et 2,5 g.L⁻¹ de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10) 121
- Figure 5.47 Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10) 122

Figure 5.48	Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différentes concentrations de Degussa calciné aux micro-ondes (■ Cc = 1, ◆ Cc = 0.4)	119
Figure 5.49	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes concentrations de Degussa calciné aux micro-ondes (■ Cc = 1, ◆ Cc = 0.4)	123
Figure 5.50	Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différentes pH et 1 g.L ⁻¹ de Degussa calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10)	123
Figure 5.51	Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et 1g.L ⁻¹ de Degussa calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10)	124
Tableau 1.1	Principaux rejets polluants de l'industrie chimique de colorants et textile, origine et principales caractéristiques	16
Tableau 1.2	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	20
Tableau 2.1	Paramètres structuraux des formes rutile et anatase du TiO ₂	46
Tableau 3.1	capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux	56
Tableau 3.2	Caractéristiques des argiles	56
Tableau 3.3	Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces	58
Tableau 3.4	caractéristiques de quelques minéraux argileux	59

Tableau 3.5	classification des bentonites	65
Tableau 4.1	Caractéristiques du colorant jaune célliton	78
Tableau 4.2	Caractéristiques du colorant jaune célliton	79

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	13
1. LA POLLUTION DE L'EAU ET LES COLORANTS DE TEXTILES	
1.1. Introduction.....	15
1.2. Définition de la pollution.....	16
1.3. Pollution des eaux.....	18
1.4. Les colorants textiles.....	20
1.5. La nature des fibres et leurs interactions avec les colorants.....	23
1.6. Classification des colorants textiles.....	24
1.7. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile.....	29
1.8. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement.....	30
1.9. Nécessité de traiter les effluents textiles.....	31
1.10. Utilisation des colorants..	33
2. LA PHOTOCATALYSE.....	34
2.1. Introduction	34
2.2. Qu'est-ce que la photocatalyse.....	35
2.3. Photocatalyse homogène.....	35
2.4. Photocatalyse hétérogène.....	36
2.5. Avantage et inconvénients de la photocatalyse.....	43
2.6. Différentes applications spécifiques à la photocatalyse	44
2.7. Le catalyseur.....	45
2.8. Le dioxyde de titane.....	45
2.9. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	48

3.	LES ARGILES.....	51
3.1.	Introduction	51
3.2.	Etude microstructurale.....	52
3.3.	Structure moléculaire microscopique des argiles.....	53
3.4.	Principales caractéristiques des minéraux argileux	56
3.5.	Texture des argiles.....	59
3.6.	Cations échangeables.....	59
3.7.	Classification des argiles.....	60
3.8.	Les argiles intercalées	62
3.9.	La bentonite et produits dérivés.....	63
4.	MATERIELS ET METHODES.....	66
4.1.	Introduction.....	66
4.2.	Produits et appareils	66
4.3.	Méthode d'analyse des solutions.....	67
4.4.	Préparation des photocatalyseurs (pontés par le titane) à base de la bentonite	69
4.5.	Le potage mixte.....	72
4.6.	Méthodes de caractérisation des produits argileux.....	74
4.7.	Mise en œuvre des tests photocatalytiques	74
4.8.	Choix des colorants à étudier.....	78
4.9.	Essais de photolyse sur les deux colorants.....	80
4.10.	Essais d'adsorption sur les deux colorants.....	80
4.11.	Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le titane.....	80
4.12.	Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	81
5.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	82
5.1.	Caractérisation des produits argileux.....	82
5.2.	Tests préliminaires.....	93
5.3.	Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le titane.....	98
5.4.	Dégradation des colorants par le dopage Ag/ Mont -TiO ₂	100

5.5. Dégradation des colorants par le pontage mixte Ag/ Mont - TiO ₂	102
5.6.Variation du pH	104
5.7. Variation du Concentration Degussa P25.....	109
5.8. Variation du pH Degussa P25.....	110
5.9. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	113
CONCLUSION.....	122
APPENDICES	
A Listes des symboles et des abréviations	
REFERENCES	

INTRODUCTION

Le secteur de l'industrie textile est d'une importance capitale. Le rejet des effluents textiles colorés dans le milieu naturel, outre les problèmes esthétiques, participent à l'eutrophisation et la perturbation de la vie aquatique. Les traitements de ces effluents colorés doivent être mis en œuvre afin de limiter la détérioration du milieu naturel et de permettre une éventuelle réutilisation des eaux dans les procédés physiques, chimiques et biologiques. Les procédés par la voie biologique aérobie ont montré leur inefficacité à traiter les colorants azoïques qui représentent 50% des colorants utilisés. Les traitements physiques (coagulation-floculation, procédés membranaires, charbons actifs) peuvent être efficaces mais ne font que transférer une pollution sans l'éliminer. L'oxydation par l'ozone ou le chlore est efficace, mais nécessite des quantités d'oxydants très importantes.

La photocatalyse hétérogène qui fait partie des Procédés d'Oxydation Avancés (POA) apparaît comme une technique fiable. En effet, l'activation du dioxyde de titane (TiO_2) sous une irradiation UV ($\lambda < 390 \text{ nm}$) permet la génération de radicaux libres OH^\bullet à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les colorants. L'avantage de ce procédé réside dans sa mise en œuvre à température ambiante et dans l'utilisation possible de la partie UV du rayonnement solaire, diminuant ainsi les coûts de revient.

Le secteur textile, est une activité essentielle en Algérie et parmi l'un des pollueurs majeurs du secteur industriel, contribue à cette pollution par le biais de l'usage accru de colorants synthétiques non biodégradables. En effet leur difficulté de fixation, sur les fibres, entraîne une consommation importante de matière première et donc un rejet massif dans les effluents. Les eaux usées de ce secteur sont caractérisées par leur couleur intense, grandes quantités de surfactants, éléments dissous, pH élevé et possibilité de contenir des métaux lourds (Cu, Cr, Ag, Ni).

Les divers processus conventionnels : chimique, physique et biologique sont couramment appliqués, utilisés par précipitation direct (floculation), séparation (ultrafiltration, osmose inverse), élimination par adsorption sur charbon actif et oxydation avec l’ozone, le chlore ou le peroxyde d’hydrogène.

Ces méthodes conventionnelles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète de matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminantes d’une phase vers une autre.

La photocatalyse hétérogène est considérée comme étant une technique destructive, des polluants organiques, aboutissant à une minéralisation totale (les polluants sont oxydés en dioxyde de carbone et en eau), avec l’utilisation de catalyseur et l’énergie lumineuse sous des conditions opératoires de température et pression modérée ; c’est un processus propre.

LA POLLUTION DE L'EAU ET LES COLORANTS DE TEXTILES

1.1. Introduction

Le premier écrit relatant l'utilisation de teintures naturelles est daté de 2600 ans av J.C., mais ce n'est qu'en 1856 que William Henry Perkin, en essayant de synthétiser de la quinine artificielle à partir d'allyltoluidine pour soigner la malaria, découvrit la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). L'industrie des colorants synthétiques était née.

Les colorants synthétiques représentent aujourd'hui un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés pratiquement dans toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à 700 000 tonnes/ an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [1,2]. Ces rejets, composés de surfactants, composés biocides, suspensions solides, agents de dispersion et de mouillage, colorants et métaux traces, sont toxiques pour la plupart des organismes vivants. L'hétérogénéité de leur composition rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques traditionnelles.

Mais l'homme a cherché à orner ses vêtements, ses meubles, son logis et les ustensiles les plus divers avec des couleurs inspirées de celles de la nature. De ce fait, la couleur est devenue alors un élément important et nécessaire dans la vie.

Le développement de l'industrie textile et les nouvelles techniques de synthèse ont entraîné de plus en plus la fabrication et la mise sur le marché de nouveaux colorants.

L'industrie textile est la principale, non l'unique consommateur, des matières colorantes, où 70 à 80 % de ces derniers sont utilisés pour la teinture et l'impression des textiles proprement dits [3].

Les colorants sont considérés comme l'une des plus grandes sources de pollution de l'eau. La dégradation de ces composés est généralement effectuée par AOT (Advanced Oxidation Technologies) [4].

1.2. Définition de la pollution

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

La pollution des eaux est définie comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue, soit de la santé, de la sécurité et du bien être publique, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique ».

Tableau 1.1: Principaux rejets polluants de l'industrie chimique de colorants et textile, origine et principales caractéristiques [5]

Branches industrielles, fabrication	Origine des principaux effluents polluants		Caractéristiques principales des rejets
Industries chimique et de synthèse de colorants	Colorant de synthèse	Colorants aniliques et nitrés	Eaux fortement acides, phénols, dérivés nitrés, DCO élevés
Industrie textile	Blanchisserie	Lavage des tissus	Teneur élevée en alcalinité et en matières organiques, détergents
	Fabrication des fibres	Fibres synthétiques, viscoses, polyamides, polyesters	Présence de solvants, produits d'enzymage, colorants, eaux neutres chargées de matières organiques
	Préparation des fibres	Lavage, blanchissement, teinture, impression et apprêt, peignage de la laine	Matières en suspension, eaux alcalines ou acides, matières organiques (DCO) élevée et variables, colorants, produits chimiques, réducteurs ou oxydants, graisse

1.3. Pollution des eaux

Les charges polluantes contenues dans les eaux usées ont des origines diverses. Les 5 principales catégories de pollueurs sont : l'industrie, l'agriculture, les ménages, les transports et l'urbanisation. On s'accorde à considérer l'industrie comme le principal agent polluant.

Le rejet de ces eaux dans le milieu naturel est la principale pollution qui affecte nos cours d'eaux et plus généralement tout le milieu naturel. Ces rejets comprennent :

- Les eaux ménagères, c'est-à-dire les eaux de cuisine, de toilette et de lessive contenant des graisses, savons, détergents et déchets divers ;
- Les eaux-vannes provenant des lieux d'aisances, contenant les matières fécales et les urines ;
- les eaux usées agricoles provenant de l'élevage, dont les fumiers et lisiers, riches en matières organiques azotées, mais dont certains composés, les nitrates par exemple, peuvent être entraînés, en raison de leur grande solubilité, par les eaux de lessivage et de percolation ;
- Les eaux de pluie ou de ruissellement provenant du « lavage de l'atmosphère » (pluies acides) et du lessivage des sols de voirie et de toute surface imperméable (routes, chemins de fer, parkings, surfaces bâties).

Ces effluents entraînent une pollution du milieu aquatique que l'on peut classer en plusieurs types et que l'écosystème parvient à maîtriser avec plus ou moins d'efficacité :

- La pollution organique est la plus répandue. Elle peut être absorbée par le milieu récepteur tant que la limite d'autoépuration n'est pas atteinte. Au-delà de cette limite, la respiration de divers organismes aquatiques prend le pas sur la production d'oxygène.
- La pollution microbiologique se développe conjointement à la pollution organique, par une prolifération de germes d'origines humaine ou animale dont certains sont éminemment pathogènes. [6]
- La pollution par les hydrocarbures qui sont des substances peu solubles dans l'eau et difficilement biodégradables, leur densité inférieure à l'eau les fait surnager. En surface, ils forment un film qui perturbe les échanges gazeux avec l'atmosphère. Lorsque ces derniers se trouvent émulsionnés en présence

d'agents tensioactifs, leur pouvoir de pénétration dans le sol est important entraînant la pollution des nappes aquifères.

- La pollution thermique, par l'élévation de température qu'elle induit diminue la teneur en oxygène dissous. Elle accélère la biodégradation et la prolifération des germes. Il se trouve qu'à charge égale, un accroissement de température favorise les effets néfastes de la pollution.

- La pollution minérale due essentiellement aux rejets industriels modifie la composition minérale de l'eau. Si certains éléments sont naturellement présents et indispensables au développement de la vie, un déséquilibre de ces mêmes éléments provoque le dérèglement de la croissance végétale ou des troubles physiologiques chez les animaux. D'autres, comme les métaux lourds, hautement toxiques, ont la fâcheuse propriété de s'accumuler dans certains tissus vivants et constituent une pollution différée pour les espèces situées en fin de chaîne alimentaire.

- La pollution chimique génère des nuisances souvent dramatiques pour les écosystèmes à cause de leur concentration dans le milieu naturel à certaines époques de l'année. C'est le cas des herbicides, des insecticides et des sels d'épandage, par exemple.

- La pollution radioactive a un effet direct sur les peuplements aquatiques en raison de la toxicité propre de ses éléments et des propriétés cancérigènes et mutagènes de ses rayonnements.

- La pollution « mécanique » provient de la mise en suspension dans l'eau de fines particules d'origines diverses. Elle provient essentiellement du lessivage des sols lors de pluies abondantes et des travaux réalisés par l'homme qui rendent le sol imperméable, provoquant des flux polluants importants entraînant avec eux des boues. Celles-ci colmatent les lits des ruisseaux et des rivières et diminuent ainsi les échanges possibles entre l'eau et la Terre, entraînant de plus, l'envasement des estuaires.

Les eaux résiduaires peuvent être chargées par de nombreux polluants et constituent des milieux parfois très complexes. L'analyse de ces eaux résiduaires permet d'identifier la ou les substances indésirables qu'on doit éliminer a priori lors d'un traitement d'épuration. La charge en agents polluants dans une eau peut être évaluée à partir de certains paramètres. Ils sont généralement exprimés en mg/l [7].

1.4. Les colorants de textiles

1.4.1. Généralités

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [8].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) et même dans le spectre UV (de 200 à 380 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophore [9] ; la molécule colorante étant le chromogène. Plus la facilité du groupe chromophore à donner un électron est grande plus la couleur sera intense (groupes chromophores classés par intensité décroissante dans le tableau 1.1). D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore : ce sont les groupes auxochromes.

Tableau 1.2 : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.

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

1.4.2. Définition des colorants

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile.

Les colorants sont des composés organiques, capables d'absorber certaines radiations lumineuses et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires.

Cette propriété résulte de l'introduction dans leurs molécules, certains groupes d'atomes dénommés chromophores; les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

Ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tintoriales que par association à d'autres groupes d'atomes, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes.

La multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que leur association selon la nature des fibres à teindre [10].

1.4.3. Nomenclature

Les colorants furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (la mauvéine, la fuschine, la garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.).

Par la suite, ils furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application.

Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple: R = rougeâtre; J, Y ou G = jaunâtre; B = bleuâtre; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière) [11].

1.4.4. Qu'est-ce qu'une matière colorante ?

La matière colorante est la dénomination commune des matières engendrant des couleurs. Les colorants sont solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques, alors que les pigments ne le sont pas. Cette insolubilité est atteinte, la plupart du temps, par adjonction de composants chlorés dans la molécule qui confère la couleur.

1.4.5. A quels critères les matières colorantes doivent-elles satisfaire?

Les matières colorantes doivent assurer une certaine préservation des couleurs, la stabilité à la lumière et aux intempéries, la fluidité et un étalement aisé. Ces qualités techniques indispensables ne peuvent souvent être obtenues que grâce à la présence d'atomes de chlore dans la molécule. Ceci vaut également pour l'obtention de certaines nuances dans les couleurs.

1.5. La nature des fibres et leurs interactions avec les colorants

- Les fibres d'origine animale (laine, soie, cuir, fourrure, cheveux) : Ce sont des fibres polypeptidiques (enchaînement d'acides aminés (R-CH-(NH₂)-COOH) reliées entre elles par des ponts disulfure de la cystine. Les acides aminés ont deux groupes acidobasiques : NH₂/NH³⁺ et COO⁻/COOH dont les pKa sont généralement de l'ordre de 8-10 et 1-3. Ils se présentent donc sous la forme RCH (NH³⁺) COO⁻. Les fibres protéiques peuvent de ce fait être teintées par des colorants ioniques.
- Les fibres d'origine végétale (coton, lin, jute, chanvre) : Ces fibres sont constituées essentiellement de cellulose, un polymère linéaire de glucose : c'est un polysaccharide. L'unité glucosique comporte 4 groupes OH⁻ : le coton est donc une fibre hydrophyle. Il existe de nombreuses liaisons hydrogène dans la fibre, entre les chaînes. Nous pouvons utiliser pour teindre ces fibres des colorants qui se fixent par liaison hydrogène. Mais ce n'est pas le seul type possible. Certains se fixent par liaisons covalentes à la cellulose, d'autres forment des précipités ou des agrégats dans la fibre, leur entrée est facilitée par la faible compacité de cette fibre.
- Les fibres semi-synthétiques ou artificielles (viscose-rayonne, nitro-cellulose, acétat de cellulose) : Ces fibres sont dérivées de la cellulose par traitement chimique. Par exemple, la viscose-rayonne est une cellulose aux chaînes deux à trois fois plus courtes que celles du coton. Sa teinture est similaire à celle du coton.
- Les fibres synthétiques (nylon, polyacryliques, polyesters) : Elles sont de types très différents. Dans les polyacryliques, on incorpore des groupements SO₃⁻ qui permettent une teinture par colorants ioniques. Pour les polyesters, on utilise souvent des colorants formant des agrégats ou précipités dans les fibres [12].

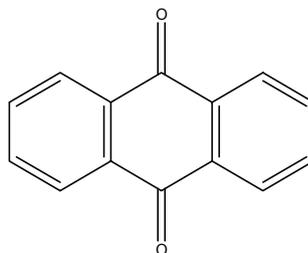
1.6. Classification des colorants textiles

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.).

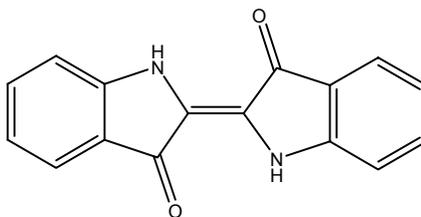
1.6.1. Classification chimique

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore (tableau 1.2).

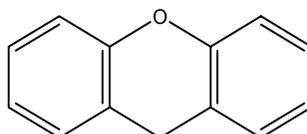
- Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des groupes hydroxyles ou amino.



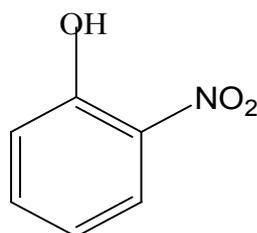
- Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénié, soufré et oxygéné du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise.



- Les colorants xanthène, dont le composé le plus connu est la fluorescéine, sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie.



- Les colorants nitrés et nitrosés forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO₂) en position ortho d'un groupement électrodonneur (hydroxyle ou groupes aminés).



1.6.2. Classification tinctoriale

Si la classification chimique présente un intérêt pour le fabricant de matières colorantes, le teinturier préfère le classement par domaines d'application. Ainsi, il est renseigné sur la

solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et sur la nature de la fixation. Celle-ci est de force variable selon que la liaison colorant - substrat est du type ionique, hydrogène, de Van der Waals ou covalente. On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes [13].

- Les colorants acides ou anioniques. Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

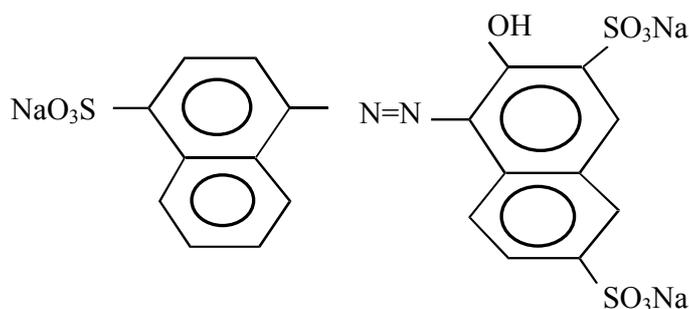
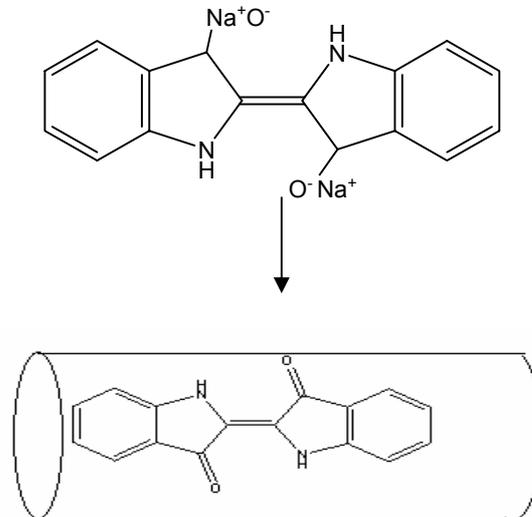


Figure 1.1: Structure chimique du C.I. Acid Red 27

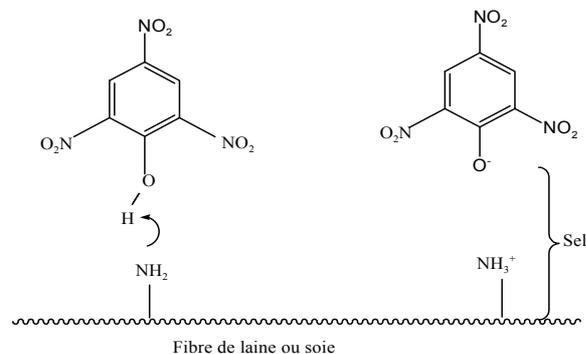
- Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En passe de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

- Les colorants de cuve sont insolubles et doivent être transformés en leucodérivés par réduction alcaline. La teinture se termine par la réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne

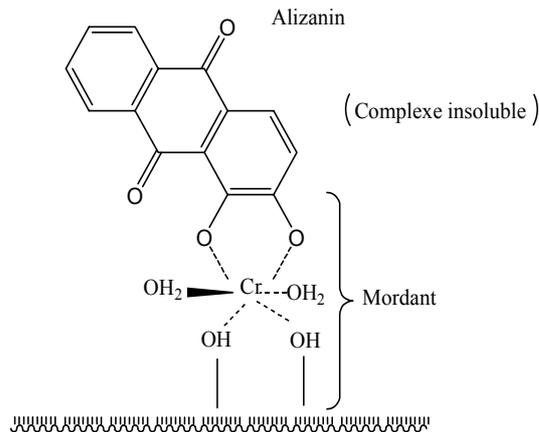
résistance aux agents de dégradation, les colorants de cuve sont encore utilisés, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jeans ou dain.



● Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

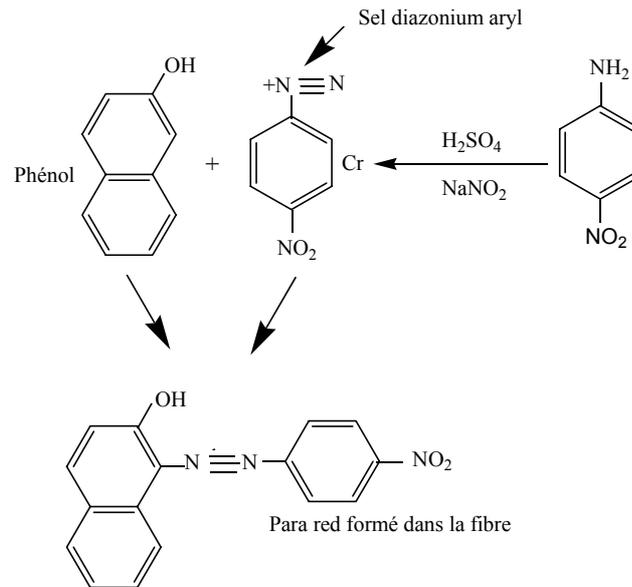


● Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.



- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azoïques, anthraquinonique et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsulfone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent de plus en plus fréquemment dans la teinture du coton et éventuellement dans celle de la laine et des polyamides.

- Les colorants développés ou azoïques insolubles sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation entraîne le développement immédiat du colorant azoïque.



- Les colorants dispersés sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer.

1.7. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile

Les industries textiles sont réparties sur un grand nombre de pays du monde. Pour l'Algérie, les plus importantes sont localisées à Msila, Tlemcen, Laghouat, Draa ben Khedda, Bab-Ezzouar et Boufarik [10].

Les colorants modernes entrant dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 30 % de la quantité de colorants utilisés est rejetée dans les eaux usées [14,15] qui se trouvent chargées de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des microorganismes à les assimiler [10].

Leur couleur et leur toxicité influent sur la qualité de l'eau et sur l'efficacité de quelques techniques de traitement [16].

Des processus: chimique, physique et biologique sont couramment appliqués, utilisés par précipitation directe (floculation), séparation (ultrafiltration, osmose inverse), élimination par adsorption sur charbon actif et oxydation avec l'ozone, chlore ou peroxyde d'hydrogène.

Ces méthodes conventionnelles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète de matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminantes d'une phase vers une autre [17]. Vu l'hétérogénéité de leur composition, qui rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques [8].

1.8. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement

Comme toute industrie, l'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain.

La couleur d'une eau est due à la présence de composés (colorants), qui peuvent être en solution ou en suspension colloïdale. Elle est due à l'existence de bandes d'absorptions dans le visible créées par la présence dans une même molécule de plusieurs liaisons insaturées (éthyléniques, benzéniques, carbonyles) ou de plusieurs groupes dits chromophores (groupements azoïques, nitrés,...). Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est visuelle [8,4].

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [9].

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang. Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma).

1.9. Nécessité de traiter les effluents textiles

1.9.1. Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

⇒ Les dangers évidents :

- Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

- Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène [10]. La dégradation est estimée variable de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

- Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales [11]. Une coloration pourrait être perçue par l'œil humain à partir de $5 \cdot 10^{-6}$ g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la

transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

⇒ Les dangers à long terme

La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologiques naturelles [12]. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique :

- Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,
- Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bio-accumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau

Cancer : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites le sont [13]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [18].

Sous produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanes pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables de développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [19].

1.10. Utilisation des colorants

Pour se convaincre de l'importance des matières colorantes il suffit d'examiner l'ensemble des produits manufacturés qui dans leurs très grandes majorités ont été soumis à une opération de coloration. Les grands domaines d'application des colorants y compris sous la forme de pigments sont les suivants : [20]

- Textiles : 60 %
- Papiers : 10%
- Matières plastiques et élastomères : 10 %
- Cuirs et fourrures : 3 %

Les autres applications concernent les produits alimentaires, le bois, la photographie.

CHAPITRE 2

LA PHOTOCATALYSE

2.1. Introduction

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu important. Parmi les procédés possibles, la photocatalyse apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique. Cependant, plusieurs problèmes se posent : lors de la dépollution de l'eau, d'une part, une étape de filtration onéreuse est nécessaire pour récupérer le catalyseur, et, d'autre part, du fait de l'irradiation directe de la solution, la lumière peut être absorbée ou diffusée par le milieu réactionnel et la quantité d'énergie disponible pour le photocatalyseur est alors réduite. Pour remédier à ce type d'inconvénients, un nouveau type de réacteur photocatalytique a été développé : un réacteur à fibres optiques recouvertes de TiO_2 . Le dépôt de TiO_2 sur fibre optique a l'avantage, d'une part, d'éviter la filtration, diminuant ainsi le coût du traitement, et d'autre part, de transporter directement la lumière à la surface du catalyseur. L'utilisation de fibres optiques permettrait également de dépolluer des endroits inaccessibles à la lumière. [21, 22]

Ces dernières années, la photodégradation et la photocatalyse hétérogène ont été largement développées et appliquées avec succès à un grand nombre de composés organiques. Un des principaux intérêts de la photocatalyse hétérogène en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane (TiO_2) réside dans le fait qu'elle peut être un moyen efficace de traitement des eaux faiblement chargées en matières organiques d'origine naturelle ou de pollution industrielle [23].

L'objectif général de cette étude était de développer et d'étudier un réacteur photocatalytique à base de fibres optiques recouvertes de TiO₂ par une méthode sol gel et de l'appliquer à la dépollution de l'eau [24]. Une revue récente a rapporté plus de 1200 références sur ce sujet. [25]

De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, les tensioactifs et divers composés aromatiques [26, 27].

2.2. Qu'est-ce que la photocatalyse?

Le mot photocatalyse est composé de deux mots "photo " et " catalyse "; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs.

2.3. Photocatalyse homogène

Le catalyseur et le polluant appartiennent à la même phase.

L'irradiation par UV d'une solution aqueuse, mène à la formation des radicaux (OH[•]) ; ensuite, le substrat est oxydé par ces radicaux.

Un exemple de la photocatalyse homogène est le procédé Photo- FENTON qui nécessite une solution d'acide de Fe (III), H₂O₂ (oxydant) et une irradiation UV. Trois processus sont impliqués dans le procédé Photo-FENTON homogène qui sont : la photo décomposition de H₂O₂ (photolyse), la photo redox de Fe (III) et la réaction FENTON (Eqs (2.3) et (2.4)) [28, 29].





2.4. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus qui inclut une variété de réactions:

oxydation partielle ou totale, déshydrogénation, transfert d'hydrogène, détoxification d'eau, l'élimination des polluants gazeux, etc.... [30].

C'est une technique d'oxydation avancée (TOA) très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles OH^\bullet .

Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Elle est définie aussi comme étant le changement de la vitesse des réactions chimiques sous l'action de la lumière, en présence de substances (catalyseurs) qui absorbe une quantité de celle-ci et sont impliqués dans les transformations chimiques des composants de la réaction [31].

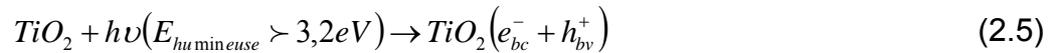
2.4.1. Principe de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse repose sur un processus électronique qui se produit à la surface d'un catalyseur, celui le plus souvent utilisé étant le dioxyde de titane (TiO_2). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en trois étapes successives :

✓ Production de paires-électron/lacune positive

Le dioxyde de titane est un semi-conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. S'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite, un électron peut passer de la bande de valence à une orbitale vacante de la bande de conduction. Il y a

alors création d'un trou positif (h^+) au niveau de la bande de valence, et libération d'un électron (e^-) dans la bande de conduction, (2.5).



✓ Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires (e^-/h^+) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Pour que la photocatalyse soit efficace, il faut que la recombinaison soit évitée ; ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires (irrégularités de structure ou molécules adsorbées). Par exemple, le piégeage des électrons se fait au niveau des sites défectueux Ti^{4+}) ou des molécules d'oxygène adsorbées.

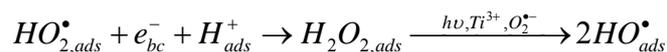
✓ Réactions d'oxydation et de réduction

Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former le radical superoxyde, (2.6)



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut amener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec Ti^{3+} ou $O_2^{\bullet-}$, (2.7).



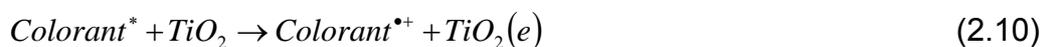
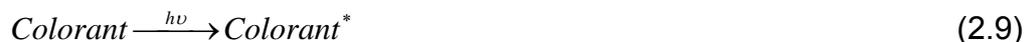


Les trous positifs oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons comme la vapeur d'eau ou les composés organiques, (2.8).



À leur tour, les espèces générées (OH^{\bullet} , $O_2^{\bullet-}$, R^{\bullet}) sont très réactives et peuvent oxyder des composés adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. [22]

Dans le cas des colorants, leur dégradation aura lieu selon les équations suivantes [32,30]:



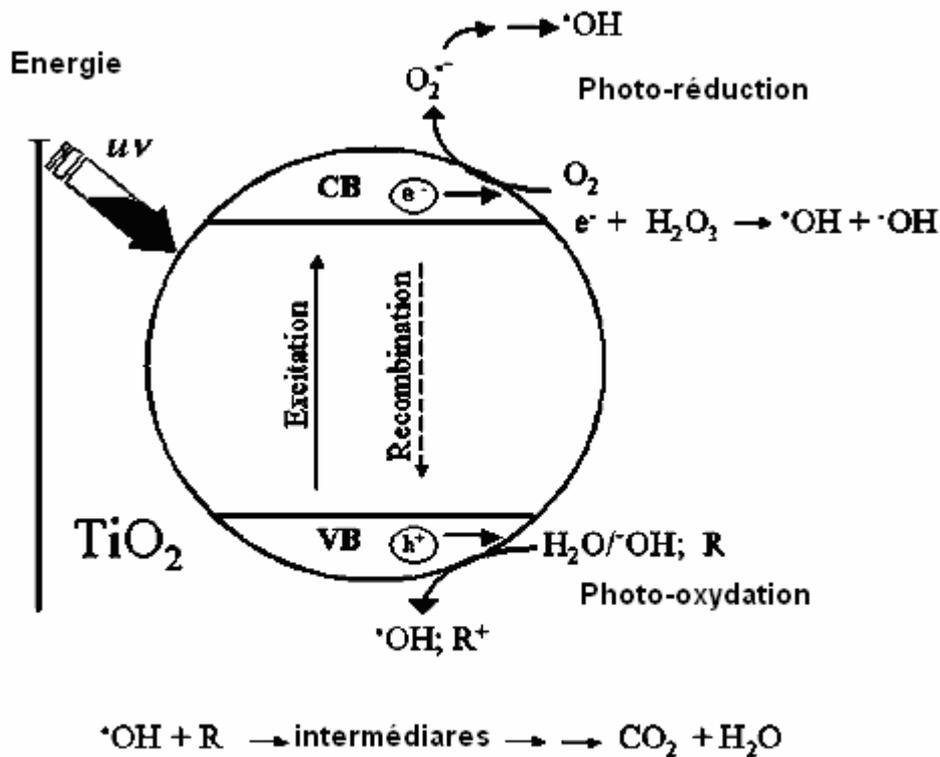


Figure 2.1: Principe de la photocatalyse

2.4.2. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

2.4.2.1. La photolyse directe

L'absorption d'un quanta d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique φ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent et le nombre de photons absorbés en un temps donné.

$$\varphi = \frac{r}{I_s}$$

Avec:

r : le nombre de moles réagissant par unité de temps.

I_s : le nombre de moles de photons par unité de temps.

Trois cas sont envisageables :

- Si $\varphi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique;

- Si $\varphi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique.
- Si $\varphi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Cependant, la photodégradation est très lente. Par exemple, il faut dix jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7.3, est décomposée de moitié en 48 heures [33-34].

2.4.2.2. Influence d'accepteurs d'électrons (O_2 , H_2O_2 ,...)

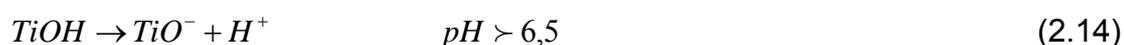
L'ajout d'accepteur d'électrons permet de réduire le phénomène de recombinaison trou / électron. Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [35].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression (P) en oxygène (O_2) dans l'eau.

Une grande concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, elle peut provoquer des réactions qui consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques [36].

2.4.2.3. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du TiO_2 ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle point de zéro charge (pH_{pzc}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 Degussa P25 qui est le TiO_2 le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. A pH différent de 6,5, la surface de l'oxyde est chargée:



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par KORMANN et al. [34].

$pK_{TiOH_2^+} = 2,4$ et $pK_{TiOH} = 8$. Les espèces qui se forment en fonction du pH sont les suivantes:

$$TiOH = 80 \% \quad \langle 3pH \langle 10$$

$$TiO^- = 20 \% \quad pH \rangle 10$$

$$TiOH_2^+ = 20 \% \quad pH \langle 3$$

Dans ces conditions, la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du catalyseur. Lorsque le pH tend vers $pH_{p.z.c}$, la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de TiO_2 . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière [57].

De plus, les larges clusters sédimentent plus facilement que les très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée [37].

2.4.2.4. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de

la masse en catalyseur. [56] Cette limite dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le coeur du réacteur [36,38].

Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur [39].

2.4.2.5. Influence du flux lumineux

Des expériences ont montré qu'au dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5[40, 41]. Modestov et coll. imputent la transition $r = f(I^1)$ à $r = f(I^{0,5})$ à un excès d'espèces photogénérées (e^- , h^+ et $\cdot\text{OH}$) [28]. Pour de grandes intensités irradiantes, la transition de $R = f(I^{0,5})$ à $r = f(I^0)$ est obtenue. A ce moment, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Cet effet peut être causé par le manque d'électrons pour O_2 par exemple, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO_2 et/ou par un excès de produit occupent les sites actifs du catalyseur [32, 33].

Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux avec du catalyseur supporté, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

2.4.2.6. Influence de la température

La faible température favorise l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80 C°, proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

[55]

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants aux chaleurs (dilatable).

En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20-80 C°. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau environnementale car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [34].

2.4.2.7. Influence d'ions en solution

La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron.

La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO₂ en est augmentée [35].

L'effet néfaste d'une grande concentration en ions peut s'expliquer par l'oxydation par les radicaux hydroxyles de l'ion métallique réduit. D'autres effets peuvent être cités; ainsi SCLAFANI et coll. [36] ont étudié l'effet d'une grande concentration en ion Fe³⁺ sur la cinétique de photodégradation du toluène. Ils ont montré que les ions absorbent les radiations UV nécessaires au photocatalyseur. De plus, les ions métalliques précipitent sous forme d'hydroxyde selon le pH et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement [37].

2.5. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux:

- Les composés réfractaires au traitement biologique peuvent être oxydés et dégradés par la photocatalyse.

- En général, les produits de réaction se résument uniquement en CO₂ et H₂O, donc pas de résidus polluants.
- Elle peut être appliquée à traiter les substances humiques ou détruire des substances toxiques rejetées par des industries (non sélective).
- Elle est efficace pour le traitement des eaux faiblement chargées en polluants de l'ordre de ppm [54].
- En plus de la dégradation de polluant, l'effet direct des ultraviolets permet aussi une désinfection efficace de l'eau traitée [38, 39].
- L'installation du photoréacteur est simple, il est formé majoritairement d'une lampe UV à forte puissance. Il peut ainsi s'intégrer une installation déjà en fonctionnement.
- Ne nécessite pas d'ajout des produits chimiques.

L'inconvénient majeur de cette méthode est:

La récupération du photocatalyseur est un grand problème. Une partie est soluble dans la solution et une autre est en suspension. L'idéale est de le fixer sur les supports (fibres de verres, céramique, bentonite), ou bien, l'intégrer dans la structure d'une matrice catalytique

comme la bentonite modifiée [13].

- Son application reste limitée à des débits (0,6 – 10000 m³ / h) et des concentrations en polluants (0,01 – 80 g / m³) plutôt faibles [11].

2.6. Différentes applications spécifiques à la photocatalyse

- Application dans le revêtement autonettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau
- Potabilisation de l'eau
- Purification de l'air
- Elimination des odeurs
- Détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles) [30].

2.7. Le catalyseur

Un catalyseur est un solide qui a la propriété d'accélérer la vitesse de réaction d'une transformation chimique thermodynamiquement possible [41]. Le catalyseur se retrouve en principe inaltéré à la fin de la réaction. Si le catalyseur est un solide, il est capable de créer des intermédiaires actifs d'un type différent : les espèces adsorbées (adsorption des réactifs à sa surface). La catalyse hétérogène est essentiellement un phénomène de surface. [51]

2.8 .Le dioxyde de titane

Le catalyseur le plus fréquemment employé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide est le dioxyde de titane TiO_2 . Il est utilisé principalement dans la fabrication de peintures (55-60%), de plastiques (15-20%) et de papier (15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles [52].

de fibres synthétiques, de céramiques, de ciments blancs et de cosmétiques. Environ 100.000 tonnes de dioxyde de titane sont utilisées annuellement comme composés de formulation dans la production de verre, de céramiques, de catalyseurs et d'oxydes de métaux mixtes [50].

Dans beaucoup d'applications les particules de TiO_2 doivent être encapsulées dans un oxyde inorganique, par exemple du SiO_2 , et/ou recouvertes d'un surfactant organique. Ces traitements remplissent deux fonctions : ils empêchent la pénétration des radiations ultraviolettes qui pourraient entraîner la dégradation de la surface par réaction entre la surface très réactive du TiO_2 et la matrice dans laquelle il est dispersé et favorisent aussi la dispersion du TiO_2 dans la matrice. [49]

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous trois formes allotropiques : anatase, rutile et brookite. On le trouve commercialement sous la forme de rutile (figure 2.3) ou d'anatase (figure 2.4).

2.8.1. Anatase

L'anatase est une structure tétraédrique allongée [32] avec des octaèdres d'oxygènes irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres côtés et à celles du rutile (figure 3). Chaque octaèdre possède huit voisins. Bien que thermodynamiquement moins stable que la forme rutile mais dont la formation est cinétiquement favorisée pour des températures inférieures à 600C°, [53] l'anatase est la forme la plus active photocatalytiquement (Hemann, 1999) [43].

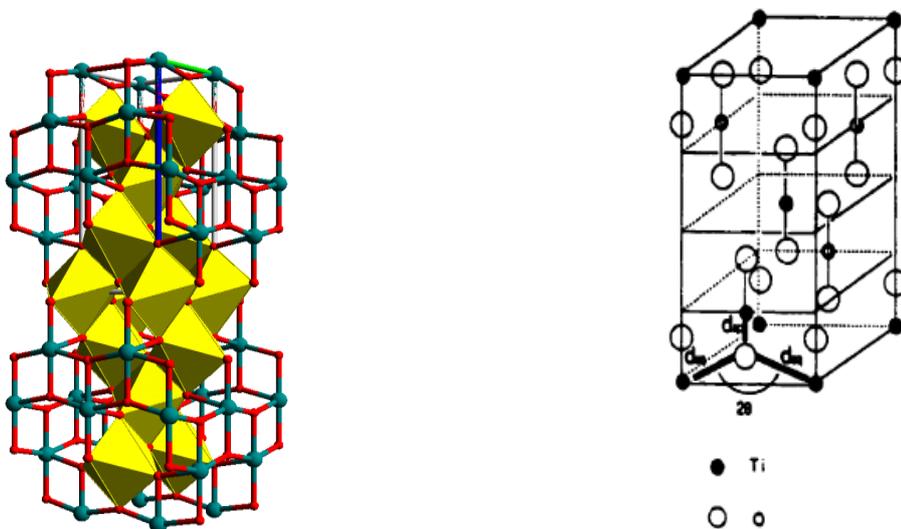


Figure 2.2: Structure schématique de l' Anatase

2.8.2. Rutile

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure 2.3). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. L'octaèdre TiO_6 partage une arête commune le long de l'axe [001] et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent,. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. Dans la stntcture rutile, chaque octaèdre est en contact avec dix autres, la forme rutile peut être inactive, active où présenter une faible activité photocatalytique [43].

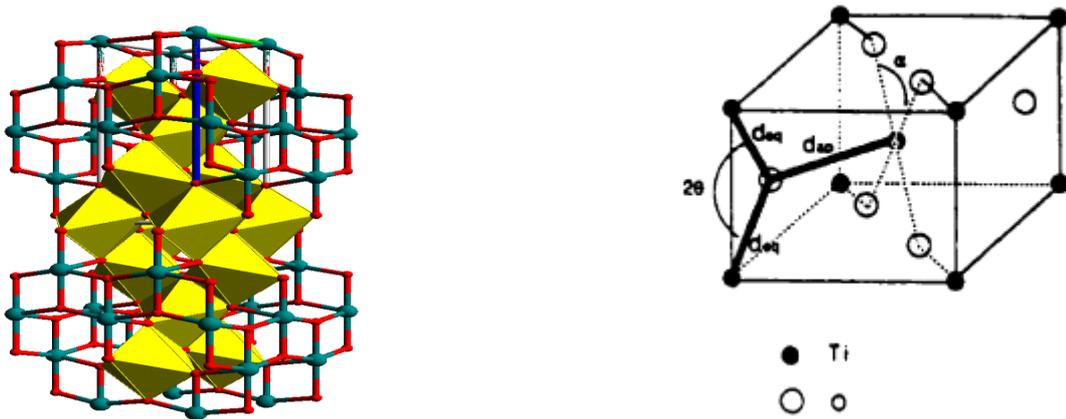


Figure 2.3: Structure schématique de la rutile

La forme commerciale la plus utilisée est le P25 Degussa. Il s'agit d'un oxyde complexe où coexistent les phases rutile et anatase. Le contact intime entre ces deux phases peut expliquer sa très grande activité photocatalytique. [44]

Tableau 2.1 : Paramètres structuraux des formes rutile et anatase du TiO_2

	Rutile	anatase
Liaison Ti-O équatoriale	1.947 Å	1.934 Å
Liaison Ti-O axiale	1.982 Å	1.980 Å
O-Ti-O = α	81.12 °	78.10 °
Ti-O-Ti = 2θ	98.88 °	156.20 °

2.8.3. Brookite

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures [45] (figure 2.4).

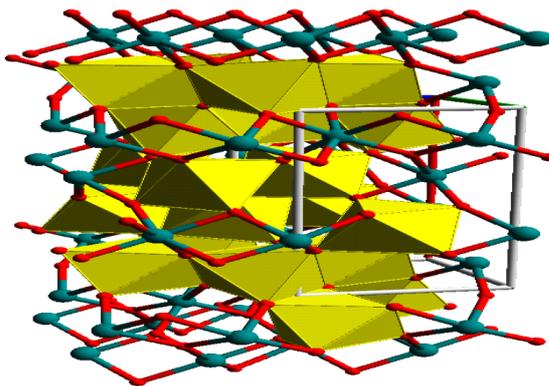


Figure 2.4: Structure schématique de la brookite

2.9. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est généralement utilisé pour les descriptions quantitatives des réactions gaz-solide entre deux réactifs adsorbés, qui prennent place en surface des deux systèmes. [48]

Il est aussi efficace pour une description quantitative des réactions liquide-solide. L'extrapolation du modèle L-H de ces dernières réactions nécessite quelques modifications de la surface du solide en suspension aqueuse, vu les groupements hydroxyles et les molécules d'eau qui le couvrent. [56]

Des analyses rigoureuses des cinétiques dans l'oxydation photocatalytique de composés organiques, par irradiation des semi-conducteurs distinguent quatre cas possibles:

- La réaction se passe entre les deux substances adsorbées.
- La réaction se produit entre le radical en solution et le substrat adsorbé.
- La réaction se passe entre le radical relié à la surface et le substrat en solution.
- La réaction se produit entre toutes les espèces en solution. [57]

La photodégradation du polluant engendre des intermédiaires, qui s'adsorbent compétitivement en surface du catalyseur. La concentration de ces derniers varie au cours de la réaction, jusqu'à leur minéralisation. [47]

La vitesse de la réaction peut ainsi prendre la forme suivante:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (i=1,n) \quad (3.20)$$

D'où i : le nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation,

r : Vitesse d'oxydation des réactifs (mg / L.min),

k_r : Constante de vitesse de la réaction (mg / L.min),

K : Constante d'adsorption du réactif (L / mg),

C : Concentration du réactif (mg / L),

C_i : Concentration des intermédiaires à temps t (mg / L),

t : Temps d'irradiation (min).

Sans la considération des concentrations des intermédiaires, l'équation (3.20) devient comme suit :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.21)$$

Après intégration de l'équation (3.21) :

$$-dC \left(\frac{1}{C} + \frac{K \cdot C}{C} \right) = k_r \cdot K \cdot dt \quad (3.22)$$

$$-\frac{dC}{C} - K \cdot dC = k_r \cdot K \cdot dt$$

(3.23)

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} - K \int_{C_0}^C dC = k_r \cdot K \cdot dt$$

(3.24)

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t + cte \quad (3.25)$$

$$\text{A } t = 0 \quad C_0 \rightarrow C \Rightarrow cte = 0$$

On obtient l'expression suivante [46]:

$$\ln\frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t \quad (3.26)$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (3.27)$$

Où:

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (3.28)$$

Le tracé de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = f(t)$ représente une droite, la pente étant égale à la constante $k_{r_{app}}$ [47].

D'une autre manière, la formule (3.21) peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K \cdot C}{k_r \cdot K \cdot C} \quad (3.29)$$

Dans le cas d'utilisation de plusieurs concentrations initiales, la formule (3.26) devient :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \left(\frac{1}{C_0}\right) \quad (3.30)$$

Le tracé de $\frac{1}{r_0} = f\left(\frac{1}{C_0}\right)$ représente une droite, avec une pente et une ordonnée à l'origine, qui détermineront K et k_r [58].

CHAPITRE 3

LES ARGILES

3.1. Introduction

Les argiles sont très abondantes dans la nature et couvrent environ 42 % du volume de l'écorce terrestre [59]. Elles peuvent être classées en deux grandes catégories :

- les argiles plastiques : elles sont tendres et très déformables,
- les argiles raides : elles sont indurées et présentent un comportement plus fragile que ductile, au-delà de la limite d'élasticité, et ce, à cause de la présence des carbonates et du quartz.

A l'échelle microscopique, les argiles sont formées par l'assemblage de particules de taille inférieure à 2 μm chargées négativement comme la smectite, l'illite et la kaolinite. La présence de tels minéraux rend l'argile fortement sensible aux molécules polaires d'eau. Cette sensibilité se traduit par le gonflement, le retrait et le changement des propriétés mécaniques.

C'est la variation de la teneur en eau qui est le facteur déclenchant des variations de volume. Une augmentation de la teneur en eau entraîne le phénomène de gonflement tandis que sa diminution induit le phénomène de retrait. Il faut s'entendre sur la qualification de cette teneur en eau. Elle est composée de la teneur en eau liée et de la teneur en eau libre. Les cinétiques d'évolution dans le temps de ces deux teneurs en eau ne sont pas identiques. En effet, la vitesse d'adsorption de l'eau liée, due aux phénomènes électrostatiques, est plus rapide. En ce qui concerne cette particularité du gonflement, il est difficile d'identifier si c'est l'arrivée d'eau qui provoque le gonflement ou si c'est le gonflement qui permet l'arrivée d'eau. [60], ces deux mécanismes peuvent coexister dans les matériaux argileux.

La variation du volume des argiles est fortement influencée par des facteurs microscopiques et macroscopiques. A l'échelle microscopique, ces facteurs sont complexes et dépendent principalement des propriétés

minéralogiques des matériaux argileux et des propriétés chimiques du fluide hydratant.

3.2. Etude microstructurale

Les minéraux argileux sont des silicates hydratés appartenant au groupe des phyllosilicates. Ces phyllosilicates sont formés par un empilement de feuillets, chacun étant formé par un arrangement de deux types de couches, l'une tétraédrique (T) à base de silice (Fig. 3.1) et l'autre octaédrique (O) à base d'hydroxyde d'aluminium (Fig. 3.2).

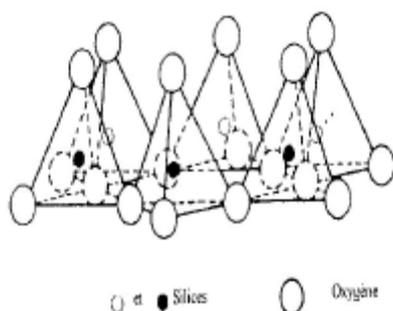


Fig.3.1 : Feuille tétraédrique (T)

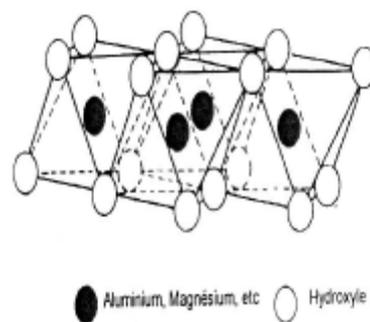


Fig.3.2 : Feuille octaédrique (O)

Dans chacun des feuillets décrits précédemment, les cations peuvent être remplacés par d'autres de taille voisine mais pas nécessairement de la même valence. On parle de substitution isomorphe car les dimensions du feuillet restent quasi inchangées.

Ces substitutions entraînent alors un excès de charges négatives à la surface des feuillets. Cette électronégativité est une caractéristique intrinsèque des matériaux argileux.

A l'échelle microscopique des argiles, on peut distinguer :

- la structure,
- la texture.

3.3. Structure moléculaire microscopique des argiles

Le feuillet élémentaire idéal se compose d'un empilement de 2 ou 3 unités de base. Les liens de covalence et les liaisons ioniques assurent la structure rigide du feuillet élémentaire ; des liaisons moins fortes mais essentielles, assurent l'assemblage des feuillets élémentaires.

Les forces de liaison entre feuillets sont principalement :

- les forces d'attraction moléculaires de Van der Waals qui sont des liaisons faibles ;
- les liaisons hydrogène qui apparaissent avec des atomes fortement électronégatifs, comme par exemple l'oxygène dans le cas des argiles ;
- les substitutions isomorphes qui consistent dans le remplacement de certains cations constitutifs du réseau cristallin par d'autres de moindre valence.

Ce dernier phénomène crée des déficits de charge qui affaiblissent les forces ioniques de liaison entre les feuillets (remplacement d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans la couche tétraédrique de silice, d'un ion Al^{3+} par un Mg^{2+} dans la couche octaédrique d'aluminium ...). Les particules acquièrent ainsi une charge négative et peuvent adsorber de façon réversible des cations et des dipôles d'eau pour atteindre l'électroneutralité. La capacité d'échange ionique (C.E.C.) permet de mesurer la charge positive nécessaire pour arriver à l'électroneutralité (milliéquivalents/100 g d'argile sèche).

Les particules sont donc soumises à un ensemble de forces d'attraction et de répulsion qui varient avec la teneur en eau et dépendent des substitutions isomorphes. Malgré la simplicité apparente de la structure des argiles, on en dénombre un très grand nombre d'espèces, qui se distinguent par les défauts liés aux substitutions isomorphes au moment de la formation. L'arrangement des particules des terrains argileux, qui interagissent avec l'eau et les ions qu'elle transporte, dépend beaucoup du milieu de déposition (notamment de sa salinité).

Les trois types d'argile les plus couramment rencontrés sont la kaolinite, l'illite et la Montmorillonite. Nous les décrivons dans la suite :

Les Kaolinites sont des argiles dites peu gonflantes. Une particule d'argile est formée d'un empilement de plusieurs feuillets. Chaque feuillet a une épaisseur approximative de 7 Å et est composé d'une couche de silice et d'une couche d'alumine (Fig.3.3).

Le contact entre les feuillets se fait suivant un plan contenant des ions d'hydroxyles OH^- de l'octaèdre et des ions d'oxygène O^{2-} du tétraèdre.

Les liaisons interfoliaires, résultant de l'effet combiné de liaisons d'hydrogène et de la force de Van Der Waals, confèrent un lien assez fort. Les feuillets sont alors soudés les uns aux autres par des forces de liaisons très importantes rendant la kaolinite peu sensible au gonflement.

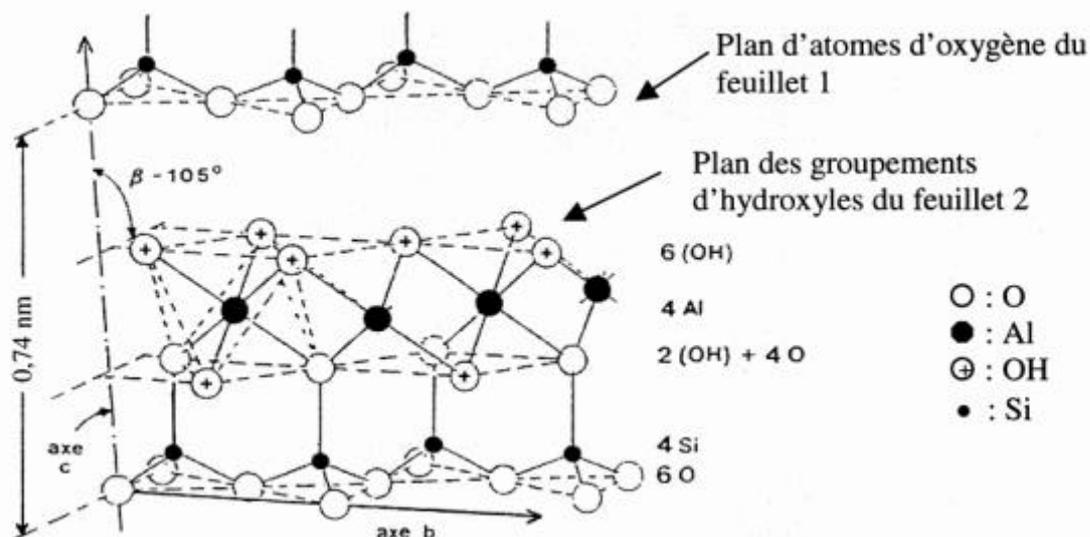


Figure.3.3 : structure de la Kaolinite [61]

Les Illites sont des argiles dites potentiellement gonflantes. Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites. Le feuillet élémentaire de l'illite est composé d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å.

Des substitutions de Al^{3+} par Mg^{2+} et Fe^{2+} , ainsi que de Si^{2+} par Al^{3+} , sont possibles. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des cations de potassium K^+ . La présence de ces cations contribue à renforcer les liaisons

interfeuillets. Le comportement des illites se rapproche alors de celui des kaolinites.

Les Montmorillonites sont des argiles dites potentiellement très gonflantes. Le feuillet élémentaire est composé, comme pour l'illite, d'une couche d'alumine comprise entre deux couches de silice. L'épaisseur d'un feuillet est d'environ 10 Å (Fig. 3.4).

Les liaisons entre les feuillets sont moins fortes que celles des kaolinites et des illites. La faiblesse de ces liaisons leur confère de grandes surfaces spécifiques et de forts potentiels de gonflement.

Le déficit de charge qui en résulte est compensé par des ions Ca^{2+} (montmorillonite calcique) ou par des ions Na^+ (montmorillonite sodique). La valence des ions sodium étant plus faible que celles des ions calcium, c'est la montmorillonite sodique qui aura la plus grande surface spécifique et la plus grande C.E.C. Les liaisons entre feuillets étant très faibles, ces argiles sont très sensibles à la teneur en eau et ont un fort potentiel de gonflement. L'épaisseur d'une particule de montmorillonite peut être très faible puisque, contrairement aux autres argiles, on peut isoler un feuillet élémentaire. La montmorillonite fait partie de la famille plus générale des smectites définies comme les "argiles gonflantes". [62]

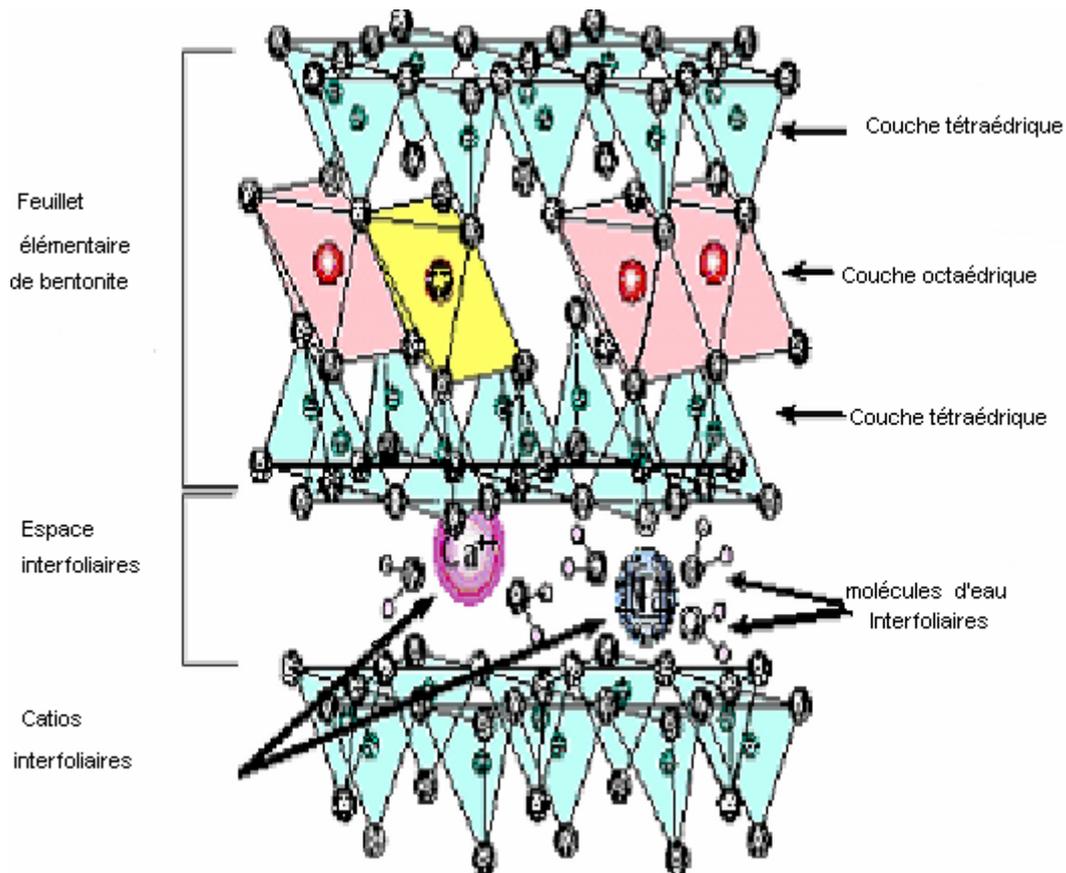


Figure. 3.4: Structure schématique de la Montmorillonite [62]

3.4. Principales caractéristiques des minéraux argileux

Les principales caractéristiques des minéraux argileux qui influencent le gonflement sont les suivantes :

3.4.1. La densité de charge spécifique σ

Elle est égale au rapport entre la capacité d'échange cationique CEC et la surface spécifique S de la particule argileuse : $\sigma (meq/m^2) = \frac{CEC}{S}$

Deux types de charge existent dans les milieux argileux :

- une charge permanente ou structurelle lié aux substitutions ioniques (Al^{3+} ou Si^{4+} dans la couche tétraédrique ; Mg^{2+} ou Fe^{2+} ou Al^{3+} dans la couche octaédrique),
- une charge de surface variable selon le pH du milieu lié aux réactions chimiques qui se produisent à la surface des minéraux.

La densité de charge spécifique renseigne sur le pouvoir de la particule à repousser les autres, cette répulsion étant la capacité de gonflement des minéraux argileux.

L'augmentation de la densité de charge spécifique réduit le gonflement ou la pression de gonflement des matériaux argileux. Cette augmentation entraîne l'attraction des ions, ce qui va provoquer une condensation du double couche, donc une diminution de son épaisseur [63].

3.4.2. La Capacité d'échange cationique (CEC)

Mesure la capacité d'une argile à échanger des cations. Elle est exprimée en milliéquivalent par 100 grammes d'argiles et varie dans le même sens que la densité de charge surfacique. Donc, pour les argiles ayant une valeur élevée de CEC, elles ont tendance à peu gonfler, et cela à surfaces spécifiques égales. [63]

La surface spécifique des argiles est composée de la surface externe comprise entre les particules et la surface interne correspondant à l'espace interfoliaire. L'augmentation de la surface spécifique donne un pouvoir de gonflement plus important et par conséquent un potentiel de gonflement plus élevé. [64]

Tableau 3.1 : Capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.
[65]

Minéraux argileux	C.E.C (eq-mg/100g d'argile)	Surface spécifique (m ² /g)
Kaolinite	3 à 15	7 à 30
Illite	10 à 40	65 à 100
Montmorillonite	80 à 150	80 à 300
Vermiculite	100 à 150	80
Chlorite	10 à 40	-

Les principales caractéristiques des trois types d'argiles sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau. 3.2:Caractéristiques des argiles

Nom	Type	Nombre de feuillets par particule	Diamètre d'une particule (µm)	Epaisseur d'une particule(µm)	Surface spécifique (m ² /g)	CEC (meq/ 100 g)
Kaolinite	1 :1	100-200	0.1-4	1-10	10-20	3-15
Illite	2 :1	1-10	0.1-1	0.003-0.01	65-100	10-40
Montmorillonite (smectite)	2 :1	1	0.1	0.001	700-840	80-150

3.5. Texture des argiles

La texture des minéraux argileux dépend du mode de sédimentation et de l'état de consolidation. Une roche argileuse qui présente une organisation serrée et orientée des particules d'argiles n'a pas le même gonflement qu'un sol argileux dont la sédimentation a été rapide et récente et pour lequel la distance entre les plaquettes est maximale. Cette organisation des minéraux argileux est la principale cause du gonflement anisotrope.

Les matériaux argileux ne sont pas uniquement composés des argiles. Au sein de la fraction argileuse, plusieurs types de minéraux peuvent coexister. La texture des matériaux argileux se superpose donc aux organisations des autres minéraux non argileux. Cette hétérogénéité rend la structure et la texture extrêmement complexes, surtout lorsque les minéraux argileux sont cimentés par d'autres minéraux carbonatés.

A titre d'exemple, l'argilite de Bure fait preuve d'une aptitude de gonflement supérieure à celle de l'argilite du Gard, bien que cette dernière contienne plus de minéraux gonflants [66]. La présence des carbonates dans l'argilite du Gard empêche la génération d'une partie du gonflement et peut créer un endommagement local en rendant le matériau plus fragile et en perturbant ses paramètres

3.6. Cations échangeables

Les substitutions isomorphes de Al^{3+} par Mg^{2+} à la surface des feuillets entraînent un excès de charge négative. Pour assurer l'électroneutralité, ce déficit de charge est compensé par des cations Ca^{2+} ou Na^+ . Les montmorillonites compensées par des cations Ca^{2+} sont appelées des montmorillonites calciques. Lorsqu'elles sont compensées par des cations Na^+ , elles sont appelées des montmorillonites sodiques.

Ces cations échangeables se fixent à la surface des feuillets et assurent la liaison entre eux. L'intensité de ces liaisons dépend de la valence de ces cations. A titre d'exemple, la valence des cations de sodium Na^+ est plus faible

que celle des cations de calcium Ca^{2+} , c'est pour cette raison que la montmorillonite sodique aura la plus grande surface spécifique, ce qui est propice à la fixation des molécules d'eau et des cations entre ces feuillets.

3.7. Classification des argiles

La nomenclature et la classification des argiles sont assez complexes. Nous pouvons tout d'abord les diviser en monophyllites, constituées par la succession d'un seul type de feuillet et en polyphyllites formées par l'empilement de feuillets de types différents. Ces dernières sont également appelées édifices interstratifiés. [67]. Le tableau 2.1 montre une classification simplifiée des principaux groupes de minéraux argileux .

Tableau .3.3 : Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces.

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Epaisseur de feuillet	Structure T=couche de tétraèdres O=couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite	7 Å°	Minéraux à 2 couches T-O T-O
	Halloysite	7 Å°	
	Dickite	7 Å°	
Smectites	Montmorillonite	10 Å°	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
	Saponite	15 Å°	
	Beidellite	10 Å°	
	Nontronite		
Illites Vermiculites Micas	Illite	10	H ₂ O, cations
	Vermiculite	14,5 Å°	
	Muscovite		
	Biotite		
Chlorites	Chlorite	14 Å°	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites palygorskites	Sepiolite	12 Å°	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T
	(écume de mer)	12 Å°	
	Attapulgite		

Tableau .3.4 : Caractéristiques de quelques minéraux argileux [68]

Minéraux argileux	Kaolinite	Illite	Montmorillonite
Épaisseur de la particule (µm)	0,5 – 2	0,003-0,1	$> 9,5 \cdot 10^{-3}$
Diamètre de la particule (µm)	0,5 – 4	0,5 – 10	0,5 – 10
Surface Spécifique (m ² /g)	5 – 10	65 -100	600-800

3.8. Les argiles intercalées

Les produits intercales sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfolier de minéraux argileux expansibles (en particulier montmorillonite sodique). Les cations organiques sont le plus souvent des alkylammonium. Les cations métalliques sont des polyhydroxymétalliques obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré. L'intercalation est réalisée par traitement d'une suspension aqueuse de l'argile avec une solution de l'espèce intercalante.

Le phénomène est typiquement initié par un processus d'échange cationique, où le cation échangeable (généralement Na^+) du minéral argileux est remplacé par l'espèce intercalante. La calcination des produits intercalés aux polyhydroxymétalliques, transforme ces derniers en piliers oxydes fixes et robustes, permettant de maintenir l'expansion de l'espace interfolier, on obtient ainsi un produit ponté. Celui-ci présente des propriétés nettement meilleures que l'argile de base : grande stabilité thermique, grande ouverture de pore, grande surface spécifique, meilleures propriétés d'adsorptions, et une activité catalytique.

L'histoire de ces produits montre que leur développement a été lent, et que leur évolution a été le fruit de nombreux travaux de recherche. La tendance était en premier vers l'intercalation d'argile gonflante par de gros cations organiques. Les premiers pionniers sont bien Barrer et Mcload qui en 1955[69], ont utilisé des cations tetralkylammonium pour intercalation de la montmorillonite. Les produits obtenus présentaient de bons sorbants, et des propriétés catalytiques pour de nombreuses conversions. Cependant, ils étaient de faible stabilité thermique. [70]

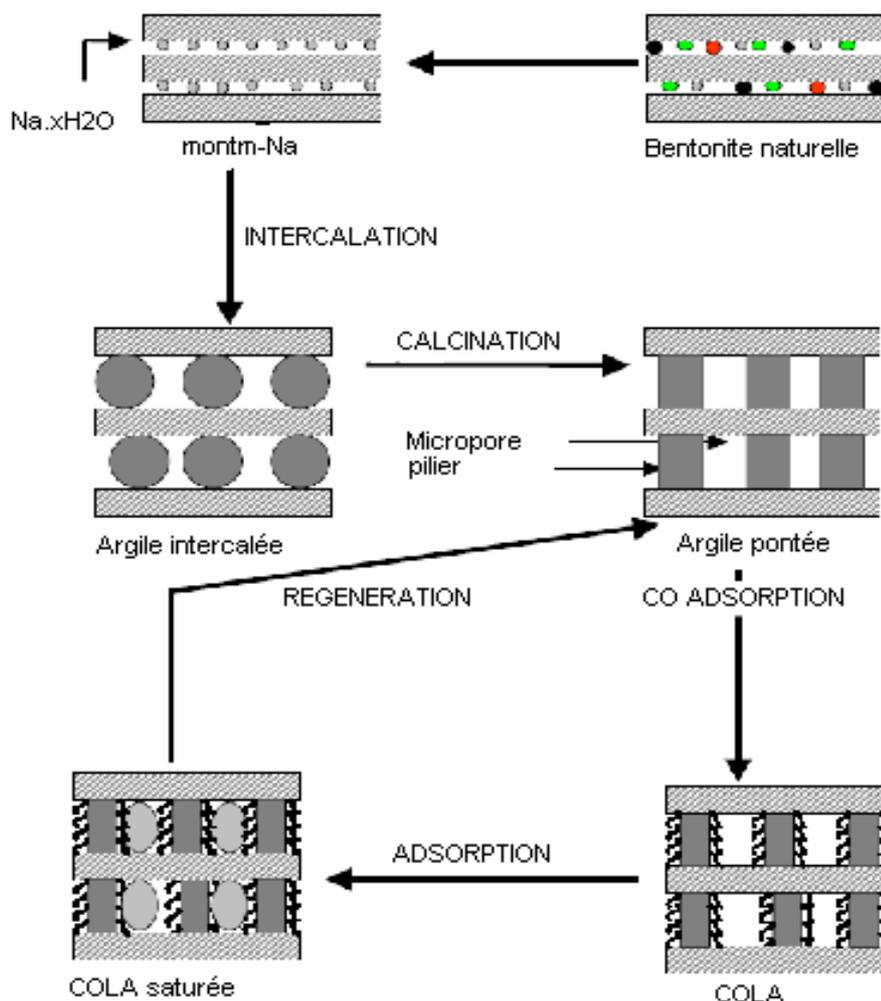


Figure: 3.5 : Méthodes de préparation des argiles pontées

3.9. La bentonite et les produits dérivés

3.9.1. Aperçu général sur la bentonite

La bentonite est une argile qui se présente sous forme de roches tendres, très anctieuse au toucher, de teinte blanchâtre, grisâtre ou légèrement teintées de bleu ou rose.

Elle est généralement issue de la transformation locale des cendres volcaniques vitreuses en milieu aqueux ou de l'altération hydrothermale des roches volcaniques.

Le terme bentonite est dérivé de Fort Benton (Wyoming USA), lieu où Kniht, a mis en exploitation le premier gisement de cette argile en 1897.

Ce matériau est défini comme étant une argile constituée essentiellement de sméctites et possédant leurs caractéristiques physiques ou comme une argile constituée à plus de 85% de montmorillonite, ce qui lui confère toutes les propriétés de cette dernière. Les cations échangeables les plus rencontrés dans cette argile sont : Na^+ , Ca^{2+} et d'un degré moindre le Mg^{2+} . Cette argile est constituée essentiellement de montmorillonite (70%) d'où elle tient la majorité de ses propriétés, à savoir, la grande plasticité, la bonne dispersabilité, la capacité d'échange cationique élevée, des propriétés thixotropiques et colloïdale, le grand pouvoir gonflant dans certains liquides et en particulier l'eau. [71] (elle peut avoir un gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initiale). Elle est caractérisée aussi par un toucher assez doux à l'état sec, une malléabilité à l'état humide et une affinité pour l'eau se traduisant par le fait que le matériau happe à la langue. [72]

3.9.2. Domaines d'applications

La bentonite existe dans plusieurs pays du monde, grâce à ces propriétés et son exploitation peu onéreuse, la bentonite trouve usage dans plusieurs secteurs : confection des moules à sable, terre décolorante, traitement des eaux, liant en génie civil, pharmaceutique, peinture, catalyse (craquage), isolation des déchets nucléaires, agriculture, nourriture pour animal, cosmétique, et boue de forage.

Dans ces derniers, les bentonites sont classées en bentonite sodique, naturelle ou artificielle (activée) dite à rendement élevé, et bentonite classique dite à faible rendement [73]

3.9.3. Gisements de bentonite en Algérie

En Algérie, les réserves de bentonite comptent permis les plus importants dans le monde. C'est dans l'Oranie (Ouest algérien) que se situent les gisements les plus importants. On relève en particulier ceux de M'Zila à 25 km au N-E de Mostaganem et de Hammam Boughara à 15 km au N-E de Maghnia [45].

Le gisement de M'Zila représente l'un des sites les plus importants de la région de Mostaganem. Il est exploité par l'ENOF, son extension est de 425 ha. Les réserves géologiques sont de l'ordre de 1238512 t au 31/12/96, dont 843092 t sont exploitables. La production annuelle est de 16500 t. La région compte un deuxième gisement, celui de Djebel Meni. [74]

CHAPITRE 4 MATERIELS ET METHODES

4.1. Introduction

Les argiles, généralement employés comme catalyseurs, attirent l'attention des chercheurs pendant qu'ils représentent une classe des matériaux que la porosité peut être travaillé par l'intercalation. Les ouvertures de pores varient généralement de 4 à 22Å et dépendent de la taille et du type des piliers utilisé dont permet l'adsorption et la conversion supplémentaire grandes molécules organiques. Des argiles pontées sont préparées près insertion dans l'espace interlamellar de la montmorillonite de divers polycations en métalliques, qui après calcination transforment dans les oxydes rigides de pilier donnant une distribution homogène des micropores.

Ce chapitre englobe les méthodes de préparation et de caractérisation des catalyseurs pontés à base de titane, les catalyseurs dopé par l'argent, les catalyseurs à pontage mixte, ainsi leur application dans la dégradation photocatalytique des colorants:jaune célliton et bleu cibacete.

4.2. Produits et appareils

4.2.1. Produits chimiques

Nous avons utilisé la bentonite brute de Maghnia, qui nous a été fournie par l'ENOF (Entreprise Nationale de substances utiles et des produits non ferreux). C'est un initialement un minerai normal d'argile avec a (0 0 1) espacements de 10 Å. Il appartient à la famille des montmorillonites qui sont des aluminosilicates de 2/1 type avec une formule théorique $M_xSi_4O_{10}(Al_2R_x)(OH)_{2 \cdot n}H_2O$, avec M et R correspondant, respectivement, aux cations monovalents et bivalents. Le nombre de molécules d'eau (n) et l'ampleur de la substitution (x) peuvent changer d'un composé à l'autre et le cation M peut également correspondre dans certains cas à bivalent ou cations trivalents. Avant d'être employé pour l'intercalation, à bentonite a été purifié [1]. Les solutions de

composés organiques ont été préparées dans de l'eau distillée. Les différents réactifs employés au cours de cette étude ont été utilisés sans purification préalable et sont :

- Bentonite de Roussel (Maghnia)
- Chlorure de sodium (Na Cl) 99,0 % (Panreac)
- Nitrate d'argent (AgNO₃) 99,9 % (Ampere)
- Tetra-isopropoxyde de titane Ti(OC₃H₇)₄ 97 % (Aldrich)
- Acide chlorhydrique (HCl) 37,5 % (Chiminova)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98 % (Prolabo)
- Dioxyde de titane (TiO₂) Degussa (P 25)
- Colorant jaune celliton (Ciba Geigy)
- Colorant bleu cibacete (Ciba Geigy)

4.2.2. Appareillage

- Centrifugeuse (Eppendorf 5804)
- Etuve (MLW WS 100)
- Four micro-onde (Delonghi)
- Four (Naber D-8500)
- pH mètre (Scott gerate CG820)
- Pompe péristaltique (VEB MLW labotechnik DP2-2)
- Photoréacteur
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (8500 TECHCOMP)

4.3. Méthode d'analyse des solutions

4.3.1. Spectrophotomètre UV-Visible

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie Ultraviolet- Visible.

L'absorbance d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui est la suivante:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.C \quad (4.1)$$

Avec: I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau transmis

A : l'absorbance

ε : Coefficient d'extinction molaire

C : concentration

L : épaisseur de la cellule

4.3.2. Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV- VIS 8500 TECHCOMP à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur.

Il comprend:

- un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau),
- un détecteur,
- une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du Visible,
- des cuves en verre et en quartz d'épaisseur $L = 1\text{cm}$.

4.3.3. Méthode d'analyse

La longueur d'onde maximale d'absorption des deux colorants jaune celliton et bleu cibacete, est déterminée par balayage de deux solutions de colorants, dans le domaine 180-800 nm.

A travers une série de solutions de différentes concentrations connues, le tracé de la courbe d'étalonnage est effectué; et à partir de l'équation de celle-ci, les concentrations des solutions inconnues seront déterminées.

4.4. Préparation des photocatalyseurs (pontés par le titane) à base de la bentonite

Pour obtenir des matériaux microporeux, thermostables, caractérisés par de grandes distances basales et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonite, on procède à l'intercalation de cette dernière par des polycations de titane.

4.4.1. Purification de la bentonite

a) Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie).

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ($< 2 \mu\text{m}$), qui correspondent à la montmorillonite homoionique sodique.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser une masse donnée de l'échantillon de bentonite brute naturelle dans un certain volume d'eau distillée, que nous soumettons à une bonne agitation pendant 3 à 4 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

Les échantillons de bentonite sont rendus homoioniques sodiques (bentonites Na) grâce à cinq traitements successifs à l'aide d'une solution de chlorure de sodium Na Cl (1M). Cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

Par cette méthode, nous récupérons uniquement la montmorillonite sodique qui constitue la couche gonflante sus-jacente du solide. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par Mont-Na.

Les suspensions montmorillonitiques sont mises dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) gardées à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stokes, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à $2 \mu\text{m}$ se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. La fraction montmorillonitique

dont la taille des particules est inférieure à 2 μm est siphonnée par aspiration, à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn. L'analyse granulométrique permet la répartition des grains d'une poudre en fonction de leurs tailles.

En pratique, on descend l'origine de la pipette à la profondeur déterminée et on prélève le volume correspondant. Nous savons, par ailleurs, qu'en siphonnant par l'orifice de cette pipette nous recueillons la fraction initialement incluse dans une sphère ayant pour centre l'extrémité de ce tube, sans pour autant, entraîner par turbulence, les fractions situées en dessous de cet orifice.

Après chaque prélèvement, nous réagissons la fraction restante et nous recommençons l'opération complète autant de fois que possible.

b) Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite à l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation solide/liquide devient très difficile. C'est pourquoi, nous procédons à une séparation par centrifugation.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, nous procédons au traitement final des échantillons "Mont-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse que nous avons fabriqué en membranes d'acétate de cellulose (cellophane) sont plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile : une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

Le diagramme ci-dessous (Figure 4.1) récapitule les différentes étapes du traitement et de la purification de la bentonite.

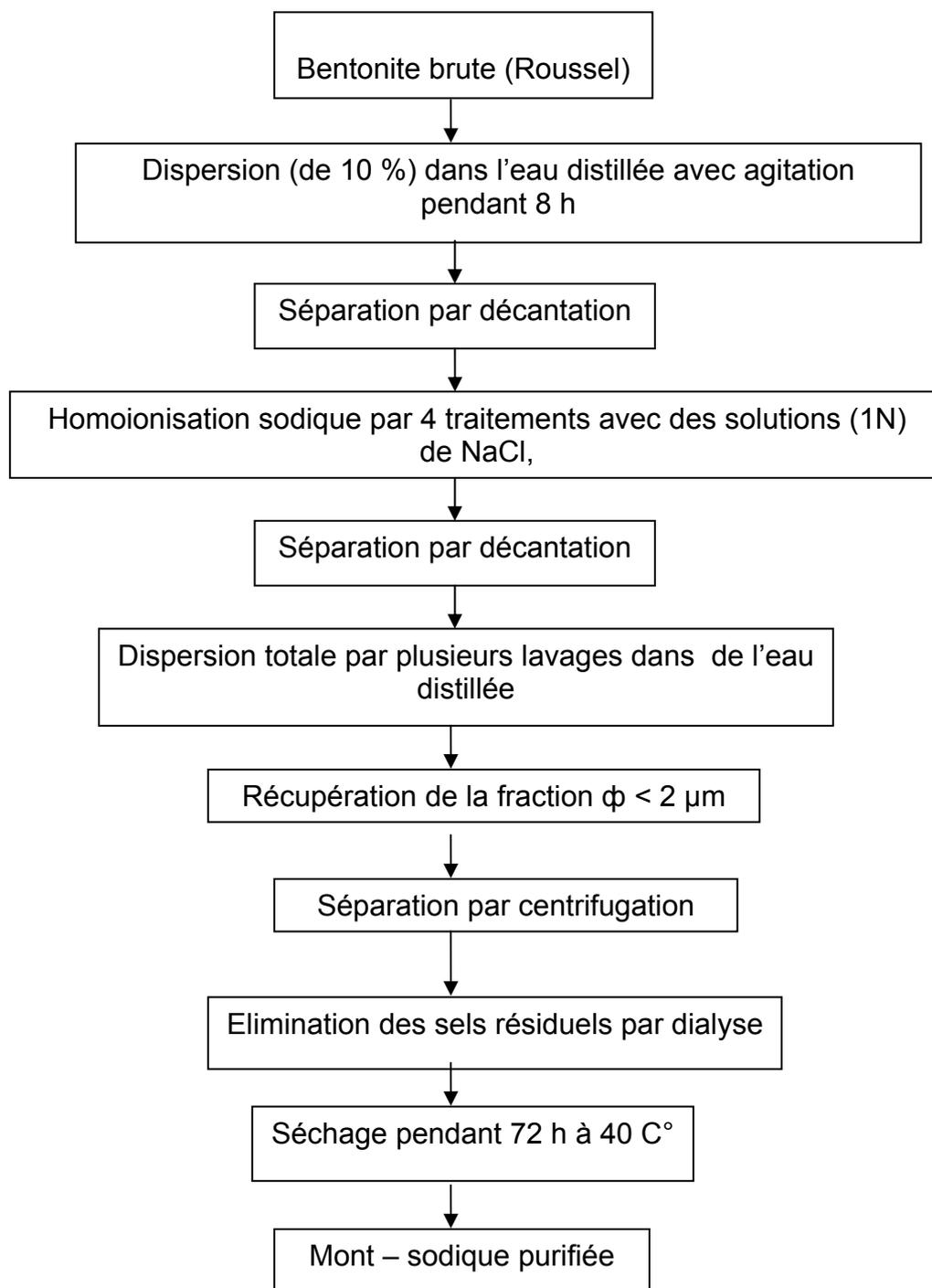


Figure .4.1: Description schématique de la purification de la bentonite

4.4.2.. Préparation des argiles pontées

Pour réaliser le pontage de la bentonite, et après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de pontage [17], on a procédé à l'utilisation de la méthode suivante:

➤ Synthèse du polymère cationique (solution pontante)

Dans ce cas, on utilise une méthode appelée « méthode de sol-gel » où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane [Ti (OC₃H₇)₄] à une solution d'acide chlorhydrique (5N) avec un rapport molaire égal 2,5. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante.

➤ Pontage de la montmorillonite sodique (Mont -Na)

Le polymère est ajouté à une suspension aqueuse de Mont-Na (1 % mass) initialement bien homogénéisée, goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, avec un débit faible (0,4 ml/mn) et sous agitation, d'une façon à avoir un rapport molaire de 10 mmol de titane par gramme de Mont-Na.

Après 12 h d'agitation, à l'aide d'un agitateur rapide l'argile a subi une centrifugation et lavage avec de l'eau distillée, puis elle est séchée dans une étuve à 40 °C pendant 72 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils [78].

La poudre obtenue est soumise à une calcination à 400 °C dans le four pendant 3 h, une autre quantité de cette poudre est séchée dans les micro-ondes durant 15 mn puis calcinées durant 10 mn aux micro-ondes.

4.5.Le pontage mixte :

Lors du pontage mixte on prend la solution pontante et on ponté auparavant par la solution de AgNO₃ préparé à 2%, en suite a l'aide d'une pompe préstaltique avec un débit faible, on ajoute le polymère à une suspension aqueuse de montmorillonite sodique (1%) sous une fort agitation. Après 16h d'agitation (Ti /Mont-Na = 10 mmol/g), nous séparons le solide a centrifugation puis plusieurs lavages avec de l'eau distillée successifs.

Pour le dopage on ajoute la solution de AgNO_3 après la centrifugation, et On suit le même principe par la suite.

Le diagramme ci-dessous (Figure 4.2) récapitule les différentes étapes de préparation de catalyseur:

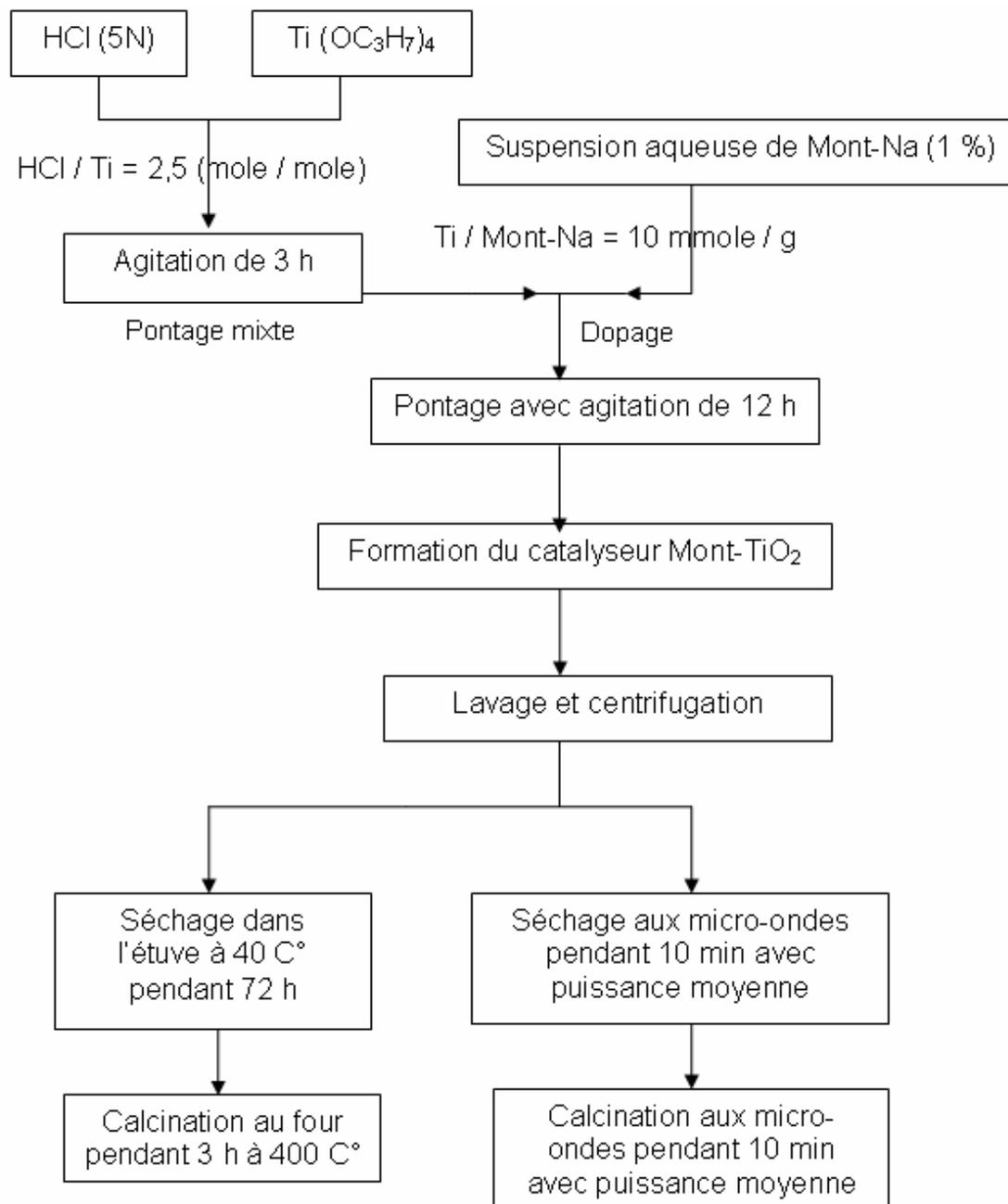


Figure 4.2 : Description schématique de la préparation du catalyseur Mont-TiO₂

4.6. Méthodes de caractérisation des produits argileux

4.6.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction de rayons X est une technique d'analyse propre aux produits cristallins. Pour ce genre de composés, elle fournit des renseignements importants sur l'identité minéralogique (quartz, calcite...) ainsi que la forme cristalline (dimensions de la maille, position des atomes...). Elle permet même la détermination quantitative des différentes phases minéralogiques.

Les échantillons analysés par cette technique sont ceux des produits : la bentonite brute, la montmorillonite sodique (Mont-Na) et les trois catalyseurs à base de titane : pontage (Mont-TiO₂), pontage mixte et dopage par l'Argent (Ag/TiO₂) calcinés aux micro-ondes.

➤ Appareillage

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Contrôle Post-Irradiation des Matériaux Nucléaires (L.C.P.I.M) du centre de recherche nucléaire de Birine (CRNB).

Le diffractomètre est un modèle Philips, du type « X ' PERT PRO MPD », équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X, à anticathode en cuivre et d'un filtre en nickel, utilisant une radiation K α du cuivre (1,5405 Å). Le détecteur est de type à gaz xénon.

Le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 40°.

Les échantillons sont bien étalés, de manière à avoir une surface parfaitement plane, sur des porte-échantillons d'une surface de 200 mm², puis ils seront exposés à des rayons X.

Les échantillons analysés par cette technique permettent d'évaluer la validité de la procédure de purification et d'homoionisation. Par contre, la détermination de la distance basale d_{001} des argiles modifiées permet de dire si oui ou non, il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfolier de la montmorillonite.

Cette distance est déterminée par la loi de BRAGG :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

d : La distance basale,

λ : La longueur d'onde du rayonnement (Å),

θ : L'angle de diffraction exprimé en degrés.

► Préparation des échantillons

En suspension diluée, la montmorillonite a tendance à sédimenter suivant une direction perpendiculaire aux plans basaux des feuillets, mettant ces derniers en positions parallèles. Cette caractéristique est mise à profit pour la préparation des échantillons pour l'analyse DRX ; c'est la méthode des agrégats orientés. Elle permet d'avoir une plus grande intensité des pics relatifs à la distance basale d_{001} . La méthode consiste à étaler quelques gouttes d'une suspension à 1% du produit sur des lames en verre. Après séchage à température ambiante et à l'abri des perturbations, on obtient une pellicule d'épaisseur uniforme collée à la lame.

4.6.2. Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations très importantes sur les énergies de liaison des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons au squelette.

L'infrarouge analytique s'intéresse à l'étude des spectres d'absorption dans le domaine $10.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 10 \text{ cm}^{-1}$. La partie la plus accessible et la plus riche en information est celle du moyen infrarouge $4.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$. Elle correspond au domaine des états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, qui constituent de véritables empreintes des liaisons.

► Appareillage

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformateur de FOURIER de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

La plage balayée : $4.000 \text{ cm}^{-1} < \bar{\nu} < 400 \text{ cm}^{-1}$.

► Préparation des échantillons

Les produits analysés sont la Mont-Na, le catalyseur calciné aux micro-ondes. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 C° . Le mélange est

broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse prévue pour cet effet. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

4.7. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

4.7.1. Description du photoréacteur

Le photoréacteur est en verre pyrex. La transmittance de ce matériau est supérieure à 70 % dès 330 nm et atteint un palier à 80 % à partir de 370 nm. Ce photoréacteur est cylindrique à double paroi de 80 ml de volume, avec un diamètre interne de 4 cm. La source d'irradiation est une lampe UV de marque Philips HPK de puissance 125 w. La lampe irradie le photoréacteur à partir du fond et à travers un filtre en quartz. L'énergie théorique de la lampe est de 47 Wm^{-2} (figure 4.3).

La deuxième partie est une cellule cylindrique située au dessus de la boîte d'acier, dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases supérieures et inférieures de celle-ci sont des filtres en verre et en quartz respectivement et à son intérieur circule de l'eau froide pour éviter un éventuel échauffement du milieu réactionnel. L'agitation de la solution est assurée magnétiquement à l'aide d'un agitateur placé latéralement à coté du réacteur.

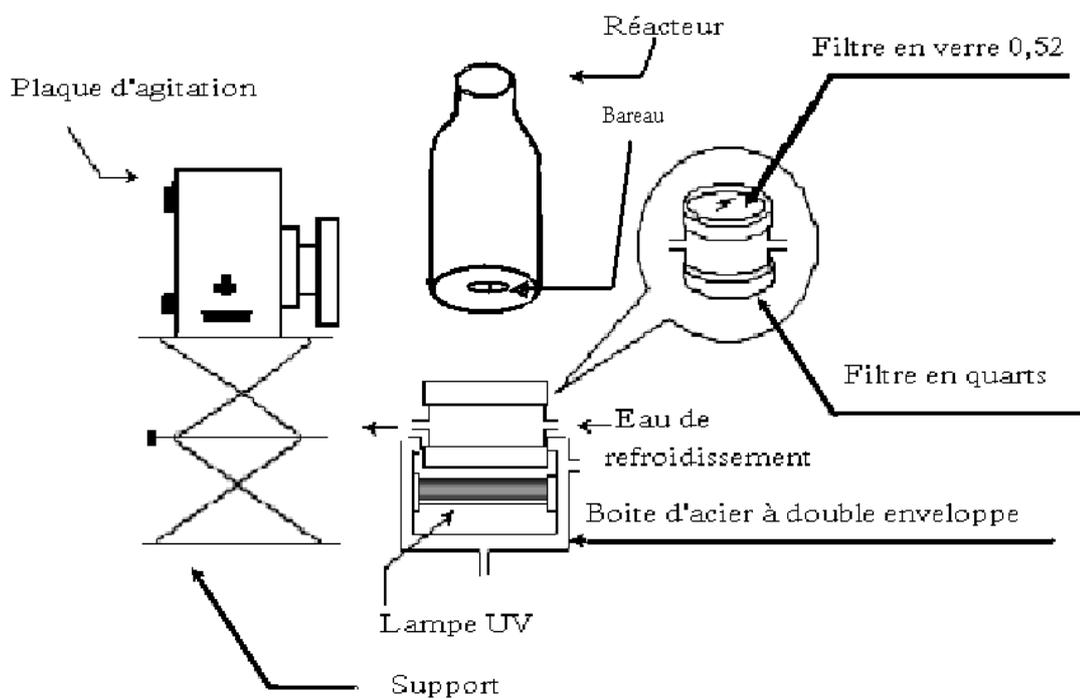


Figure 4.3: Schéma du photoréacteur

4.8. Choix des colorants à étudier

4.8.1. Colorant jaune célliton

Le jaune célliton utilisé (Figure 4.4), fourni par l'unité de textile algérienne, utilisé surtout dans la coloration des textiles et a pour formule: $C_{14}H_9NO_3$.

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau 4.3 et sa structure chimique est la suivante:

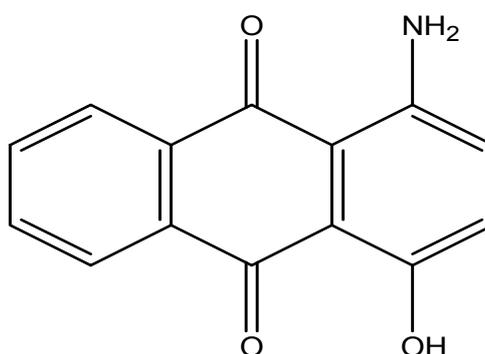


Figure 4.4: Structure chimique du colorant jaune célliton

Tableau 4.1: Caractéristiques du colorant jaune célliton

Marque	Apparence	Le nom du produit	le nom chimique	λ_{max} (nm)	C_0 (g /L)	Masse molaire (g / mole)
Ciba-Geigy	Solide poreux jaune	1-amino-4-hydroxyanthraquinone	1-hydroxy-4-aminoanthraquinone	347	50	232.39

4.8.2. Colorant bleu cibacete

Le bleu cibacete utilisé (Figure 4.5), fourni par l'unité de textile algérienne de Boufarik, utilisé surtout dans la coloration des textiles et a pour formule $C_{14}H_{12}N_4O_2$.

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau 4.4 et sa structure chimique est la suivante :

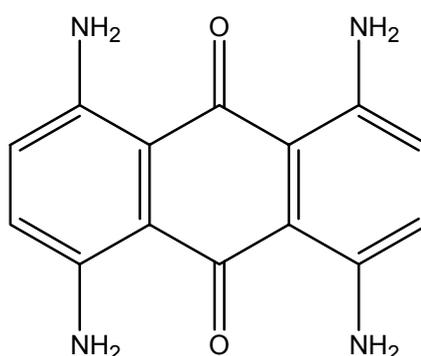


Figure 4.5: Structure chimique du colorant bleu cibacete

Tableau 4.2 : Caractéristiques du colorant jaune célliton

Marque	Apparence	Le nom du produit	Point de fusion	λ_{max} (nm)	C_0 (g /L)	Masse molaire (g / mole)
Ciba-Geigy	Solide poreux jaune	1,4,5,8-Tetraaminoant hraquinone	332 C°	615	50	268.28

➤ Solubilités

Soluble dans :

- acétone
- éthanol
- benzène
- Huile de lin

➤ Utilisations

Utilisé en USA dans la formulation de semi permanent de couleur, de cheveux à concentrations de moins que 1%. Bleu cibacete a été employé comme colorant de tissu pour le nylon, cellulose, acétate et triacétate, polyester, et acrylate fibres.

Il a été également employé pour teindre l'extérieur du thermoplastique et comme dissolvant colorant en cellulose plastiques d'acétate.

4.9. Essais de photolyse sur les deux colorants

Une solution de 50 ppm du colorant est exposée au rayons ultraviolet en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse sur ces colorants, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

4.10. Essais d'adsorption sur les deux colorants

Une solution de 50 ppm du colorant est introduite dans le réacteur enveloppé par du papier aluminium dans le but d'éviter tous rayons lumineux, avec une concentration en catalyseur calciné aux micro-ondes égale à 2,5 g/L. L'effet de l'adsorption sur les colorants se fait en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

4.11. Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le titane

La photodégradation est réalisée à température ambiante, à trois pH (pH de la solution, pH = 3 et pH = 10), à trois concentrations en catalyseurs (1, 1.5 et 2.5 g.L⁻¹) et à une concentration 50 ppm de la solution. Le pH des solutions de colorants a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution

d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) préparée à 0,1N chacune.

Les solutions sont agitées magnétiquement pendant 15 minutes à l'obscurité avant irradiation, afin de permettre une bonne adsorption à la surface du catalyseur. Des prélèvements à des intervalles de temps séparés ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été filtrés puis analysés par spectrophotomètre UV Visible

4.12. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique

Plusieurs résultats expérimentaux indiquent que les taux de destruction de divers colorants par l'oxydation photocatalytique, lors de l'irradiation du catalyseur, adaptent le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H):

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.21)$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (3.27)$$

Où

$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (3.28)$$

Le tracé de $\ln\frac{C_0}{C}$ en fonction du temps représente une droite, la pente est égale à la constante $k_{r_{app}}$.

Le modèle est établi dans le but de décrire la dépendance de la vitesse de réaction observée sur les concentrations initiales du soluté [54].

Les résultats expérimentaux de la cinétique de dégradation photocatalytique des colorants jaune célliton et bleu cibacete, sont analysées par l'application du modèle L-H.

CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Caractérisation des produits argileux

5.1.1. La diffraction de rayons X

✓ DRX de la bentonite brute

La figure 5.1 représente le diffractogramme du produit brut utilisé comme étant la bentonite. Le spectre obtenu confirme l'identité présumée de ce produit, avec l'apparition des pics relatifs aux différents constituants habituels de cette argile. La présence de ces éléments est particulièrement mise en évidence par les raies d_{001} relatives à chacun d'eux.

La bentonite brute est composée d'une fraction importante de minéraux argileux et d'une fraction d'impuretés cristallines.

Le pic localisé à $2\theta = 19,82^\circ$, peut être dû à la présence d'une autre phase argileuse comme l'illite. D'autre part, l'impureté cristalline la plus importante est le quartz, caractérisé par deux pics situés à $2\theta = 20,82^\circ$ et $2\theta = 26,6^\circ$, correspondant à des distances basales $d_{001} = 4,26 \text{ \AA}$ et $d_{001} = 3,34 \text{ \AA}$ respectivement ; le deuxième pic est le plus intense.

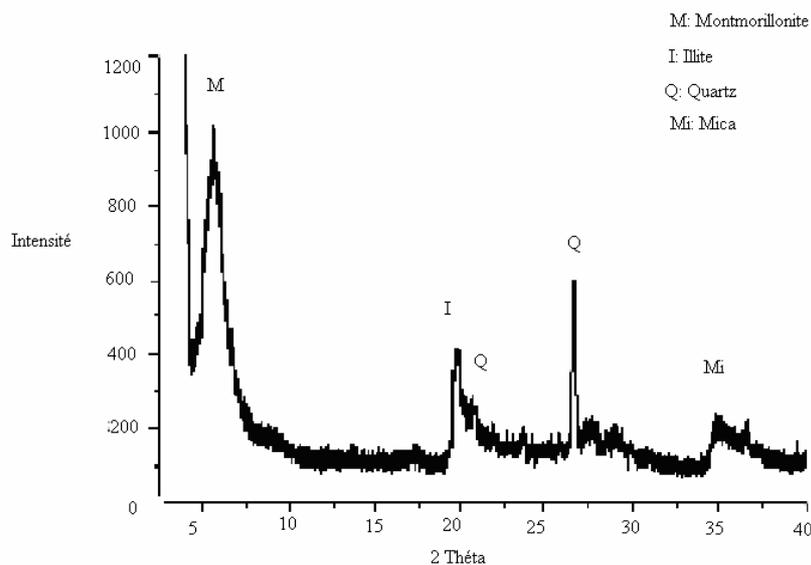


Figure 5.1: Diffractogramme de la bentonite brute.

✓ DRX de Mont-Na

Le diffractogramme présenté en figure 5.2, relatif au produit noté Mont-Na, fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic relatif à la montmorillonite apparaît maintenant à $2\theta = 6,8^\circ$, ce qui correspond à une distance basale de $d_{001} = 12,999 \text{ \AA}$. Celle ci est typique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfolier.

On observe des résidus de quartz et de kaolinite, très tenaces, persistent encore, mais avec un pic de moindre intensité pour le SiO_2 . Par contre, celui de la kaolinite est plus intense que précédemment.

La comparaison des diffractogrammes des argiles modifiées avec celui de la Mont-Na (le produit de départ) permet d'évaluer le degré d'expansion de ces nouveaux produits.

Ce paramètre permettra de dire si oui ou non il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfolier du minéral.

On remarque qu'il y a disparition de quelques pics caractérisants la Smectite; un pic restant caractérisant l'Illite est moins intense.

La fraction la plus importante de l'espèce cristalline, le quartz, est éliminée presque de manière totale, car les pics le caractérisant sont d'intensité moindre.

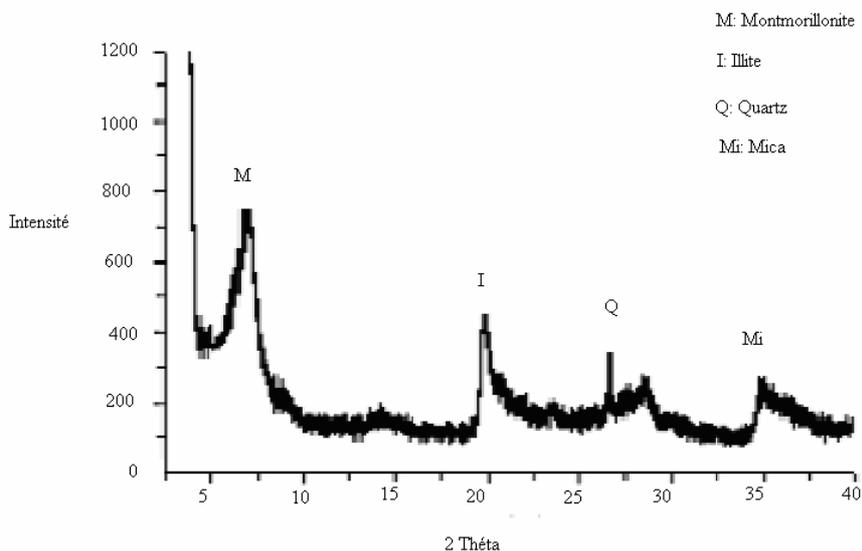


Figure 5.2: Diffractogramme de Mont-Na

✓ DRX de Mont-TiO₂

La figure 5.3 représente la diffractogramme des argiles pontées par le titane ; calcinées aux micro-ondes. Le catalyseur calciné présente une distance basale égales à $d_{001} = 17,484 \text{ \AA}$; traduisant le pic localisé à $2\theta = 5,06^\circ$, ce qui confirme l'insertion du polycation de titane qui a eu lieu dans l'espace interfoliaire.

Le pic localisé à $2\theta = 25^\circ$ pour le catalyseur, indique la prédominance de la forme cristallographique « Anatase » du dioxyde de titane, qui est la plus stable. Nous remarquons aussi, que les impuretés cristallines sont très petites, caractérisées par des pics d'intensité très faible [48].

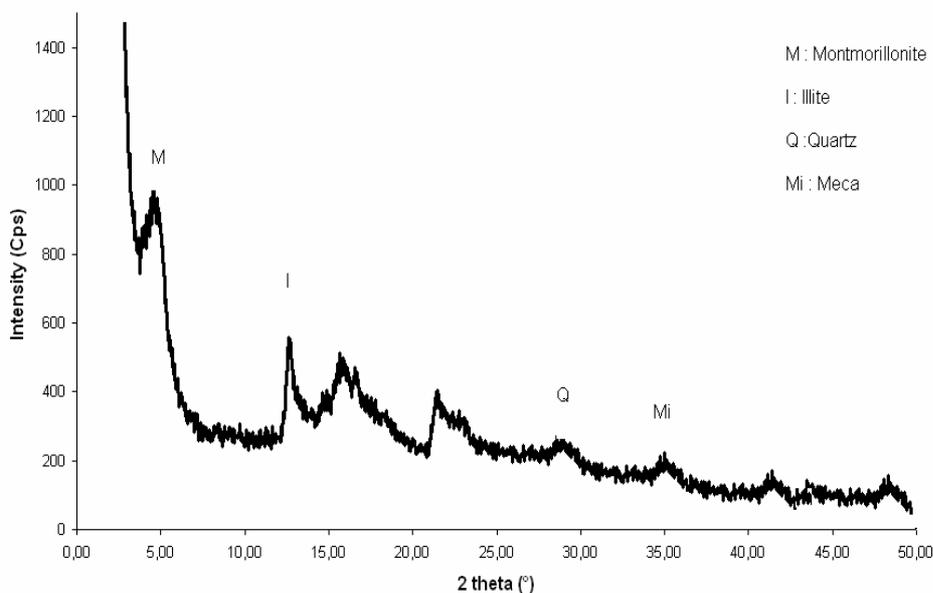


Figure 5.3: Diffractogramme du catalyseur Mont-TiO₂.

✓ DRX de pontage mixte (Ag/ Mont-TiO₂)

La figure suivante montre la diffractogramme de rayon X des argiles pontées par le titane dopé par l'Argent (Ag/ Mont-TiO₂). Ces résultats indiquent que le taux de croissance d'anatase diminue et la transformation de phase d'anatase à rutile s'accélère en présence de Ag. Cependant, en raison d'une grande différence dans leurs rayons ioniques ($r_{Ti^{4+}} = 74.5$ P.M. et $r_{Ag^+} = 129$ P.M. dans la coordination octaédrique), Ag⁺ ions présentés par le processus –de gel de solénoïde ne peuvent pas entrer dans la forme de TiO₂ à une solution plus stable, plutôt ils sont dispersés entre les grains anatase/rutile. Par conséquent, la proportion relative de la phase de rutile augmentant avec la plus grande quantité d'Ag dans TiO₂ [58].

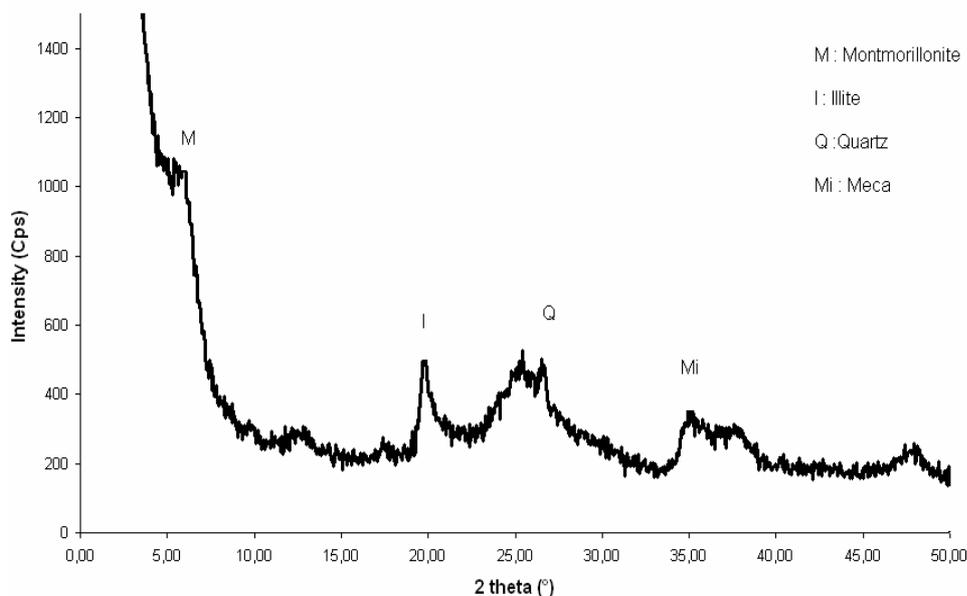


Figure 5.4: Diffractogramme du catalyseur de pontage mixte Ag/ Mont-TiO₂.

✓ DRX de dopage Ag/ Mont –TiO₂

La figure 5.5 montre le modèle de DRX de dopage Ag/ Mont –TiO₂. On observe des réflexions caractéristiques pour l'anatase. La comparaisons les modèles de DRX de la montmorillonite ponté par le titane Mont-TiO₂ (Figure 5. 3) avec celle de la montmorillonite sodique Mont-Na (Figure 5. 2), on observe également des réflexions caractéristiques pour l'anatase, indiquant que celle ci a été chargé sur la montmorillonite suivi d'une série de nouvelles réflexions pour l'argent ($2\theta=7^\circ$, 20° , 26° et 35°) être observé dans les figures 5.4, 5.5, qui a impliqué que de l'argent a été également chargé en montmorillonite. Le modèle de DRX de l'original montmorillonite sodique montre un pic fort à $2\theta = 6,8^\circ$, ce qui est généralement assigné au basale de $d_{001} = 12,999 \text{ \AA}$, avec une réflexion de la structure caractéristique de la couche de montmorillonite. Les pics du Mont-TiO₂ et Ag/ Mont –TiO₂ sont affaiblis et décalés vers l'angle inférieur 2θ . La distance basale de Mont-TiO₂ et Ag/ Mont –TiO₂ après avoir le pontage par TiO₂ et le dopage par l'argent est graduellement augmenté par rapport à ceux de l'original de la montmorillonite sodique [83].

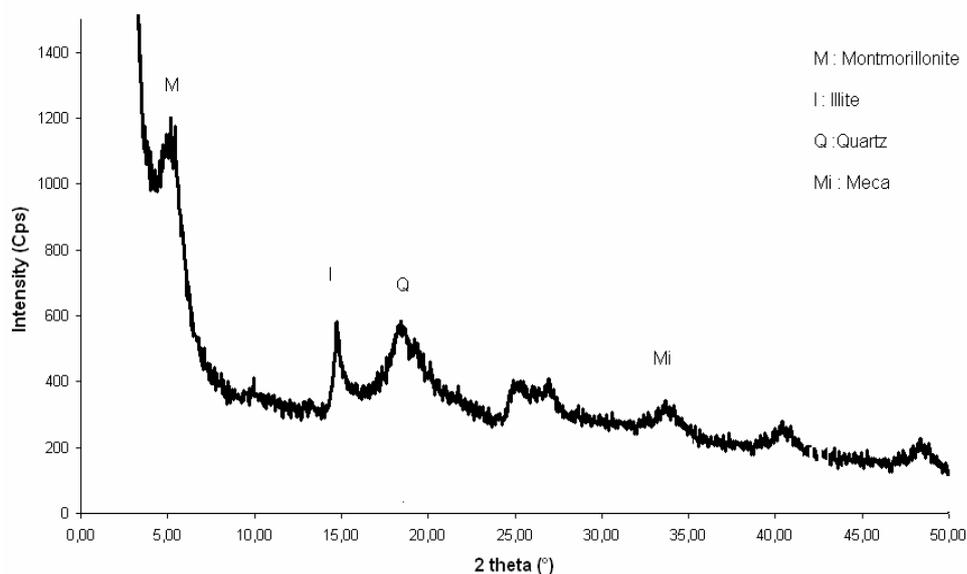


Figure 5.5: Diffractogramme du catalyseur de dopage Ag/ Mont –TiO₂.

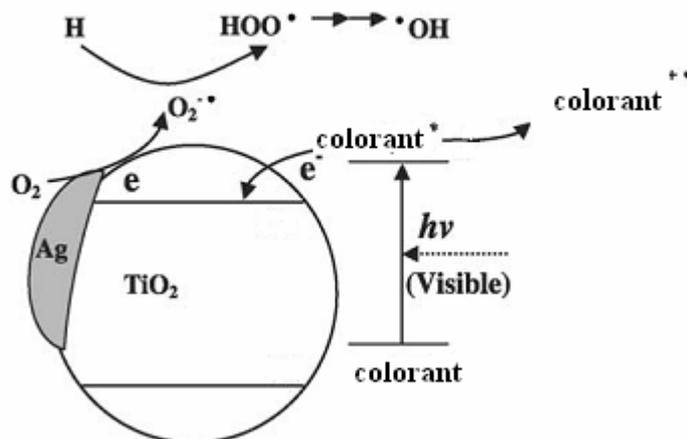


Figure 5.6 : Dégradation du colorant en présence de TiO₂ et Ag.

5.1.2. La spectrophotométrie infrarouge (IRTF)

Nous n'avons pas observé de différences importantes entre les spectres IR, de la Mont-Na et ceux des montmorillonites pontées. Nous constatons, que les spectres IR, des montmorillonites pontées ne fournissent pas de renseignements exploitables. Les bandes d'absorption des hydroxyles liés au pilier sont noyées dans la bande très intense des hydroxyles octaédriques.

- Mont brute
- Mont –Na
- Mont –TiO₂
- Ag/Mont–TiO₂ (dopage)
- Ag/Mont–TiO₂ (pontage)
- Colorant jaune célliton
- Colorant bleu cibacete

Dans les figures suivantes sont rapportés les spectres infrarouges respectivement, de la montmorillonite brute, Mont-Na, Mont-TiO₂, Ag/Mont–TiO₂ (dopage) et Mont-Ag/Ti (pontage mixte), colorant jaune célliton et colorant bleu cibacete. L'analyse du spectre permet de faire les affectations suivantes :

1. La bande caractéristique de la Mont-Na s'étale entre 3200 cm⁻¹ et 3800 cm⁻¹. Elle correspond aux vibrations d'élongation des groupements O-H de la couche octaédrique.
2. Celle entre 1600 cm⁻¹ et 1700 cm⁻¹, centrée vers 1660 cm⁻¹, est attribuée aux vibrations de valence du groupement O-H de l'eau de constitution et de l'eau interfolier.
3. La petite bande à 1380 cm⁻¹ est caractéristique du quartz (impureté cristalline résiduelle).
4. La bande localisée entre 950 cm⁻¹ et 1150 cm⁻¹, centrée vers 1050 cm⁻¹, correspond à la vibration de valence de la liaison Si-O.
5. Les deux dernières bandes vers 460 cm⁻¹ et 530 cm⁻¹, sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation de Si-O-Al et Si-O-Mg de la couche octaédrique [84].

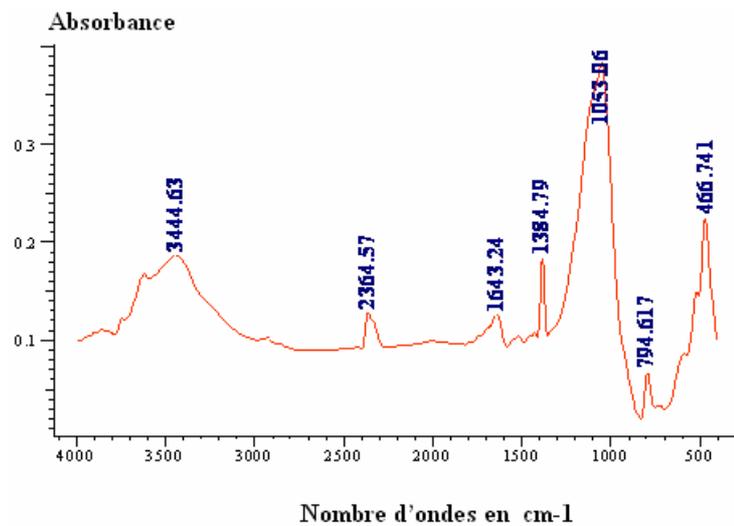


Figure 5.7 : Spectre IR de Mont brute

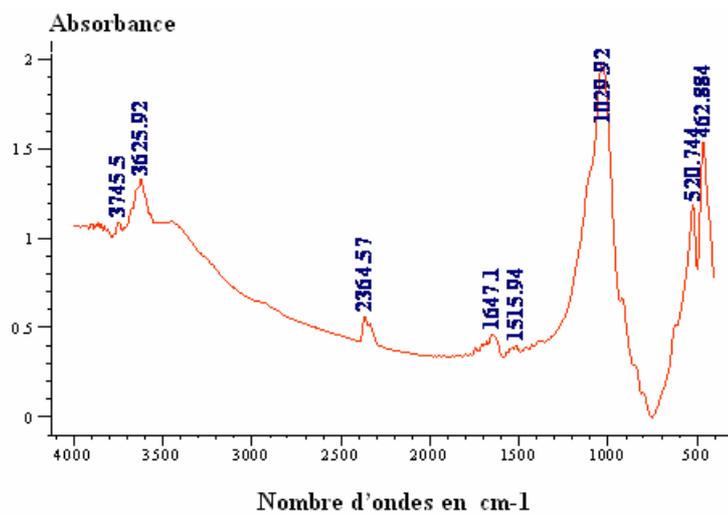


Figure 5.8 : Spectre IR de Mont-Na

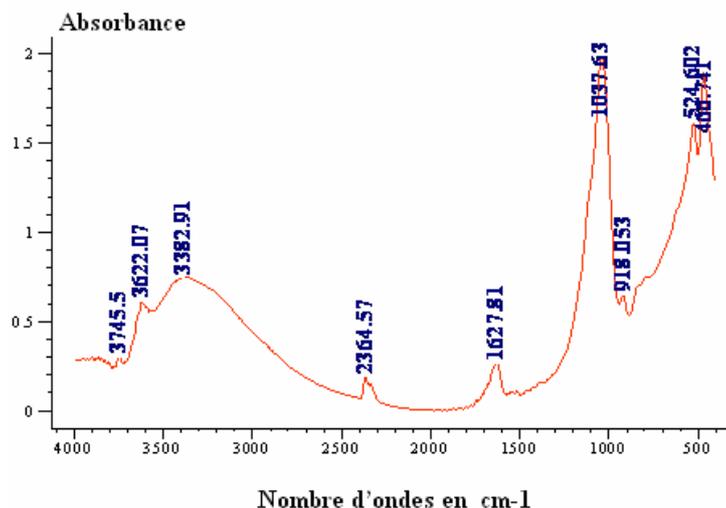


Figure 5.9 : Spectre IR de Mont-TiO₂.

Puisque l'eau adsorbée et les groupes d'hydroxyle de TiO₂ toujours présents dans les échantillons, les bandes d'absorption à 3431 cm⁻¹ et 1628 cm⁻¹ peuvent être assigné aux vibrations d'étirage et de déformation de molécules de groupe et d'eau d'hydroxyle, respectivement.

LA bande à 420–470 cm⁻¹ est attribué à l'étirage vibration du Ti –O. Dans les spectres IR de Mont-TiO₂ et Ag/Mont–TiO₂, il y a les bandes caractéristiques de montmorillonite. Une faible bande à 3620 cm⁻¹ est due aux vibrations s'étendre de la bande près 1630 cm⁻¹ est également la vibration de recourbement de l'hydroxyle et molécules d'eau de couche intercalaire. La bande forte près 1050 cm⁻¹ EST assigné au Si–O étirage de la vibration.

Ces observations indiquent que la structure de base de la montmorillonite n'a pas été changée après pontage.

Cependant, dans les spectres un nouveau affichage de bande IR à environ 930 cm⁻¹, ce qui est attribué au vibration de Si^{–O^{δ-}.....δ+}–Ti du bond polarisé Si–O, TiO₂ combiné avec SiO₂ en montmorillonite. En outre, la large bande à 600–900 cm⁻¹ peut être assigné à la caractéristique IR bande d'adsorption de cristallin TiO₂ et montmorillonite [85].

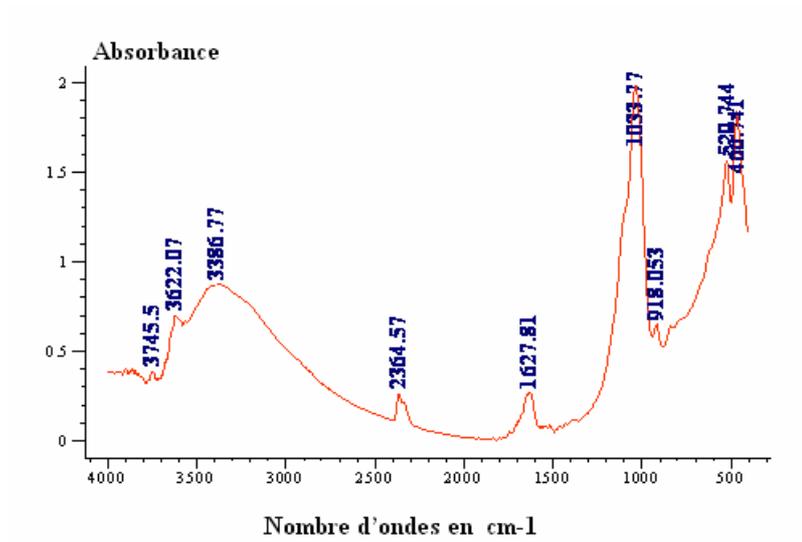


Figure 5.10 : Spectre IR de Ag/Mont–TiO₂ (dopage)

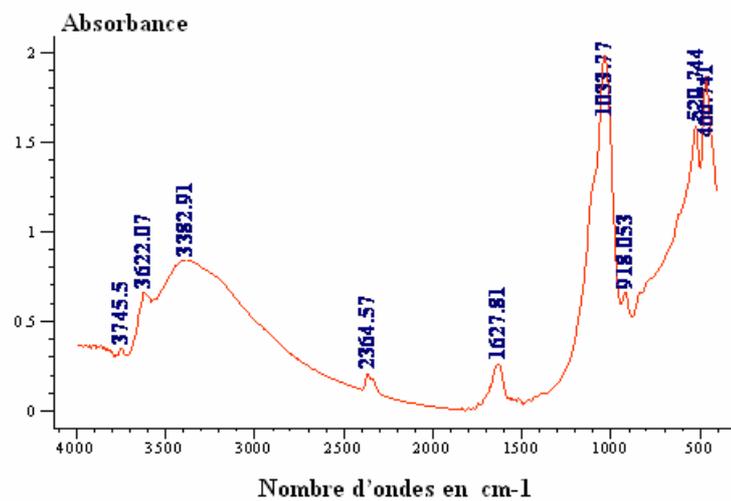


Figure 5.11 : Spectre IR de Ag/Mont–TiO₂ (pontage)

La bande la plus intense à $1199,6 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la bande de déformation C-H et la bande large C-C du cycle aromatique.

Les pics localisés aux $1500,5 \text{ cm}^{-1}$ et $(1446,5 - 1620,1) \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des bandes de vibration des liaisons C-O, C=C et du cycle aromatique respectivement.

Les bandes aux $(1033,77 \text{ et } 520,744) \text{ cm}^{-1}$ et $466,741 \text{ cm}^{-1}$ sont assignées au couplage entre (benzène –groupement ($-\text{SO}_3$)) et (benzène=N).

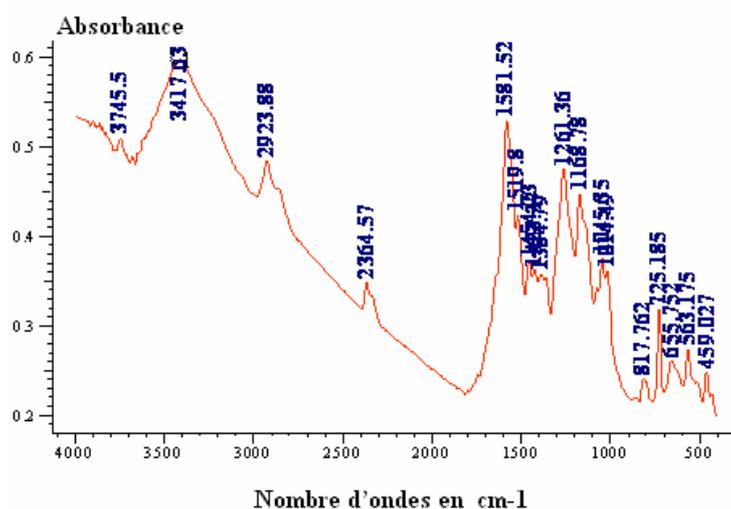


Figure 5.12: Spectre IR du colorant jaune célliton

Le spectre IR du catalyseur après adsorption est représenté par la figure 5.13. On observe l'apparition de quelques nouvelles bandes aux $655,752 \text{ cm}^{-1}$, $725,185 \text{ cm}^{-1}$ et $817,762 \text{ cm}^{-1}$ caractéristiques du colorant bleu cibacete.

L'allure du spectre du catalyseur après 3 h de réaction est semblable à celui du catalyseur avant réaction, avec un léger déplacement de quelques bandes [86].

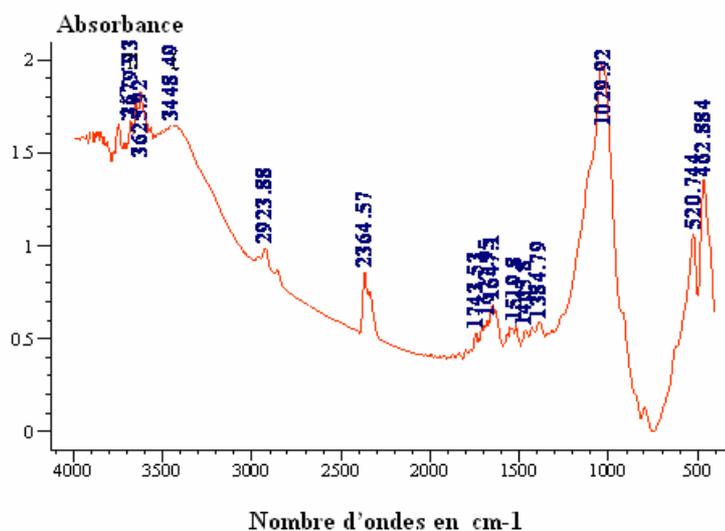


Figure 5.13: Spectre IR du colorant bleu cibacete

5.2. Tests préliminaires

5.2.1. Courbe d'étalonnage

La longueur d'onde maximale d'absorption des colorants jaune célliton et bleu cibacete sont $\lambda_{\max} = 347 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 615 \text{ nm}$ respectivement.

En rapportant la courbe d'étalonnage du colorant jaune célliton, on obtient les concentrations en colorant pour les différents prélèvements effectués. Les figures 5.14, 5.15 donnent l'absorbance en fonction de la concentration en colorant exprimée en mg/l. Cette variation est linéaire.

Les deux courbes d'étalonnage des colorants jaune célliton et bleu cibacete sont présentées si dessous :

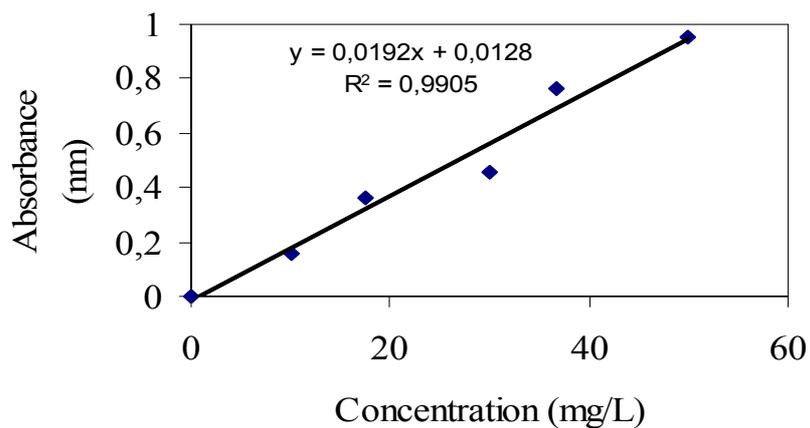


Figure 5.14 : Courbe d'étalonnage du jaune celliton

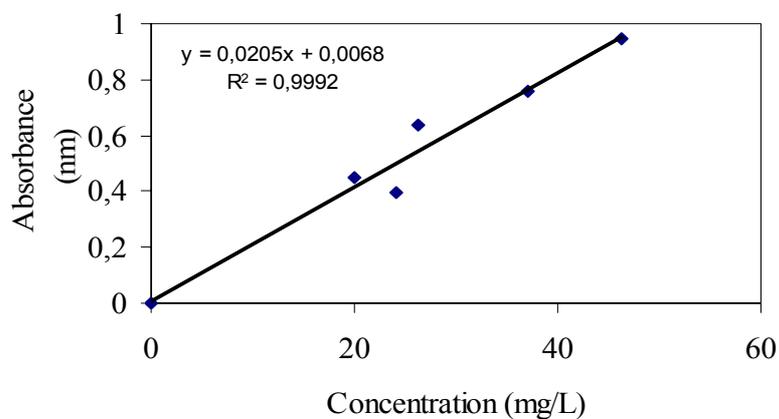


Figure 5.15 : Courbe d'étalonnage du bleu cibacete

A partir de ces courbes, on peut déterminer la concentration correspondante à chaque solution.

5.2.2. Essais de photolyse

D'après les figures suivantes 5.16 et 5.17, on remarque qu'il y a une faible réduction de la concentration en fonction du temps. Ceci montre que l'irradiation seule est insuffisante à la dégradation des colorants jaune celliton et bleu cibacete avec un très faible taux de dégradation après 3 heures d'irradiation.

La photolyse peut être représentée par un taux de dégradation (ou de photodégradation) qui dépend essentiellement de la stabilité du composé et de l'intensité du rayonnement. De ce fait, plus les composés seront stables, moins leur dégradation par photolyse sera importante, ainsi, les substances halogénées seront facilement dégradées par le rayonnement contrairement aux hydrocarbures aromatiques polycycliques et les colorants azoïques très stables.

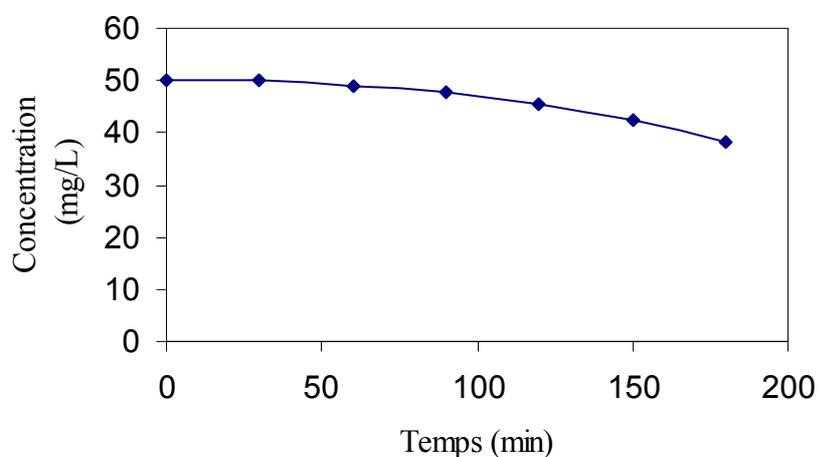


Figure 5.16: Dégradation du jaune celliton par photolyse (en absence de catalyseur)

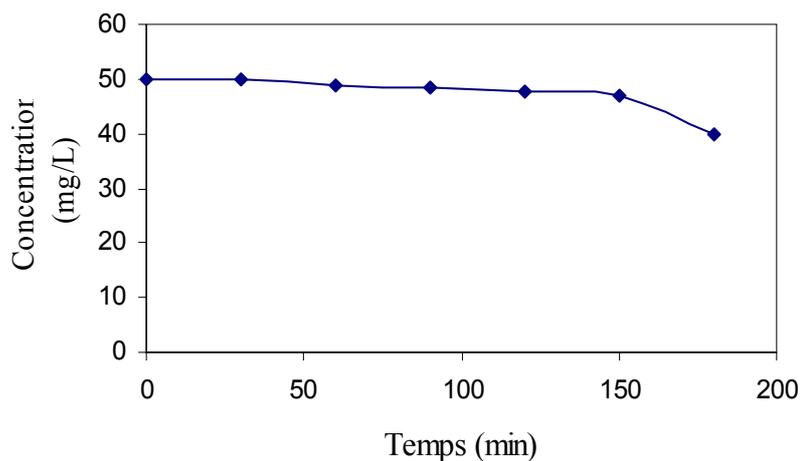


Figure 5.17: Dégradation du bleu cibacete par photolyse (en absence de catalyseur)

5.2.3. Essais d'adsorption

Les figures 5.18 et 5.19 représentant l'adsorption des colorants en présence de catalyseur et en f, montrent que l'adsorption est atteinte au bout de 1h pour les deux colorants. Au regard de l'évolution de la concentration, on constate que le catalyseur seul ne peut conduire à une réduction de la concentration. D'où, la nécessité des rayonnements lumineux.

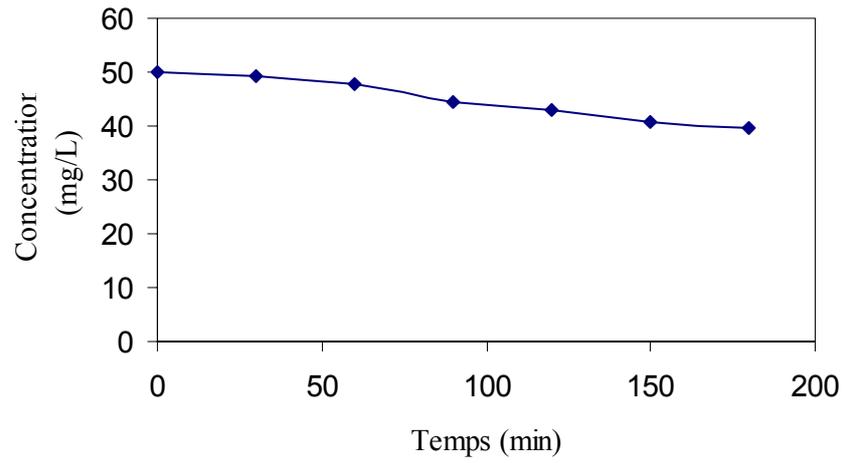


Figure 5.18: Adsorption du jaune cellitone en présence de catalyseur

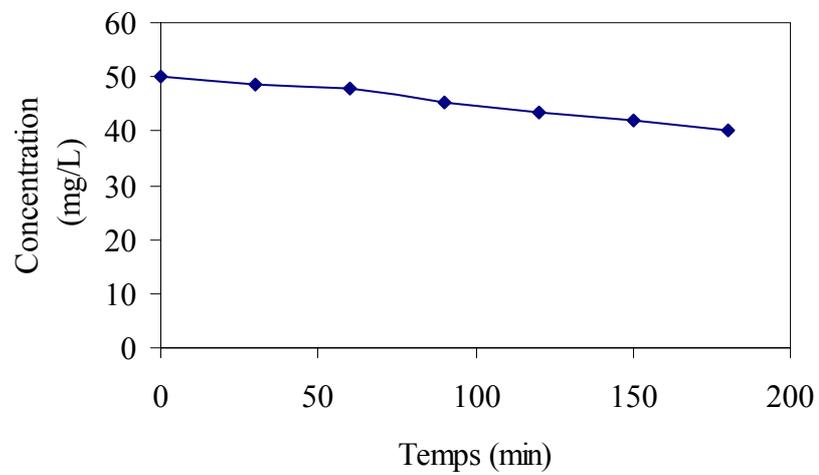


Figure 5.19: Adsorption du bleu cibacete en présence de catalyseur

5.3. Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le titane

5.3.1. Effet de la concentration en catalyseur

Les courbes représentant la variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation à différentes concentrations sont illustrées par les figures (5.20 ,5.21).

On remarque que la concentration de 2,5 g.L⁻¹ en catalyseur a donné les meilleurs résultats pour les deux colorants d'une part et d'autre part, les taux de dégradation les plus élevés, 89,78 % et 99,58 % du jaune célliton à pH=6.9 de la solution et bleu cibacete à pH=8.03 de la solution respectivement au bout de 3 h d'irradiation.

En effet une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante (OH[•]) responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur [73], qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une meilleure dégradation photocatalytique des colorants.

Le même résultat est obtenu si on utilise ZnO comme photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique de deux colorants issus des eaux usées de l'industrie textile [74].

Les études montrent, que l'augmentation de la masse du catalyseur à une certaine limite, apporte de meilleurs résultats en taux de dégradation.

Cette diminution est due en premier lieu à l'adsorption du colorant à la surface du catalyseur avant irradiation (agitation pendant 30 mn à l'obscurité). En second lieu, elle correspond à l'élimination du colorant par dégradation photocatalytique.

Au bout de 30 mn d'irradiation la solution du colorant initialement jaune et bleu devient incolore, cela s'explique par la rupture de la majorité des liaisons azoïques (-N=N-) de la molécule et formation d'autres produits de dégradation non identifiés. Ce résultat est similaire à celui obtenue par dégradation photocatalytique solaire des mêmes colorants. Au bout de 2h, les colorants disparaissent complètement [87].

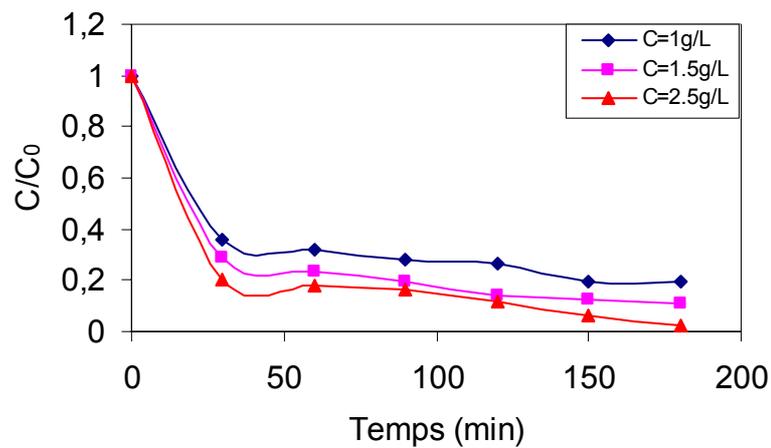


Figure 5.20: Dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH=6.9 de la solution

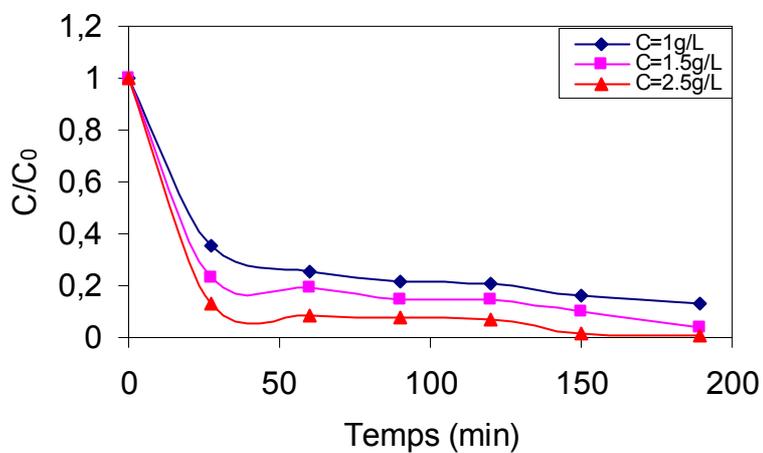


Figure 5.21: Dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH=8.03 de la solution

5.4. Dégradation des colorants par le dopage Ag/ Mont -TiO₂

5.4.1. Effet de la concentration en catalyseur

Des différents dopages a montré de résultats meilleurs que le dioxyde de titane non dopé. Même si un dopage à l'argent montre des résultats intéressants sous irradiation.

Dans ce paragraphe, nous avons vu que le dopage et la technique de préparation n'influençaient pas la surface spécifique des catalyseurs, si bien que la baisse d'activité ne peut pas être attribuée au changement de surface spécifique. Dans le but de voir les effets de la méthode de préparation seule en excluant tout effet lié au métal choisi pour le dopage[73].

Néanmoins, des résultats intéressants ont été obtenus pour un dopage avec l'argent. Un dopage à 0.2 % en atomes d'argent a permis d'obtenir une conversion de 83% sous lumière visible. Ce qui est supérieur à la valeur obtenue pour le catalyseur "traité" et légèrement inférieur au résultat obtenu avec le TiO₂ non traité. On peut conclure qu'un tel dopage permet non seulement de compenser l'altération de l'activité du catalyseur due à la méthode de préparation mais provoque aussi une réelle augmentation de l'activité photocatalytique. Une tentative d'explication peut être avancée selon les hypothèses suivantes.

La recombinaison des paires électron/trou est en compétition directe avec la séparation des charges et provoque une inhibition de la réaction photocatalytique [88].

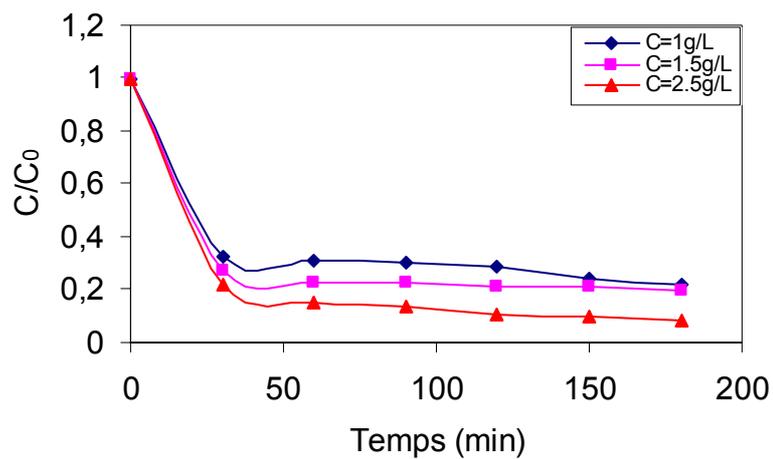


Figure 5.22: Dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH=6.9 de la solution

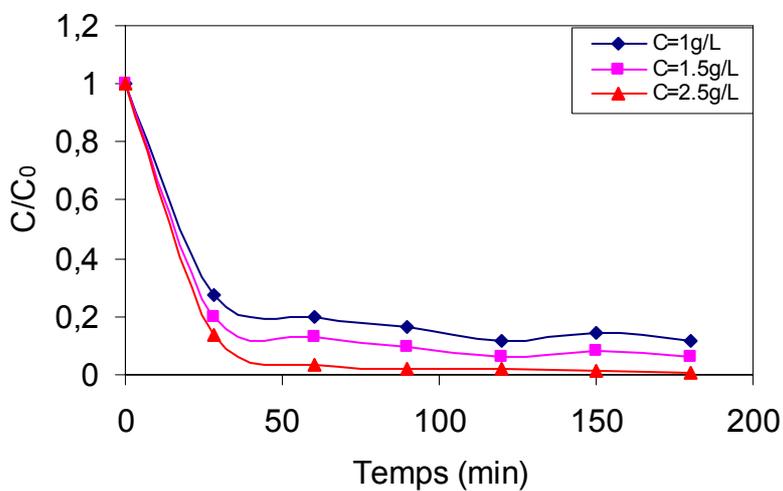


Figure 5.23: Dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH= 8.03 de la solution

5.5. Dégradation des colorants par le pontage mixte Ag/ Mont - TiO₂

La capacité d'adsorption et l'activité photocatalytique des photocatalyseurs ont été caractérisées par des essais de dégradation des deux colorants avec l'irradiation UV (Figure 5.24, 5.25).

Selon l'essai d'adsorption, la montmorillonite n'a possédé aucune activité photocatalytique sur les deux colorants.

L'activité photocatalytique Ag / Mont -TiO₂ (pontage mixte) était inférieure à celle de Ag/ Mont -TiO₂ (dopage) car l'argent forme un collage sur la surface de TiO₂. Donc gêne l'adsorption de réactif dans le cas de pontage mixte par contre une bonne adsorption dans le cas de dopage et la dégradation totale des deux colorants.

Ainsi, l'avantage qui combine l'adsorption et la photodégradation a quelques demandes importantes de enrichissement rapide et dégradation efficace des polluants dans l'environnement aqueux. Mais l'activité photocatalytique Ag/ Mont -TiO₂ est la plus importante parmi tous les photocatalyseurs. On considère que l'argent déposé contribue de manière significative à l'amélioration de l'activité photocatalytique de TiO₂/Mont. Les échantillons de TiO₂, TiO₂/Mont et Ag/ Mont -TiO₂ ont une limite d'absorption dans les spectres. UV -visible, ce qui devrait être assigné par une absorption intrinsèque de TiO₂ avec quelques décalages. L'échantillon Ag/ Mont -TiO₂ (dopage) possède une absorption élargie parce que l'argent améliorer l'absorption de la lumière de Ag/ Mont -TiO₂ et augmente son activité photocatalytique [89].

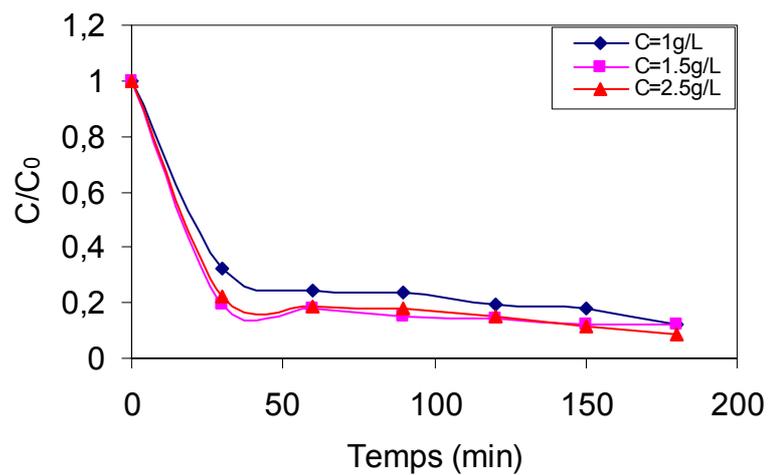


Figure 5.24: Dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH=6.9 de la solution

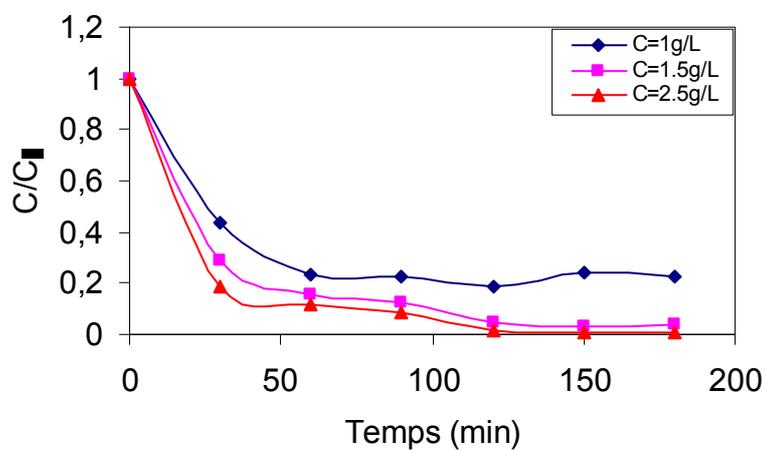


Figure 5.25: Dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH=8.03 de la solution

5.6. Variation du pH

5.6.1. TiO₂-Mont à 2.5g/L

Plusieurs travaux ont étudié l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique de différents composés. Il agit en favorisant l'adsorption de certains composés sur l'interface du catalyseur TiO₂. La surface du catalyseur sera chargée positivement ou négativement respectivement à pH acide ou basique, en fonction de la charge des polluants et du pH interfacial.

Concernant le pH 3, une variation importante du pH est enregistrée au cours de l'expérimentation, alors qu'elle est plus faible pour les pH =6.9 et pH = 10.

Vu l'efficacité du TiO₂ pur et l'effet positif du pH acide sur la dégradation photocatalytique, une concentration de 2,5 g.L⁻¹ catalyseur pur à pH 3 était suffisante pour dégrader les colorants au bout d'une quarantaine de minutes, de même pour le pH de la solution.

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) de TiO₂ est proche de 6,8; pH > 6,8; la surface devient chargée négativement, selon l'équilibre électrochimique :



Et à pH < PH_{pzc}, la surface du titane est chargé positivement, selon la réaction [16]:



Nous signalons ici, qu'à pH 3, la vitesse de dégradation était plus rapide que celle à pH de la solution, d'où la diminution brusque dans la concentration du colorant à un temps très court.

Puisque nous somme dans le cas du pH < PH_{pzc} et en allant vers le pH le plus acide, les résultats sont très satisfaisants avec une quantité faible de catalyseur.

L'étude comparative entre l'activité photocatalytique du TiO₂ avec les catalyseurs préparés à base de bentonite, nous indique que ces derniers

présentent une bonne activité photocatalytique pour la dégradation des colorants jaune célliton et bleu cibacete [50].

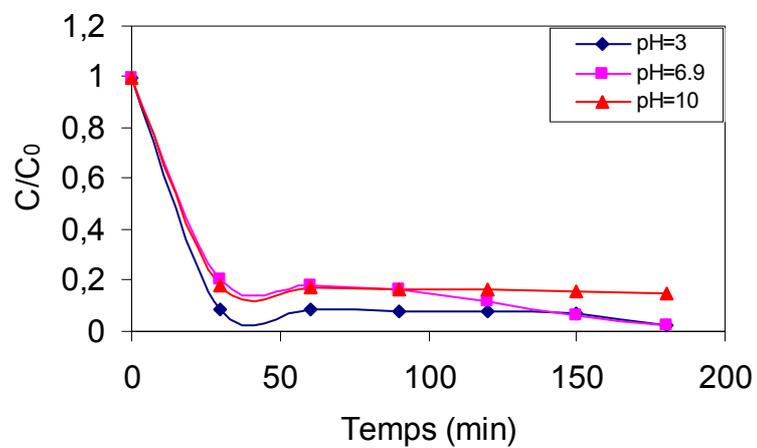


Figure 5.26: Dégradation photocatalytique du jaune célliton

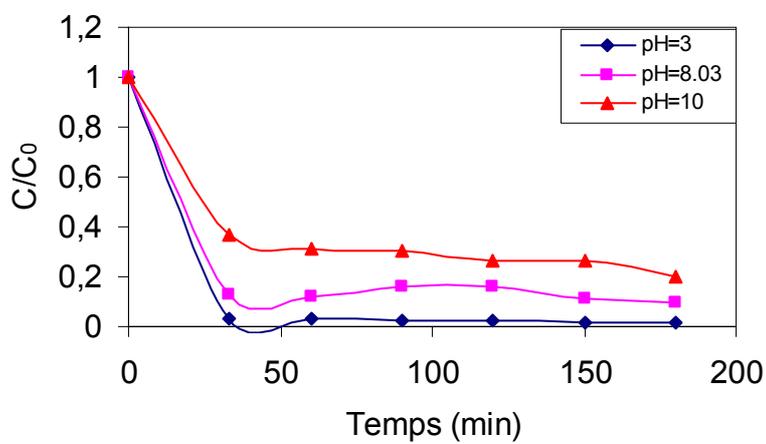


Figure 5.27: Dégradation photocatalytique du bleu cibacete

5.6.2. Dopage (Ag/ Mont –TiO₂) à 2.5g/L

Les données expérimentales des études d'effet du pH sont données dans les figures 5.28, 5.29 séparément. Chacun des points représentés sur toutes les courbes illustrent la dégradation photocatalytique des colorants sous l'influence de pH.

Le taux maximum de décomposition (97%) a été atteint en Ag/ Mont –TiO₂ durant les 30 premières minutes. Dans le seul le système de Mont-TiO₂ est de 58% du colorant a été adsorbé dès que l'échantillon agira l'un sur l'autre avec les particules deTiO₂ et aucune variation n'était observée au dela de 60 minutes. Un comportement semblable a été également observé dans le UV seul système.

Dans cette situation, quand l'échantillon de colorant a agi l'un sur l'autre avec les rayons UV dans les 30 premières minutes, 40% du colorant a été dégradé et resté invariablement pendant les 60 minutes. Les résultats similaires ont été obtenus par loamis et coll [89].

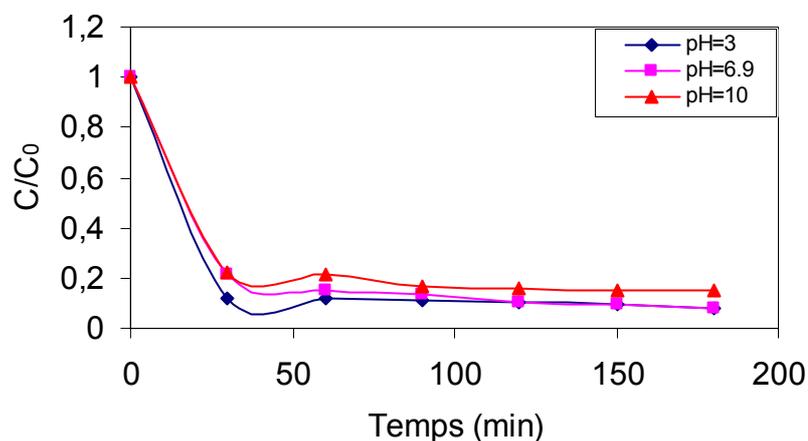


Figure 5.28: Dégradation photocatalytique du jaune célliton

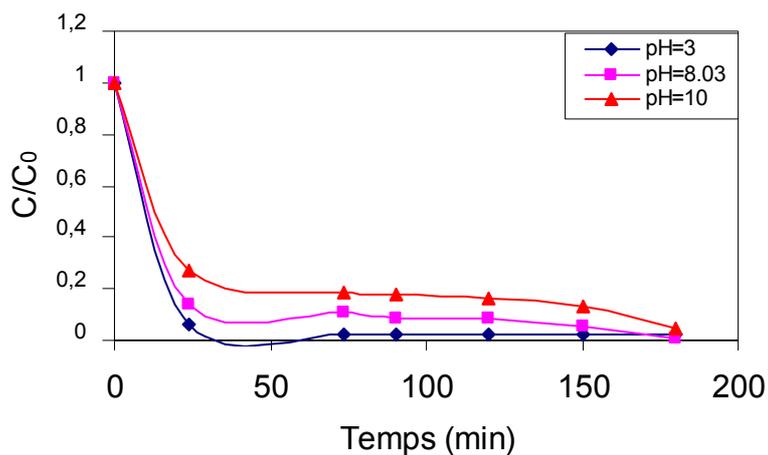


Figure 5.29: Dégradation photocatalytique du bleu cibacete

5.6.3. Pontage mixte (Ag/ Mont –TiO₂) à 2.5g/L

Ni le système de TiO₂ ni le système UV n'a provoqué un déplacement de n'importe quelle couleur à pH 7. La décomposition maximum du taux (92%) a été atteinte (à 30 minutes) en Ag-TiO₂ / UV système tandis qu'elle a été atteinte à ce rendement en 30 minutes de dans TiO₂ / système UV. Le système de TiO₂ seul et UV seul n'a provoqué aucun déplacement de couleur à pH =10. En plus, les taux de dégradation R (%) max du colorant avec le temps d'irradiation sont simultanément donnés pour trois différentes valeurs du pH.

Bien que le taux de dégradation ait été sensiblement affecté en cas de système Ag-charge de catalyseur le taux de dégradation était plus efficace à pH=3. Par conséquent, donc une valeur de pH=3 a été considérée en tant que dégradation optimum.

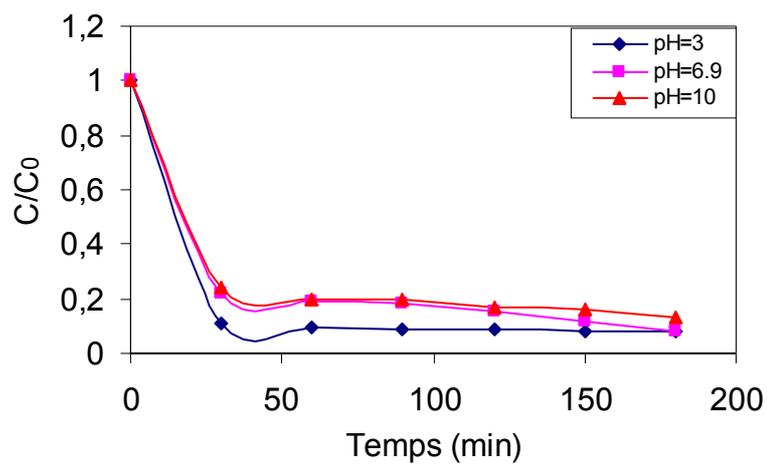


Figure 5.30: Dégradation photocatalytique du jaune célliton

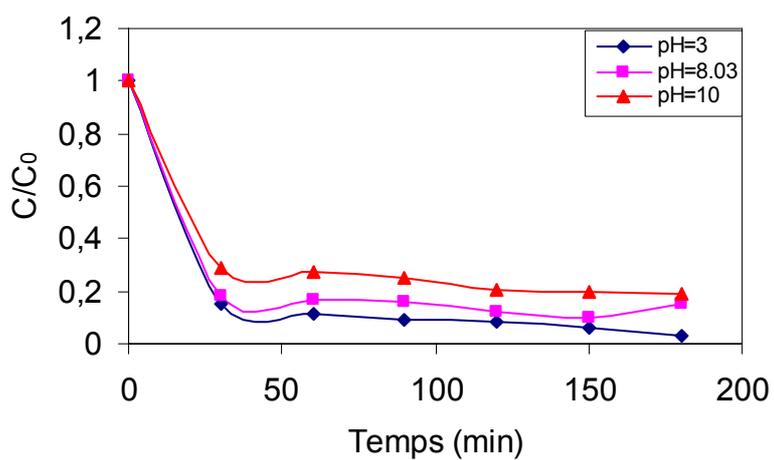


Figure 5.31: Dégradation photocatalytique du bleu cibacete

5.7. Variation de la Concentration Degussa P25

La photodégradation par irradiation UV du colorant Jaune Cibacron FN-2R en présence du dioxyde de titane Degussa P25 à la concentration de 1g/l est manifeste. La décoloration de la solution au bout d'une demi heure d'irradiation provient de la perte de la conjugaison des électrons π au sein de la molécule du colorant suite à la rupture de la liaison (N=N) mise en évidence par la formation de nitrates. La réaction d'élimination du colorant suit une cinétique d'ordre zéro. La photodégradation du colorant génère des sulfates, des nitrates et des ammoniums. La cinétique de formation est d'ordre zéro pour les ammoniums et les sulfates et d'ordre un pour les nitrates.

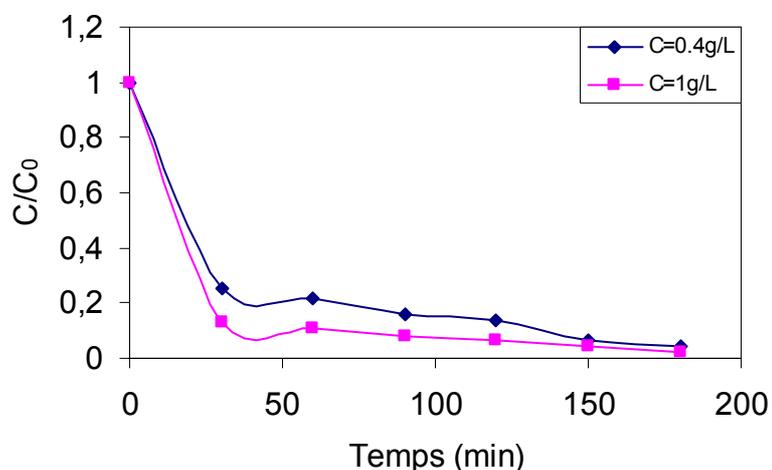


Figure 5.32: Dégradation photocatalytique du jaune celliton

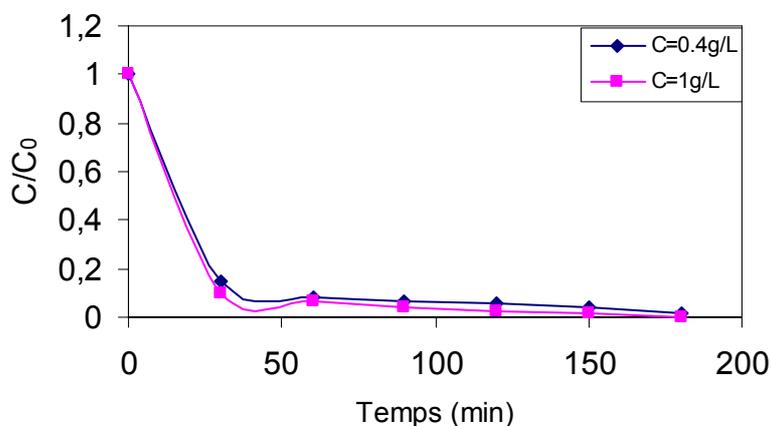


Figure 5.33: Dégradation photocatalytique du Bleu cibacete

5.8. Variation du pH Degussa P25

L'interprétation des effets de pH sur l'efficacité du colorant par photodégradation est une tâche très difficile en raison de ses rôles multiples. D'abord, il est lié à l'état d'ionisation de la surface selon les réactions suivantes :



aussi bien qu'à cela des colorants et des produits de réactif tels que des acides et amines, les changements de pH peuvent ainsi influencer l'adsorption de teindre les molécules sur les surfaces de TiO_2 , une étape importante pour l'oxydation photocatalytique à avoir lieu. Ont déjà passé en revue que des propriétés d'acide-base de l'oxyde de métal les surfaces peuvent avoir des implications considérables sur leur activité photocatalytique. Le point de zéro charge (pzc) du TiO_2 (Degussa P25) est à $\text{pH} = 6.8$.

Ainsi, la surface de TiO_2 est franchement chargée dans des médias acides ($\text{pH} < 6.8$), considérant qu'il est négativement chargé sous les conditions alcalines ($\text{pH} > 6.8$).

En second lieu, des radicaux d'hydroxyle peuvent être constitués par la réaction entre les ions d'hydroxyde et les trous positifs. Le positif des trous sont considérés comme espèce principale d'oxydation au pH bas considérant que des radicaux d'hydroxyle sont considérés en tant qu'espèce prédominant aux niveaux neutres ou élevés de pH. Il était déclaré cela dans la solution alcaline OH^\bullet être plus facile à être produit en oxydant plus d'ions d'hydroxyde disponibles dessus de la surface TiO_2 , ainsi l'efficacité du processus est logiquement augmentée. Les résultats semblables sont rapporté dans la dégradation photocatalytique des colorants azoïques et de la triazine acides contenir les colorants azoïques, bien qu'il devrait être noté que dans la solution alcaline il y a un Coulombic répulsion entre la surface chargée négative et les anions d'hydroxyde. Ce fait a pu empêcher la formation de OH^\bullet et diminuer ainsi le photoxydation. Au pH bas, la réduction par des électrons de la

conduction de la bande peut jouer un rôle très important dans la dégradation des colorants dus au fendage réducteur des liens azoïques.

Troisièmement, TiO_2 les particules tendent à s'agglomérer sous acide conditionner et la superficie disponible pour l'adsorption de colorant et l'absorption de photon serait réduite. Par conséquent le pH joue un rôle important tous les deux dans les caractéristiques du textile les eaux et dans les mécanismes de réaction qui peuvent contribuer pour teindre la dégradation, à savoir, attaque radicale d'hydroxyle, directe oxydation par le trou positif et réduction directe par électron dans la bande de conduite.

Le taux de dégradation de quelques colorants azoïques augmente avec la diminution dans pH comme rapporté ailleurs. À $\text{pH} = 3$, une adsorption forte du colorant sur le TiO_2 particules est observé en raison de l'attraction électrostatique du franchement TiO_2 chargé avec le colorant. À $\text{pH} = 10$ tant que colorant des molécules sont négativement chargées dans des milieux alcalins, leurs on s'attend à ce qui également l'adsorption soit affecté par une augmentation de la densité de TiO -groupes sur la surface du semi-conducteur. Ainsi, en raison de la répulsion de Coulombic les colorants ne sont à peine adsorbés. Pour ce qui précède a raisonné l'activité photocatalytique des colorants anioniques a atteint a maximum dans acide conditions suivies d'une diminution de la gamme de $\text{pH} 7-11$. D'ailleurs, Une explication additionnelle pour les effets de pH peut être connexe avec des changements des spécifications du colorant ; C'est-à-dire, protonation ou le déprotonation du colorant peut changer son adsorption caractéristiques et son activité redox.

Puisque l'influence du pH dépend du type de colorant et des propriétés de la surface de TiO_2 , son effet sur l'efficacité photocatalytique en doit être exactement vérifiée avant application [90].

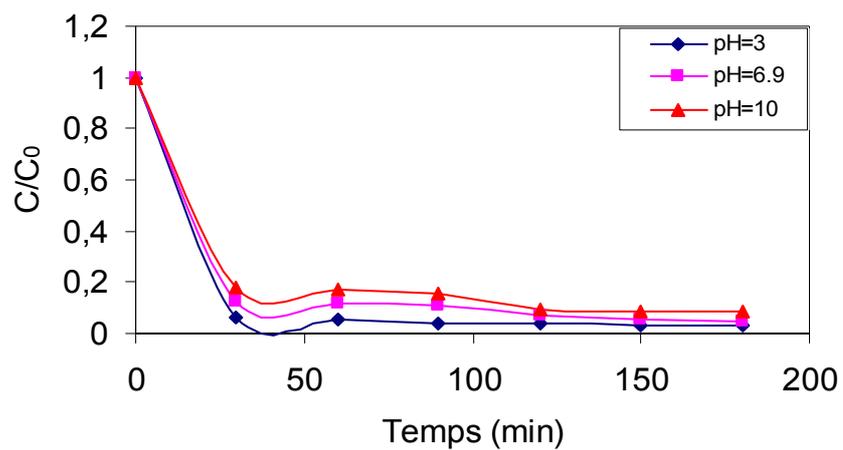


Figure 5.34: Dégradation photocatalytique du jaune célliton

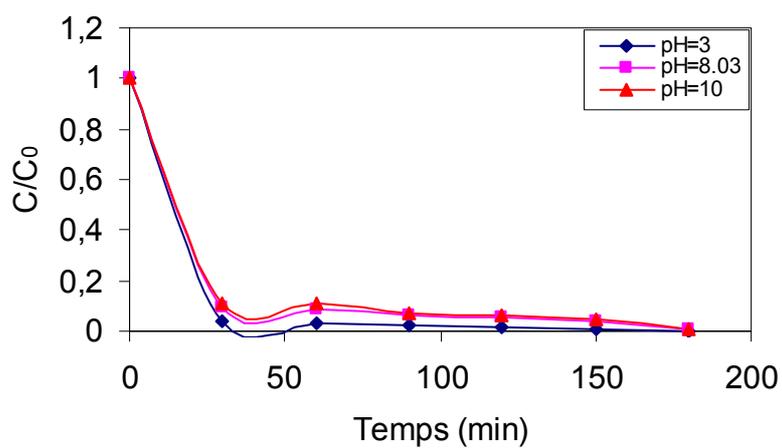


Figure 5.35: Dégradation photocatalytique du Bleu cibacete

5.9. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Les tracés de $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps présentés par les figures si dessous, sont linéaires avec un degré près.

Il résulte d'après les formes linéaires des graphes et les valeurs du coefficient de corrélation, que la dégradation des colorants obéit à pH de la solution et pH acide mieux au modèle de L-H et l'ordre apparent de la réaction est égal à 1.

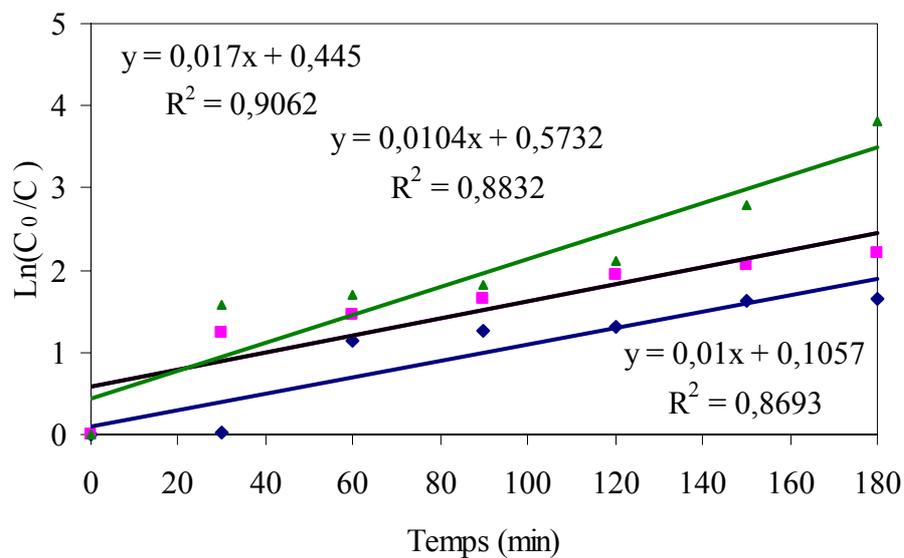


Figure 5.36 : Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune celliton à pH de la solution =6.9 de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ C_c = 2.5, ■ C_c = 1.5, ◆ C_c = 1)

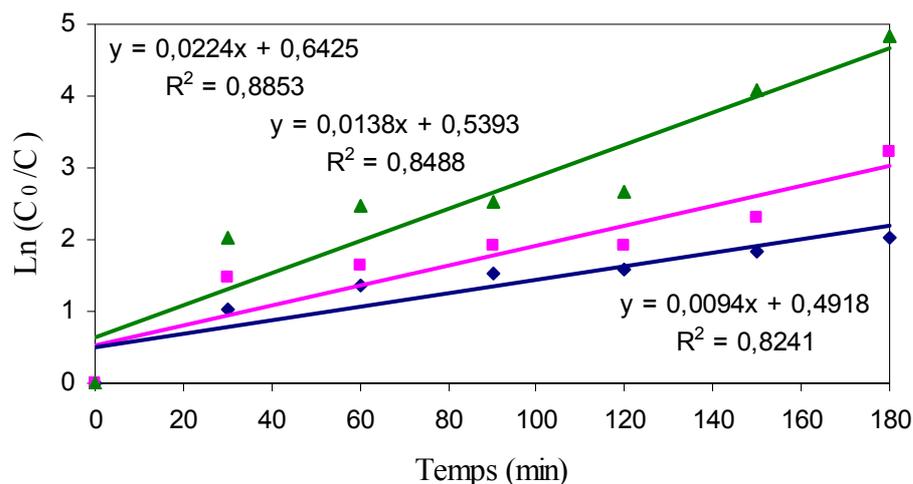


Figure 5.37: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH de la solution =8.03 de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1)

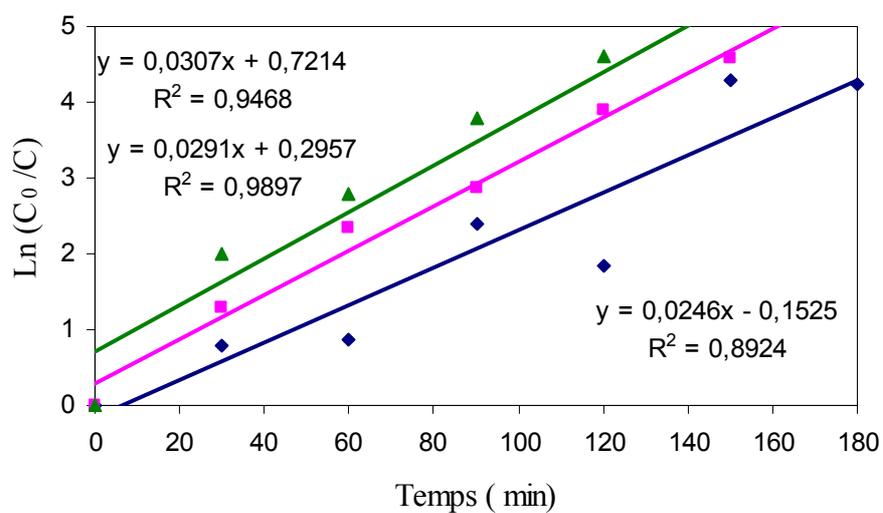


Figure 5.38: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à pH de la solution =6.9 de dopage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ Cc = 2.5, ■ Cc = 1,5, ◆ Cc = 1)

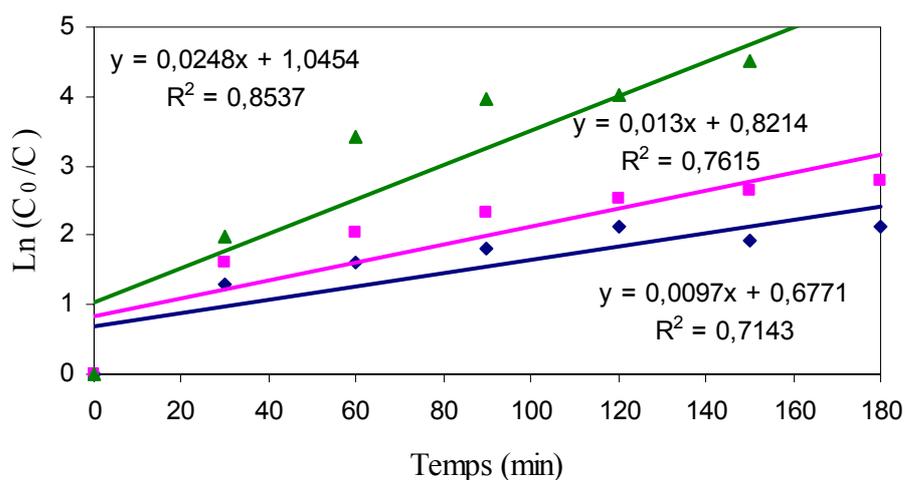


Figure 5.39: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH de la solution =8.03 de dopage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ $C_c = 2.5$, ■ $C_c = 1,5$, ◆ $C_c = 1$)

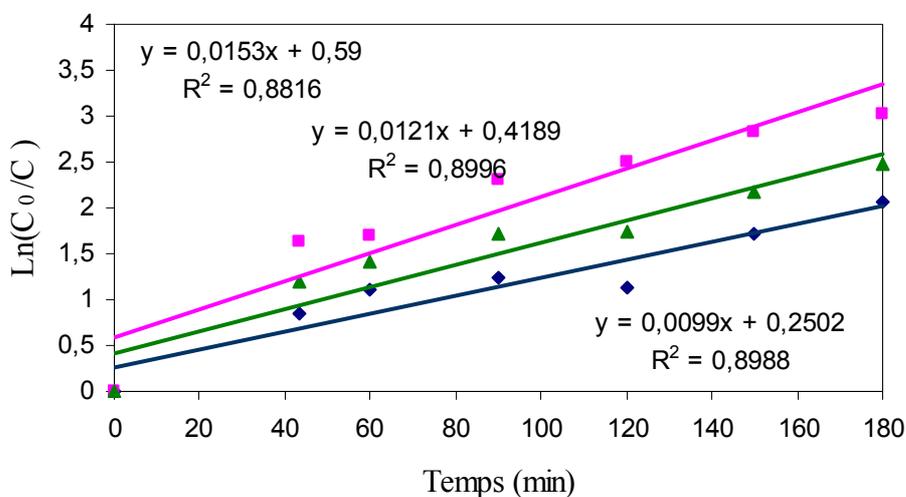


Figure 5.40: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune cellitron à pH de la solution =6.9 de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes à différentes concentrations (▲ $C_c = 2.5$, ■ $C_c = 1,5$, ◆ $C_c = 1$)

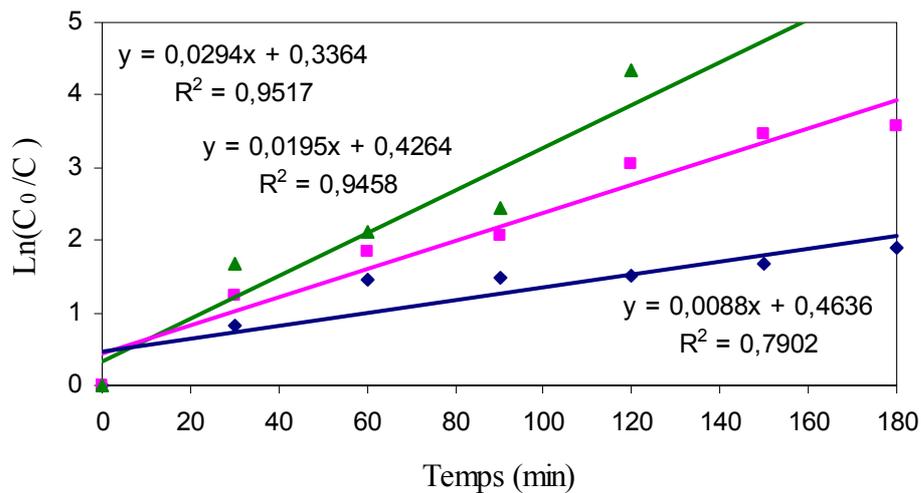


Figure 5.41: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à pH de la solution =8.03 de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes à différentes oncentrations (▲ $C_c = 2.5$, ■ $C_c = 1,5$, ◆ $C_c = 1$)

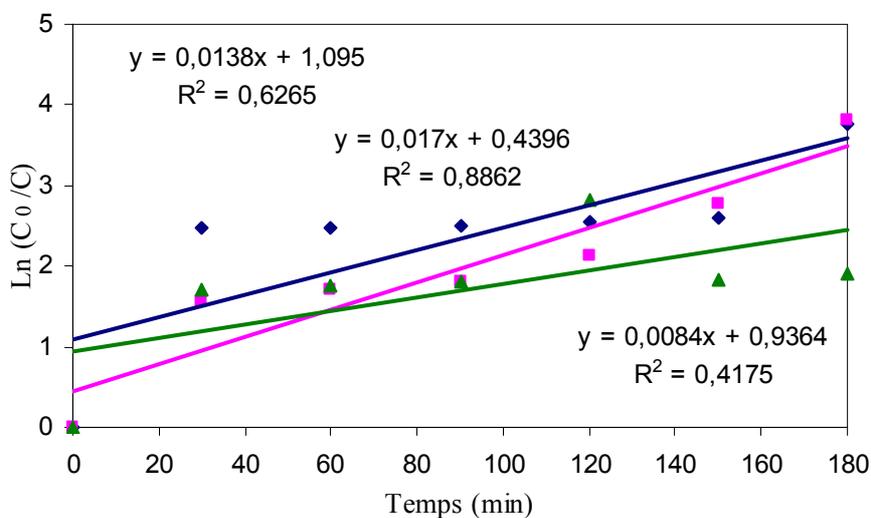


Figure 5.42: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune céllitron à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10)

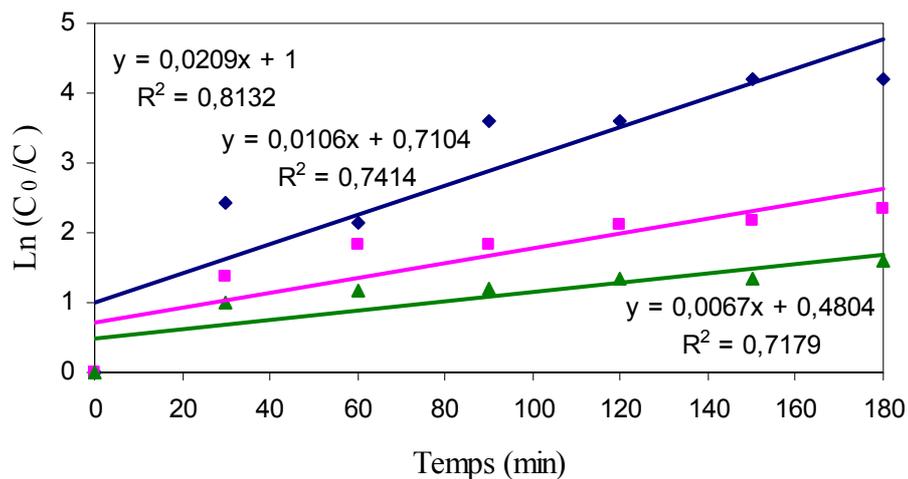


Figure 5.43: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10)

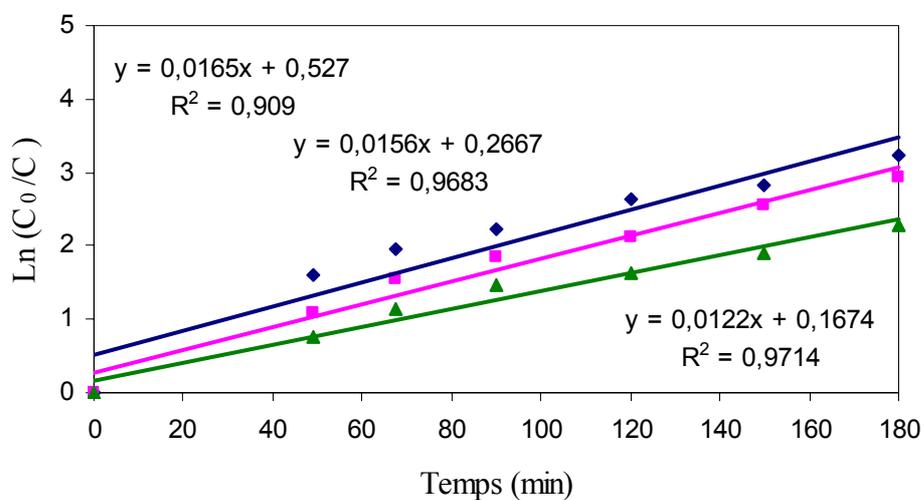


Figure 5.44: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différentes pH et 2,5 g.L⁻¹ de dopage (Ag/ Mont -TiO₂) calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10)

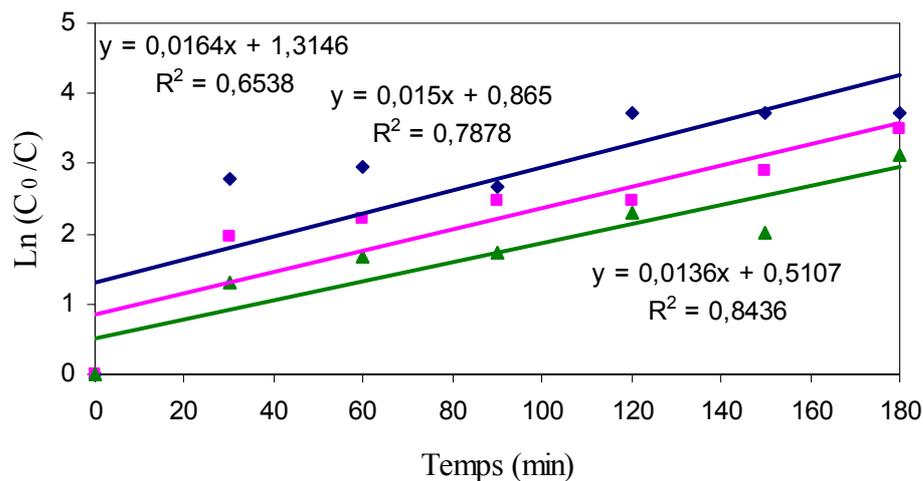


Figure 5.45: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de dopage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (♦ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10)

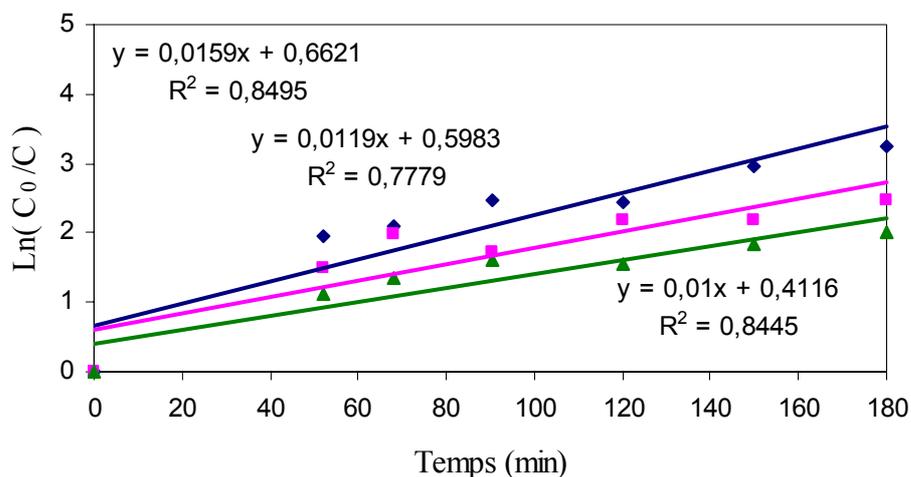


Figure 5.46: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune cellitron à différentes pH et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (♦ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10)

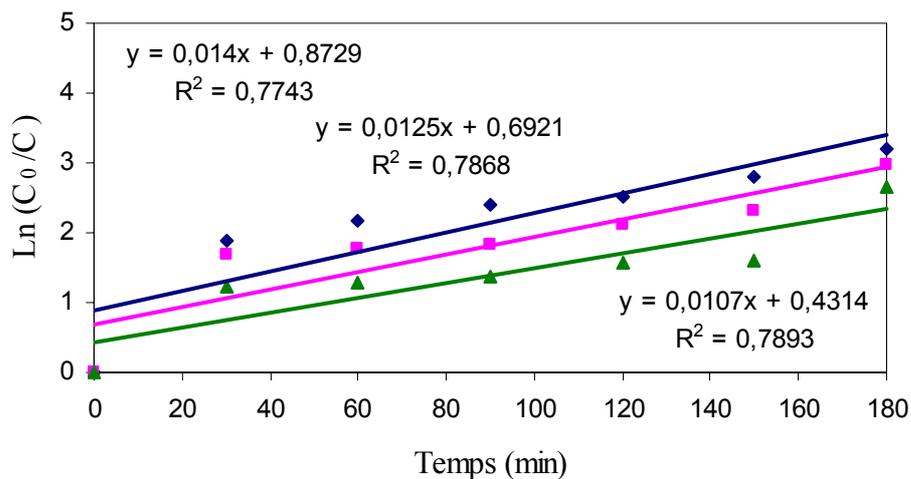


Figure 5.47: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de pontage (Ag/ Mont –TiO₂) calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10)

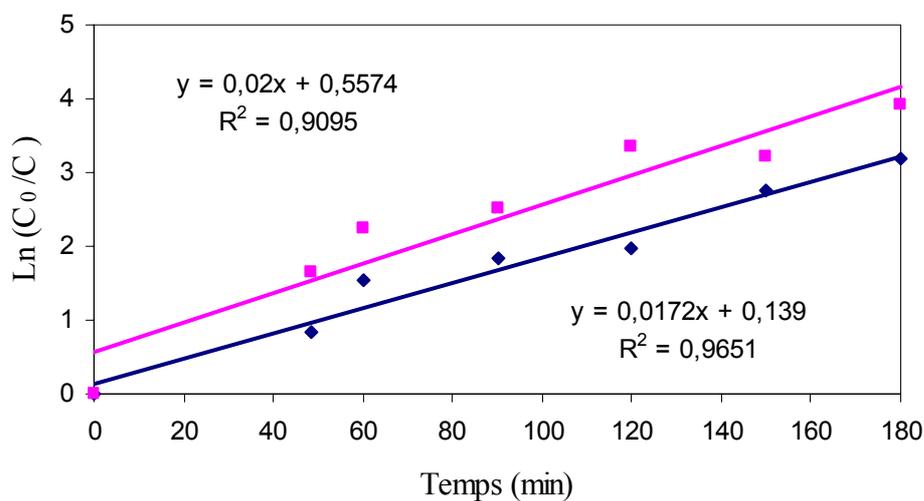


Figure 5.48: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune célliton à différentes concentrations de Degussa calciné aux micro-ondes (■ $C_c = 1$, ◆ $C_c = 0.4$)

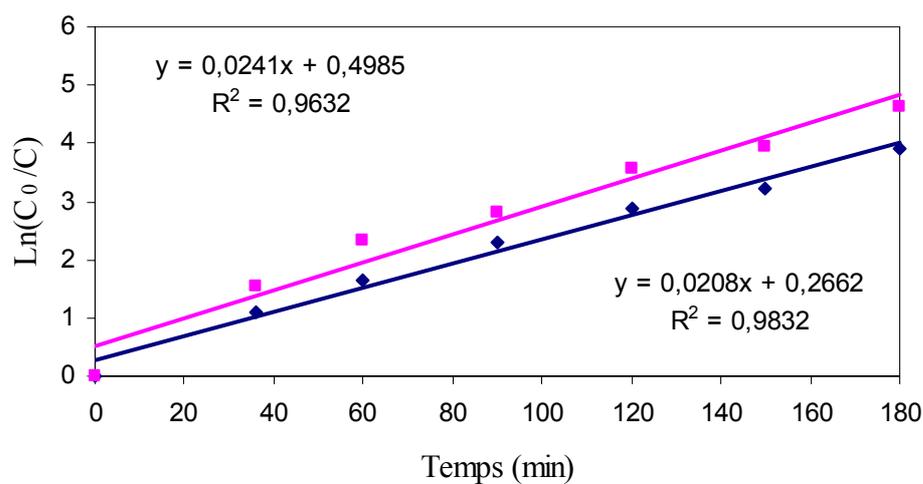


Figure 5.49: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes concentrations de Degussa calciné aux micro-ondes (■ Cc = 1, ◆ Cc = 0.4)

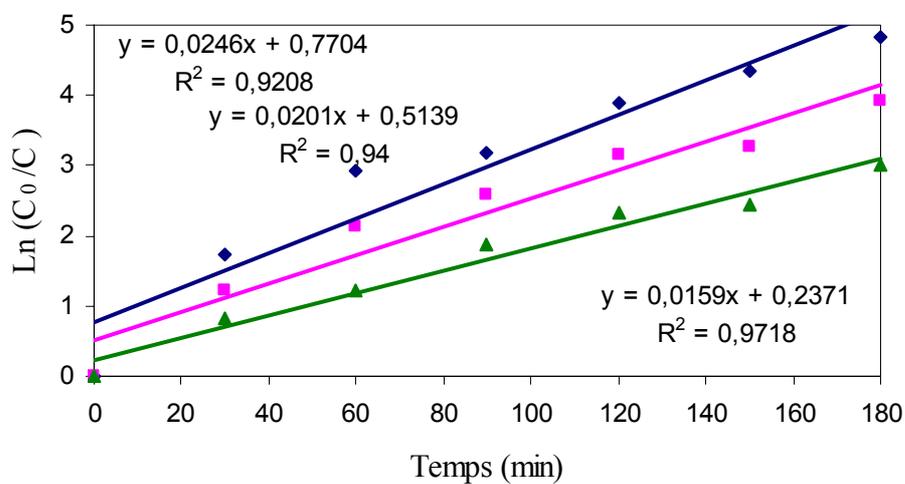


Figure 5.50: Cinétique de dégradation photocatalytique du jaune cellitron à différentes pH et 1 g.L⁻¹ de Degussa calciné aux micro-ondes (◆ pH = 3, ■ pH = 6,9, ▲ pH = 10)

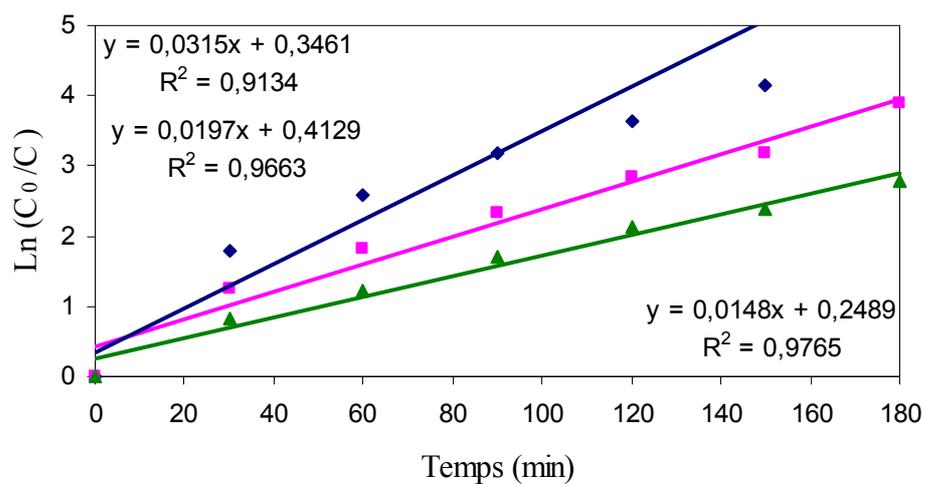


Figure 5.51: Cinétique de dégradation photocatalytique du bleu cibacete à différentes pH et 1g.L^{-1} de Degussa calciné aux micro-ondes (♦ pH = 3, ■ pH = 8,03, ▲ pH = 10)

CONCLUSION

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux résiduelles industrielles, a eu pour objectif d'étudier une méthode d'oxydation photocatalytique pour le traitement des eaux chargées en colorants synthétiques. Nos objectifs étaient d'une part de démontrer l'efficacité de ce procédé pour le traitement des colorants azoïques, et d'optimiser les valeurs des paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation ainsi que celle de minéralisation. Au cours de ce travail, qui a été structuré en deux grandes parties, plusieurs résultats importants ont été obtenus:

- Dans une première partie, on a synthétisé à partir d'une bentonite de Maghnia, une montmorillonite pontée à l'oxyde de titane en utilisant le tétraisopropoxyde de titane pour la préparation du polymère cationique. La dégradation des deux colorants, jaune célliton et bleu cibacete par l'argile pontée par le titane calciné aux micro-ondes a donné de bons résultats et a démontré la faisabilité du matériau ponté.
- Dans la deuxième partie, on a utilisé la montmorillonite pontée au titane, Ag / Mont-TiO₂ (dopage) et Mont-Ag / TiO₂ (pontage mixte) comme catalyseurs pour la photo-oxydation des deux colorants jaune célliton et bleu cibacete.
 - L'analyse par DRX a pu confirmer le succès de la méthode de traitement de la bentonite et mettre en évidence les modifications opérées sur la Mont-Na lors de la synthèse du catalyseur. Les catalyseurs calciné au four et calciné au micro-ondes ont donné respectivement des distances basales d_{001} de l'ordre 18,41 Å et 19,378 Å lors de l'intercalation de la montmorillonite sodique par la solution polymérique du titane.

- L'analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) des catalyseurs : Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes, de concentration égale à 2,5 g. L⁻¹, pH = 3 et TiO₂ Degussa de concentration 1g. L⁻¹, compléter la valeur avant réaction, après adsorption, puis à la fin de la réaction, en contact des deux solutions colorées ; nous a amené à conclure que nous avons observé des différences très faibles entre les spectres IR catalyseurs en poudre et ceux après la réaction ; qui signifie que ces derniers ont repris leur état initial à un degré très prêt.
- Les résultats des tests photocatalytiques obtenus montrent que le catalyseur préparé présente une sélectivité photocatalytique supérieure à celle de TiO₂ pur et que le catalyseur de la montmorillonite pontée au titane et calcinée aux micro-ondes est efficace, par contre, la montmorillonite pontée par TiO₂ et chargé avec l'argent est l'une des manières efficaces de résoudre les problèmes de la stabilisation de TiO₂ comme photocatalyseur et pour améliorer l'efficacité photocatalytique.

Ag/Mont–TiO₂ (dopage) a eu une meilleure activité photocatalytique de dégradation pour le jaune célliton et bleu cibacete, parce que l'argent améliore l'absorption de la lumière.

Les paramètres influençant le processus de dégradation sont le mode de calcination, la concentration du catalyseur et le pH de la solution colorée ont été étudiés.

La comparaison des performances du système pour des pH variant de : pH de la solution, 10 à 3 a permis d'établir que le pH le plus adapté à la dégradation et à la minéralisation des deux colorants par la photo-oxydation catalytique était égal à 3. Au dessus de cette valeur, la précipitation de l'Argent limite l'effet catalytique.

L'ordre d'activité photocatalytique pour la dégradation de jaune célliton et bleu cibacete était:



Donc pour optimiser, les meilleurs résultats obtenus au cours de ce travail sont ceux du Ag/Mont–TiO₂ (dopage) calciné aux micro-ondes, à pH = 3 et une concentration de catalyseur égale à 2,5 g. L⁻¹.

Perspectives :

Utilisation d'autres méthodes d'analyses

- HPLC
- zétamétrie

La variation de l'intensité de la lampe UV

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: Absorbance
Å°	: angstrom
AOP	: Procédés d'oxydation avancée
C.E.A	: Capacité d'échange anionique
C.E.C	: Capacité d'échange cationique
C.E.I	: Capacité d'échange ionique
C _i	: Concentration des intermédiaires à temps t
C	: Concentration du réactif
C ₀	: Concentration initiale
ENOF	: Entreprise nationale des Produits Miniers non Ferreux et des substances Utiles
E _a	: L'énergie d'activation apparente
E _t	: L'énergie d'activation vraie
I ₀	: intensité du faisceau incident
I	: intensité du faisceau transmis
I _a	: le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps
IR	: Infrarouge
K	: Constante d'adsorption du réactif
KV	: Kilo volt
L	: épaisseur de la cellule
L-H	: Langmuir – Hinshelwood
Mont-TiO ₂	: Montmorillonite pontée par le titane
Mont-Na	: Montmorillonite sodique

OC	: Octaédrique
pH _{PZC}	: Point de Zéro Charge
p _{O2}	: pression en oxygène
S _{eau}	: Solubilité dans l'eau
Step	: Station d'épuration
TE	: Tétraédrique
UV	: Ultra violet
d ₀₀₁	: Distance basale
eV	: électron volt
<i>i</i>	: le nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation
<i>k_r</i>	: Constante de vitesse de la réaction
nm	: nanomètre
<i>r</i>	: Vitesse d'oxydation des réactants
<i>t</i>	: Temps d'irradiation
Φ	: Le rendement quantique
ε	: Coefficient d'extinction molaire
λ _{max}	: Longueur d'onde maximale

Bibliographie

1. Zollinger, H., "Color chemistry, Synthese, properties and applications of organic dyes and pigments", VCH, (1987).
2. Cooper, P., "Color in dyestuff effluent, the society of dyers and colorists", Oxford: Aden Press, (1995).
3. Wahl, H., "Précis des matières colorantes synthétiques", Presses universitaires de France, Tome II, (1957).
4. Fernando Augusto, "Herrera grisales degradation of uniblue A and remazol brilliant blue R by iron: fonton photo-assisted process and hematite"; thèse de doctorat n° 2113(1999).
5. Boeglin, J.C., "L'eau et l'industrie", Techniques de l'ingénieur, G1100, (2001), 1-11.
6. Chalal, H., "Pollution de l'eau et procédés d'épuration- Aspects technologiques, Institutionnels et économiques", EDIL Inf-EAU Bulletin International de l'Eau et de L'Environnement, (1998), 9-15.
7. Lorain, O., "Contribution à l'étude du traitement des eaux par congélation, Potentialités et applications", Thèse de doctorat. Institut National des Sciences, Appliquées de Toulouse, France, (2000), pp 26-36.
8. Pagga, U., Brown, D., "The degradation of dyestuffs part II: behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests", Chemosphere, (1986), 15, 4, 479-491.

9. Yediler, A., Lienert, D., et al., "Appropriate technologies for the minimization of Environmental impact from industrial wastewaters – textile industry", Final report. Submitted to Volkswagen-Foundation, Germany, (2000).
10. Achour F., "Transformation du Naphtalène en adsorbant. Application aux colorants organiques", Thèse de Magister, (2001), Université M'hamed Bouguerra(Boumerdés).
11. Donzé, J., J., "Chimie organique Colorants textiles", Techniques de l'ingénieur, K350, (1988), 1-7.
12. Capon, M., Courilleau, V., Valette, C., " Chimie des couleurs et des odeurs" Culture et techniques, (1993).
13. Encyclopédie Universels, "Les colorants", (2003).
14. Kositz, M., Antoniadis, A., Poullos, I., Kiridis I., Malato, S., "Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents", Journal of Solar Energy, V. 77, (2004), 591–600.
15. Arslan, I., Belcioglu, I. A., "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study", Journal of Dyes and Pigments, V. 43, (1999), 95-108.
16. Chun, H., Yizhong, W., "Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater", Journal of Chemosphere, V. 39 n°.12, (1999), 2107-2115.
17. Aguedacha, A., Brosillonb, S., Morvanb, J., Lhadia, E., "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", Applied Catalysis B: Environmental, V. 57, (2004), 55–62.

18. Brown M., A., Devito S., C., "Predicting azo dye toxicity", Critical review in Environ. Sc. And Techn., (1993), 12, 3, 405- 414.
19. Mills C., Bull R., J., Cantor, K., P., et al, "Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts", Maladie chronique au Canada, (1998), 19, 3.
20. Robert Perrin et Jean-pierre Scharff, "Chimie industrielle ", Université Claude-Bernard, Lyon.
21. Laplanche, A., "La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence", Revue Ecrin Tano, n° 60, (Mai 2005), 20-26.
22. Hu, C., Yu, J. C., Hao, Z., Wong, P. K., "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes", Journal of Applied catalysis B : Environmental, V. 46, (2003), 35-47.
23. Smain Chemat, "La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface: fractionnement, caractérisation et dégradation ", Thèse de magister, département de chimie industrielle à l'université de Blida (1999).
24. Arslan, I., Belcioglu, I. A., "Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study", Journal of Dyes and Pigments, V. 43, (1999), 95-108.
25. Blake, D.M., "Bibliography of work on photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air ", National Renewable Energy Laboratory, Golden, (1997), pp.21-27.
26. Bouafia-cherqui, S., "Photocatalyse solaire: une solution émergente pour la dépollution des eaux", Centre de développement des énergies renouvelables (CDER) (Alger), Bulletin n°5, (Juin 2004).
27. Danion, A., "Développement d'un réacteur à base de fibres optiques

- photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau", Thèse de Doctorat, (16 Septembre 2004), Ecole Centrale (Lyon).
28. Modestov, A.D., Lev, O., "Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO₂", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V.112, (1998), pp.261-270.
 29. Benlemame, W., "L'application du procédé Photo-FENTON hétérogène à la dégradation des composés organiques dans l'eau", Mémoire de Magister, Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida), (2005).
 30. Hermman, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». Catalysis Today, N°53, (1999), pp.115-129.
 31. Parmon, V.N., "Photocatalysis as a phenomenon: Aspect of terminology", Journal of Catalysis Today, V. 39, (1997), 137-144.
 32. Qamar, M., Saquib, M., Muneer, M., "Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide", Journal of Dye and Pigment, V. 65, (2005), 1-9.
 33. Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano L., " Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO₂ suspensions ", Journal of Catalysis, V.166, (1997), pp.272-283.
 34. Kormann, C., Bahnemann, D., Hoffmann, M.R., " Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions ", Environmental Science of Technology, V.25, (1991), pp.494-500.
 35. Henderson, M.A., Epling, W.S., Perkins, C.L., Peden, C.H. and Diebold, U., "Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO₂ (110) surface: molecular and dissociative channels ", Journal of Physical Chemistry, V.103, (1999), pp.5328-5337.

36. Baudin, I., Laine, J.M., Dionysion, D.D., Suidan, M.T., " Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water ", *Applied Catalysis B: Environmental*, V.26, (2000), pp.153-171.
37. Geissen, S.U., " Separation on TiO₂ from photocatalytically treated water by crossflow microfiltration ", *Water Research*, V.35, N° 5, (2001), pp.1256-1262.
38. Muneer, M., Theurich, J., Bahnemann, D., " Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron ", *Research Chemical Intermediate*, V.25, N° 7, (1999), pp.667-683.
39. Wang, Y., " Local field in small semiconductor clusters and particles ", *Journal of Physical Chemistry*, V.95, (1991), pp.1119-1124.
40. Ollis D.F., " Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, photochemical conversion and storage of solar energy ", *Kluwer Academic Publishers*, (1991), pp.593-622.
41. Blazkova, A., Csolleova, I., Brezova, V., " Effect of light sources on the phenol degradation using Pt / TiO₂ photocatalysis immobilized on glass fibres ", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.113, (1998), pp.251-256.
42. Chang, H.T., Wu, N., Zhu, F., " A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO₂ catalyst ", *Water Research*, V.34, N° 2, (2000), pp.407-416.
43. Mathews, R.W., " Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitation with an immobilized catalyst ", *Journal of Physical Chemistry*, V.92, (1988), pp.6852-6853.
44. Palmisano, L., Sclafani, A., " Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes ", *Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley series in

Photoscience and Photoengineering, V.3, N° 6, (1997), pp.109-132.

45. Sykora, J., " Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects ", Coordination Chemistry Reviews, V.159, (1997), pp.95-108.
46.] Lewandowski, M., " Halid acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale ", Journal of Catalysis, V.217, (2003), pp.38-46.
47. Demeestere, K. « Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25 ». Chemical Engineering Science, V.58, (2003), pp.2255-2267.
48. Bailleux, C., "Élimination de traces de polluants gazeux de l'air par photocatalyse", Cours IFP (Institut française de pétrole), (2003).
49. Danion, A., Bordes, C., Disdier, J., Gauvrit, J.Y., Guillard, C., Lantéri, P., Jaffrezic- Renault, N.; "Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 168, (2004), 161–167.
50. Ronan Garrec., "Caractérisation photoélectrochimique de nanoparticules de dioxyde de titane déposées sur verre - application aux vitrages auto-nettoyants", Thèse INP Grenoble spécialité Electrochimie (2001).
51. Torck B., "Catalyse acido-basique", Technique de l'ingénieur, J 1200.
52. Mills, A., Lehnerts E., "An overview of semiconductor photocatalysis", Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 108, 1-35, (1997).
53. Herrmann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and

- applications to the removal of various types of aqueous pollutants”, *Catal. Today*, 53 -: 115-129, (1999).
54. Mengyue. Z., Shifu. C., Yaowu, T., “Photocatalytic degradation of organophosphorus pesticides using thin films of TiO_2 ”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*(1995). 64. 339- 344.
 55. Cunningham J., Al-Sayyed G., Sedlak P., Caffrey J., “Aerobic and anaerobic TiO_2 - photocatalysed purifications of waters containing organic pollutants”, *Catalysis Today*, 53, 145-158, (1999).
 56. Fernandez-Ibanez, P., Malato, S., De las Nieves, F.J., “Relationship between TiO_2 particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency”, *Journal of Catalysis. Today*, V. 54, (1999), 195–204.
 57. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., “ TiO_2 -assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : Kinetic and mechanistic investigations A review”, *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 49, (2004), 1-14.
 58. Lizama, C., Freer, J., Baeza ,J., Mansilla, H.D., “Optimized photodegradation of reactive Blue 19 on TiO_2 and ZnO suspensions”, *Catalysis Today*, V. 76, (2202), 235-246.
 59. Levêque, D., “Géologie Appliquée au Génie Civil, au Génie Nucléaire et à l'Environnement”, Paris, Lavoisier tec , edition, (1984).
 60. Barbour, S.L., Fredlund, D.G., “Mechanism of osmotic flow and volume change in clay soils”. *Canadian Geotechnical Journal*, 26, pages 551–562, (1989).
 61. Bish D.L., Dreele R.B.V., “Rietveld refinement of non hydrogen atomic positions in kaolinite”, *Clays and clay miner.*, 37, 289-296 (1989).

62. Frédéric Bultel, "Prise en compte du gonflement des terrains pour le dimensionnement des revêtements des tunnels", Thèse pour obtenir le grade de Docteur de l'école nationale des ponts et chaussées, Soutenue le 26 janvier (2001).
63. Lefebvre, I., Lajudie, A., "Détermination des capacités d'échange des argiles, corrélation avec certaines propriétés physico-chimiques", Note technique C.E.A, SESD/87.11, (1987).
64. Grim, R.E., "Applied Clay Mineralogy", McGraw-Hill book company, INC., NewYork Toronto London, (1962), 1-47.
65. Hadj, Khelifa L., "Application de la photodégradation catalytique sur l'oxydation des polluants phénoliques en présence de TiO_2 et Ti-bentonite pontée", Thèse de magister.UB.ICI.2002.
66. Baeur-Plaindoux, C. D., Tessier, Ghoreychi, M., "Propriétés mécaniques des roches argileuses carbonatées : importance de la relation calcite-argile", Compte- Rendus à l'Académie des Sciences de Paris, Sciences de la terre et des planètes, (326), pages 231–237, (1998).
67. Bariand, P., Cesbron, F., Geffroy, J., " Les minéraux, leurs gisements, leurs associations", Tome 1, édition du BRGM.
68. Schoonheydt, R. A., Pinnavaia, T., Lagaly, G., Gangas, N., " Pillared clays and pillared layered solids", Pure Appl. Chem., 71, (1999), 2367 p.
69. Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obretenov T.Z., Gaid, A., " Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria", analisis, 16, (1988), 292 p.
70. Caillere, S., Hemin, S., " Minéralogie des argiles, structure et propriétés physico-Chimiques", Deuxième édition, (1982).

71. Darley, H.C.H., Grgay, "composition and properties of drilling completion fluids", Fifth edition, Gulf Publishing company, (1988).
72. " Livret des substances utiles non métalliques de l'Algérie : Wilaya de Mostaganem", Office nationale de la recherche géologique et minière (ORGM), Edition du service géologique de l'Algérie, Boumerdes,(1998).
73. Chao He, Yung Yu, Xingfang Hu, André Larbot, "Influence of silver doping on the photocatalytic activity of titania films", Applied Clay Science 200 (2002) 239–247
74. Barrer, R.M., "Zeolites and clay mineras as sorbents and molecular sieves", Academic press, London, (1978).
75. "modification d'une montmorillonite pontée à base de poly cations de titane et de tension actifs " J., soc, ALGER. CHEM. (81). 57-66-(1998).
76. Cheng, S., "From layer compounds to catalytic materials", Catalysis Today, V. 49, (1999), 303-312.
77. Rutherford, D.W., Chiou, C.T., and Eberl, D.D., "Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite", Clays and Clay Minerals, V. 45, n° 4, (1997), 534-543.
78. Bouras, O., Houari, M., and Khalaf, H., "Using of surfactant modified Fe-pillared bentonite for the removal of pentachlorophenol from aqueous stream", Environmental Technology, V. 22, (2001), 69-74.
79. Bouras, O., "Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées a base de bentonites algériennes", Thèse de Magister, (1992), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
80. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterization of Alpillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", Microporous Materials, V. 8, (1997), 141-150.

81. Lahodny-Sarc, O., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-Pillared clays", *Applied Clay Science*, V. 8, (1994), 405-415.
82. Benazzouk, S., "Formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite algérienne modifiée : application de la méthode des plans d'expériences", Thèse de Magister, (2004), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahleb (Blida).
83. Abdelkahhar Aguedacha, Stephan Brosillonb, Jean Morvanb, El Kbir Lhadia, "Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide", *Applied Catalysis B: Environmental* 57 (2005) 55–62.
84. Jianjun Liu, Xinping Li, Shengli Zuo, Yingchun Yu. "Preparation and photocatalytic activity of silver and TiO₂ nanoparticles/montmorillonite composites", *Applied Clay Science* 37 (2007) 275–280.
85. Akyol, M., Bayramoglu , "Photocatalytic degradation of Remazol Red F3B using ZnO catalyst", *Journal of Hazardous Materials B124* (2005) 241–246.
86. Chaochin Su, Chi-Hong Liao, Jian-Di Wang, Chen-Ming Chiu, Bo-Jou Chen, "The adsorption and reactions of methyl iodide on powdered Ag/TiO₂", *Catalysis Today* 97(2004) 71–79.
87. Hyung Mi Sung-Suh, Jae Ran Choi, Hoe Jin Hah, Sang Man Koo, Young Chan Bae, "Comparison of Ag deposition effects on the photocatalytic activity of nanoparticulate TiO₂ under visible and UV light irradiation", *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 37–44.
88. Özkan, M.H. Özkan, R. Gürkan, M. Akçay, M. Sökmen, "Photocatalytic degradation of a textile azo dye, Sirius Gelb GC on TiO₂ or Ag-TiO₂ particles in

the absence and presence of UV irradiation:the effects of some inorganic anions on the photocatalysis”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 163 (2004) 29–35.

89. Ioannis K. Konstantinou, Triantafyllos A. Albanis, “TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review”, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1–14.
90. Jungwoo Moona, Chang Yeon Yun a, Kyung-Won Chungb, Min-Soo Kangb, Jongheop Yi, “Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44” , *Catalysis Today* 87 (2003) 77–86.