

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**  
**Faculté de Technologie**  
**Département de Génie des Procédés**  
**Laboratoire recherche Eau Environnement et Développement**  
**Durable (EEDD)**



# Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**Spécialité : Génie de l'Environnement.**

Intitulé du mémoire

**Etude du Comportement des Matériaux  
Inorganiques à base d'Oxyde de Titane dans la  
Dégradation de Quelques Substances  
Pharmaceutiques Récalcitrantes**

Présenté par :

M. Abdelkarim Boureghdad

M. Youcef Relid

Encadré par :

Pr. Omar Bouras (Promoteur)

M<sup>elle</sup> Meriem Mahmoudi (Co-promoteur)

Année universitaire 2017/2018

## RESUME

L'objectif principal de cette proposition de recherche consiste à étudier l'efficacité photocatalytique sous irradiation UV de deux matériaux inorganiques d'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et d'argile à piliers de titane  $\text{Mt-TiO}_2$  dans l'élimination de quelques substances pharmaceutiques. Parmi ces techniques utilisées la photocatalyse sur l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et argile à piliers de titane  $\text{Mt-TiO}_2$  a montré un intérêt pratique pour l'élimination de paracétamol. Cependant ses performances s'avèrent dépendantes du facteur du pH. La photodégradation en milieu basique par emploi d'argile à piliers de titane  $\text{Mt-TiO}_2$  s'est avérée plus efficace que la photocatalyse que celle obtenu avec l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$ . Les résultats obtenus ont montré l'intérêt pratique de l'utilisation des argiles à piliers de titane  $\text{Mt-TiO}_2$  dans le domaine de la dépollution des eaux contaminées par les substances pharmaceutiques récalcitrantes.

**Mots clés :** photodégradation, argile, adsorption, photocatalyse, dioxyde de titane, produit pharmaceutique.

## ABSTRACT

The main objective of this research proposal is to study the photocatalytic efficiency, under UV irradiation of two inorganic titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  materials and clay with titanium pillars  $\text{Mt-TiO}_2$  in the elimination of some pharmaceutical substances. Among these techniques used photocatalysis on titanium dioxide  $\text{TiO}_2$  and clay with titanium pillars  $\text{Mt-TiO}_2$  has shown a practical interest for the elimination of paracetamol. However its performance is dependent on the pH factor. Basic photodegradation using clay with titanium pillars  $\text{Mt-TiO}_2$  was found to be more effective than photocatalysis than with titanium dioxide  $\text{TiO}_2$ . The results obtained showed the practical interest of the use of clay with titanium pillars  $\text{Mt-TiO}_2$  in the field of the depollution of water contaminated by recalcitrant pharmaceutical substances.

**Key words:** photodegradation, clay, adsorption, photocatalysis, titanium dioxide, pharmaceutical product.

## الملخص

الهدف الرئيسي من هذا الاقتراح البحثي هو دراسة كفاءة التحفيز الضوئي تحت إشعاع UV لاثنين من مواد غير العضوية أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وطين التيتانيوم  $Mt-TiO_2$  في القضاء على بعض المواد الصيدلانية. من بين هذه التقنيات المستخدمة . أظهر التحليل الضوئي على أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وطين التيتانيوم  $Mt-TiO_2$  فعالية معتبرة بالقضاء على الباراسيتامول. يعتمد أداؤها على عامل pH. تم العثور على التحلل الضوئي الأساسي باستخدام طين التيتانيوم  $MT-TiO_2$  ليكون أكثر فعالية من التحفيز الضوئي من أكسيد التيتانيوم  $TiO_2$  وأظهرت النتائج التي تم الحصول عليها الاهتمام العملي لاستخدام الطين التيتانيوم  $Mt-TiO_2$  في مجال إزالة التلوث من المياه الملوثة بالمواد الصيدلانية معاندة.

الكلمات المفتاحية: التحلل الضوئي , الطين , التثبيت , التحفيز الضوئي , ثاني أكسيد التيتانيوم , المواد الصيدلانية.

## **REMERCIEMENTS**

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de recherche Eau Environnement et Développement Durable (EEDD) de l'Université SAAD DHALAB de Blida 1. Tout d'abord nous remercions ALLAH le tout puissant qui nous a donné le courage et l'ambition pour réaliser ce modeste travail.

Nous remercions gracieusement notre promoteur professeur M. Omar Bouras pour à disponibilité à toute épreuve, et notre co-promoteur Melle Meriem Mahmoudi pour sa gentillesse et sa patience qui nous a encouragé en permanence pendant la réalisation de ce mémoire. Grâce à leurs suggestions et leurs suivis continus, nous avons pu apprendre ce qui est la chose la plus importante pour une initiation d'un chercheur : la méthodologie de la recherche scientifique. Ils ont stimulé la discussion scientifique et ils nous ont accompagné dans la synthèse des résultats et dans la rédaction du document. Nous exprimons toutes nos gratitude.

Nos remerciements s'adressent plus particulièrement aux nos enseignants Professeurs M. Abdel Malek Badis, porteur de notre option de génie des procédés: Génie d'environnement M. Ali Aouabed, M. Mohamed Wahib Naceur, Mme H. Hamitouche, ainsi que les autres enseignants pour leurs conseils précieuse durant les années d'étude.

Nos remerciements s'adressent aux membres de Jury d'avoir bien accepté d'évaluer ce travail, et nous profitons pour leur exprimer toute nos considérations.

Nos sincères remerciements s'adressent à l'ensemble des ingénieurs et techniciens des laboratoires et des agents de département de génie des procédés et spécialement pour les ingénieurs: Naffisa, Rachid, Nadjate, Mourad, Taher, Zahira, Houcine, et Ismail.

Enfin, nous dédions ce travail à nos mères et pères pour leurs soutiens que ALLAH les garde en bonne santé. A nos frères et sœurs, nos amis(e) et nos camarades(e) ainsi que toute la promo de Génie de l'Environnement.

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
CHAPITRE 1	
PARTIE A : PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE	3
1.1. Introduction	3
1.2. Définition	3
1.3. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA	5
PARTIE B : DIOXYDE DE TITANE	7
1.4. Introduction	7
1.5. Propriétés de TiO <sub>2</sub>	8
1.6. Les différentes formes d'oxyde de titane	8
1.7. Le dioxyde de titane comme agent dans la photocatalyse	11
1.8. Choix de TiO <sub>2</sub>	12
1.9. Catalyseur en suspension-catalyseur supporté	12
1.10. Conclusion	13
CHAPITRE 2	
GENERALITES SUR LES ARGILES	
2.1. Introduction	14
2.2. Définition	15
2.3. Utilisation environnementale d'Argile	16
2.4. Propriétés des argiles	18
2.5. Structure cristalline des argiles	19
2.6. Classification des minéraux argileux	20

## METHODES EXPERIMENTALES

### CHAPITRE 3

PARTIE A : MATERIELS ET METHODES	22
3.1. Introduction	22
3.2. Adsorbants utilisés	22
3.3. Produits utilisés	23
3.4. Préparation des solutions et suspensions	24
3.5. Réacteur en suspension	26
PARTIE B : RESULTATS ET DISCUSSIONS	28
3.6. Résultats de Caractérisation	28
3.7. Détermination du point de charge nulle $\text{pH}_{\text{pzc}}$	31
3.8. Résultats d'application	34
CONCLUSION GENERALE	39

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

### LISTE DES FIGURE

#### CHAPITRE 1

Figure 1.1 :	Organigramme montrant les de méthodes de POA utilisés.	4
Figure 1.2:	Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.	6
Figure 1.3 :	Photos numériques montrant le dioxyde de titane sous différentes formes.	7
Figure 1.4:	Rutile : (A) Structure ; (B) formes du minéral.	9
Figure 1.5:	L`anatase : (A) Structure ; (B) formes du minéral.	10
Figure 1.6:	La brookite : (A) Structure ; (B) formes du minéral.	11
Figure 1.7:	Bandes électroniques d`un semi-conducteur( $TiO_2$ ).	12

#### CHAPITRE 2

Figure 2.1:	Domaines d'utilisation des argiles.	16
Figure 2.2:	Rôle des argiles dans l'environnement.	17
Figure 2.3 :	Phénomène d'Adsorption et absorption.	18
Figure 2.4:	Rôle des argiles dans la migration des éléments traces processus d'adsorption.	18
Figure 2.5:	Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles.	19

#### CHAPITRE 3

Figure 3.1 :	Photo numérique montrant le procédé d'intercalation (Bentonite / $TiCl_4$ ).	24
Figure 3.2 :	Photo numérique montrant la poudre de bentonite pontée au titane.	25
Figure 3.3:	Méthodes de préparation des argiles pontées.	25
Figure 3.4 :	Photo numérique montrant la lampe ultra-violette PL-L 24W/10/4P.	26

Figure 3.5:	Photo numériques montrant le réacteur photo catalytique utilisé.	26
Figure 3.6 :	Image MEB montrant la morphologie des photocatalyseurs utilisés du ((A) TiO <sub>2</sub> Degussa P25 ; (B) Bentonite pontée au titane).	29
Figure 3.7 :	Spectre IRTF de l'argile pontée.	30
Figure 3.8 :	Schéma représentant la variation de la charge des sites de TiO <sub>2</sub> en fonction du pH.	31
Figure 3.9 :	Schéma représentatif des variations des charges des sites de Mt-TiO <sub>2</sub> en fonction de pH.	32
Figure 3.10 :	Courbes montrant les évolutions des absorbances en fonction du temps à différents pH des milieux (A) : TiO <sub>2</sub> ; (B) : Mt-TiO <sub>2</sub> .	37



## LISTE DES TABLEAUX

### CHAPITRE 1

Tableau 1.1 :	Classification des Procédés d'Oxydations Avancées.	5
Tableau 1.2:	Propriétés du rutile.	8

### CHAPITRE 2

Tableau 2.1:	La classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.	21
--------------	--	----

### CHAPITRE 3

Tableau 3.1 :	Composition chimique de la bentonite brute utilisée.	22
Tableau 3.2 :	Composition du dioxyde de titane utilisé.	23
Tableau 3.3 :	Réactifs et produits utilisés.	23
Tableau 3.4 :	Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu acide (TiO <sub>2</sub> et Mt-TiO <sub>2</sub> ; pH=3).	34
Tableau 3.5 :	Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu neutre (Suspension TiO <sub>2</sub> ; pH = 6.6).	35
Tableau 3.6 :	Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu neutre (Suspension Mt-TiO <sub>2</sub> ; pH = 5,82).	35
Tableau 3.7:	Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu basique (Suspensions TiO <sub>2</sub> et Mt-TiO <sub>2</sub> ; pH= 9,9).	36
Tableau 3.8 :	pourcentages de diminution de l'absorbance en fonction du temps obtenus par les deux photocatalyseurs utilisés.	38

## ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Symbole	Signification	Unité
TiO <sub>2</sub> (P25)	Oxyde de titane	-
POA	Procédé d'oxydation avancée	-
$\Lambda$	Longueur d'onde de la radiation	nm
pH	Potentiel d'hydrogène	-
UV	Ultra-violet	-
HCl	Acide chlorhydrique	-
MEB	Microscopie électronique à balayage	-
IRTF	Infrarouge	-
PCT	Paracétamol	-

## INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la pollution de l'environnement et notamment la pollution de l'eau par les composés organiques a attiré l'attention des scientifiques à l'échelle mondiale.

Actuellement, plus de 25% de la population mondiale souffrent de problèmes de santé et d'hygiène liés à la pollution des eaux [1-2]. Les rejets domestiques, industriels et ceux d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité, aussi bien, des eaux de surface que souterraines.

En Algérie, les activités génératrices de pollution couvrent plusieurs domaines notamment celles de cosmétique, de produits pharmaceutiques, de l'agro-alimentaire, du textile, de la transformation du papier et des matériaux de construction, et de la production de l'énergie.

Les procédés de traitement dans les stations d'épuration ne permettent pas l'élimination totale de la pollution, par conséquent on retrouve des traces de polluants dans les eaux au niveau de la sortie des stations. L'exemple caractéristique est la présence de substances pharmaceutiques qui peuvent avoir un impact sur les organismes vivants. On peut même retrouver ces substances dans les eaux potables.

La quantité d'une substance pharmaceutique absorbée en 70 ans par un être humain reste toujours inférieure à celle d'une dose médicale, mais on ignore les effets sur la santé humaine que peut avoir la consommation chronique en très faible quantité d'une de ces substances. Ces substances peuvent aussi avoir des effets synergiques non connus.

La réglementation internationale dans le domaine de l'eau n'a pas cessé d'évoluer avec la prise de conscience des risques liés à ce problème, une gestion des produits chimiques toxiques avec une législation environnementale stricte est obligatoire avant de passer aux différents procédés de traitements. Ces derniers sont actuellement très maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, filtration, adsorption), ou chimique (oxydation chimique à l'ozone, au chlore), ou par voie biologique. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent, néanmoins, impuissants devant certains composés toxiques et difficilement biodégradables [3-4].

Ces vingt dernières années, beaucoup de travaux publiés dans la littérature sont consacrés à l'émergence de nouveaux procédés de traitement parmi lesquels; les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) [5-6]. Ces techniques sont basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux. Par voie radicalaire, ces entités sont capables de minéraliser partiellement ou totalement la majorité des composés organiques [7].

L'objectif principal de cette proposition de recherche consiste à étudier l'efficacité photocatalytique, sous irradiation UV, de deux matériaux inorganiques (oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  et une argile à piliers de titane symbolisée par Mt- $\text{TiO}_2$ ) dans l'élimination de quelques substances pharmaceutiques.

## CHAPITRE 1

### PARTIE A : PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE

#### A. Procédés d'oxydation avancée

##### 1.1. Introduction

Les pesticides et les éléments traces métalliques (ETM) représentent une menace réelle pour les ressources en eau. En effet, les procédés classiques de traitement des eaux usées issues de l'agriculture ou de l'industrie trouvent très souvent des limites liées à leurs toxicités, à leurs biodisponibilités, ou à leurs faibles réactivités chimiques ou physiques, d'où une forte persistance de cette pollution dans l'eau. C'est pourquoi de nombreux laboratoires se sont focalisés dans le développement de nouvelles techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA).

##### 1.2. Définition

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques, est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité de réaction des  $\text{OH}^\bullet$ .

Ces méthodes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que les composés  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Le but est de traiter des eaux usées, pour diverses applications, à grande échelle, dans le traitement des eaux souterraines et de surface, l'assainissement des sols [8], le conditionnement des boues des stations d'épuration [9], la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatils et le contrôle des odeurs. Ces procédés permettent la désinfection ou la stérilisation des bactéries, des virus et d'autres microorganismes.

Les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques ou biologiques. Ainsi, ils peuvent être utilisés en étape de prétraitement

pour décomposer des molécules initialement persistantes en des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique.

Les POA comprennent une grande variété de méthodes :

- POA basés sur l'ozonation (i.e.,  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ).
- POA basés sur la photolyse de  $H_2O_2$  (i.e. photochimie assistée,  $UV/H_2O_2$ ).
- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e.  $TiO_2/UV$ ).
- POA basés sur irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons).
- POA basés sur la réaction de Fenton (i.e.  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ).
- POA basés sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton). [10-11].

La Figure 1.1 présente la classification des principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

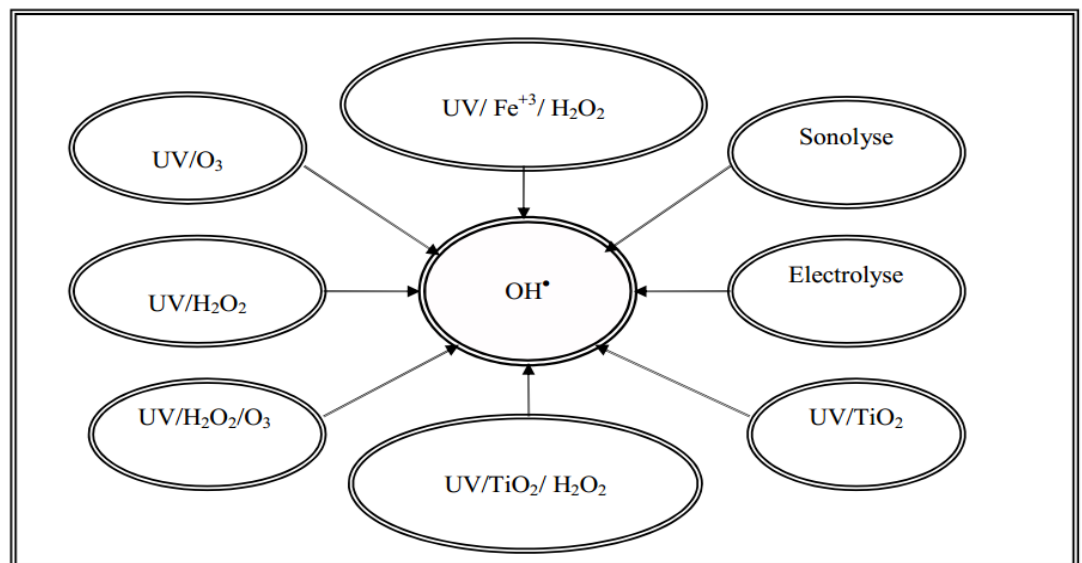


Figure 1.1 : Organigramme montrant les de méthodes de POA utilisés [10-12].

Ces POA peuvent être classées selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) (tableau 1.1) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux  $OH^{\bullet}$  (produit chimique, électrochimique, sonochimique ou photochimique) Figure 1.1 (Lapertot, 2006).

**Tableau 1.1: Classification des Procédés d'Oxydations Avancées.**

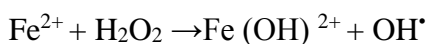
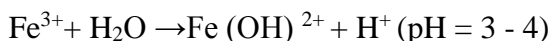
Phase hétérogène	Phase homogène
La photocatalyse hétérogène (TiO <sub>2</sub> /UV)	UV
La radiolyse [Zawlotzkiguivarch ; 2004; Fdil, 2004; Edelahi ; 2004]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV (Photochimie assisté)
Oxydation par voie humide [Fdil, 2004]	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe <sup>2+</sup> / UV : Photo Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / (Fe <sup>3+</sup> )/UV Photo Fenton
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / Fe(II) (Fenton)
	Photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> /UV)
	O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
	Photo-peroxonation (O <sub>3</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)
	Procédés électrochimiques d'oxydation

### **1.3. Génération des radicaux hydroxyles par les différents POA**

#### **1.3.1. Photocatalyse homogène : Procédé photo-Fenton**

Une amélioration linéaire entre l'irradiation UV et les vitesses d'oxydation est observée grâce à une régénération photo-induite du fer ferreux [13] à pH = 3 à 4. Les ions de fer(III) se trouvent en grande partie sous forme Fe(OH)<sup>2+</sup> dans l'eau. Cette espèce absorbe la lumière UV dans la gamme 250 < λ < 400 nm.

La réduction photochimique de Fe(OH)<sup>2+</sup> en solution aqueuse permet de produire des <sup>•</sup>OH supplémentaires d'une part, et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe<sup>2+</sup>, d'autre part. Les réactions conduisent à la production des radicaux hydroxyles en quantité plus importante:



### 1.3.2. Photocatalyse hétérogène

La dépollution photocatalytique est un procédé qui se développe rapidement dans l'ingénierie de l'environnement, qui utilise les semi-conducteurs comme  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Il s'agit de la combinaison de l'énergie solaire et de la catalyse hétérogène afin d'obtenir la minéralisation complète des polluants toxiques présents dans l'eau. Cette technique est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux qui accélère de la photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les polluants organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Ce processus peut se décomposer en 5 phases indépendantes [14-15]:

1. Transfert des molécules ou des réactifs disponibles dans la phase fluide vers la surface du catalyseur.
2. Adsorption d'au moins d'un réactif sur la surface du catalyseur.
3. Réactions sur la phase adsorbée.
4. Désorption des molécules produites.
5. Dispersion de ces produits vers la phase fluide.

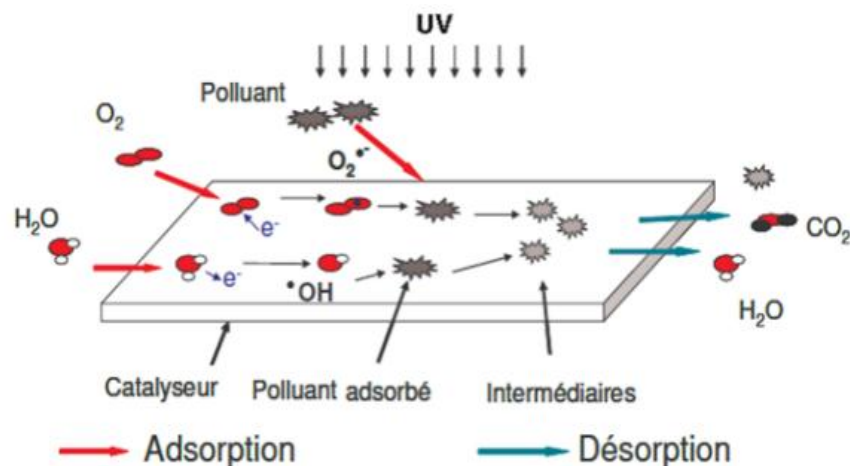


Figure 1.2 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.



## PARTIE B : DIOXYDE DE TITANE

### B. DIOXYDE DE TITANE

#### 1.4. Introduction

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) est largement utilisé depuis de nombreuses décennies dans l'industrie. Il entre dans la confection des peintures ou en papeterie comme pigment blanc, en cosmétique comme écran solaire, ou encore en pharmacie dans la fabrication du dentifrice mais aussi dans l'industrie agro-alimentaire en tant que colorant (E171). L'atout majeur de ce semi-conducteur est sa non-toxicité, sa biocompatibilité [16-17] et son faible coût. L'attrait pour ce matériau est de plus renforcé par le fait qu'il est facile à synthétiser notamment par voie sol-gel.

L'intérêt scientifique pour ce composé, quant à lui, n'a cessé de croître depuis les années 1970, depuis la découverte de Fujishima et Honda [18] du caractère photo-électrolytique (conduisant à la photocatalyse) du  $\text{TiO}_2$ . Cet engouement s'est encore accru en 1991, après l'invention par Grätzel [19] d'une cellule solaire basée sur le principe de la photosynthèse. Les propriétés photocatalytiques et photovoltaïques restent à ce jour le principal attrait du  $\text{TiO}_2$  ainsi qu'en témoignent les quelques milliers d'articles citant la publication de Grätzel [19] sur la cellule solaire qui porte son nom et celle de Linsebigler traitant de la photocatalyse du  $\text{TiO}_2$  [20].



Figure 1.3 : Photos numériques montrant le dioxyde de titane sous différentes formes.

### **1.5. Propriétés de TiO<sub>2</sub>**

Le dioxyde de titane est un produit réfractaire, possède une température de fusion de 1892 °C sous l'oxygène et de 1843 °C sous l'air. Il est stable dans les conditions normales, inodore, incombustible et n'est pas un comburant. Son numéro d'inscription CAS est 13463-67-7 et il est classé parmi les bons absorbeurs d'irradiation UV [21]. Il est également connu sous les noms suivants : anatase, brookite, rutile, oxyde titanique, anhydride titanique, bioxyde de titane, peroxyde de titane et le blanc de titane [22-23].

### **1.6. Les différentes formes d'oxyde de titane**

Le dioxyde de titane existe sous trois formes principales distinctes: le rutile, l'anatase et la brookite.

#### **1.6.1. Le rutile**

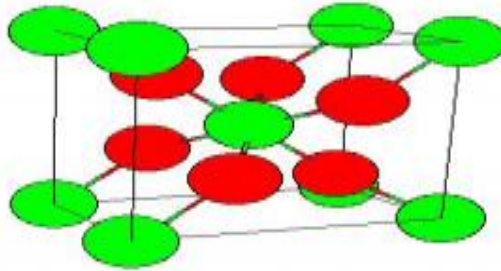
Il est la forme la plus abondante avec une densité élevée de 4,3. Il forme parfois de grands dépôts alluvionnaires exploitables industriellement. C'est de ce minéral qu'est issu le titane thermodynamiquement stable employé habituellement. Il réfracte fortement la lumière avec un indice de réfraction élevé allant de 2,7 jusqu'à 3,1. [24-26]

**Tableau 1.2 : Propriétés du rutile.**

<b>Caractéristiques</b>	<b>Spécifications</b>
Catégorie	Minéral
Formule brute	TiO <sub>2</sub>
Système cristallin	Tétragonal
Habitus	Octaédrique
Indice de réfraction	2,61-2,9
Transparence	Transparent à opaque
Densité	4,2- 4,3

La figure 1.4 représente la structure du rutile :

(A)



(B)



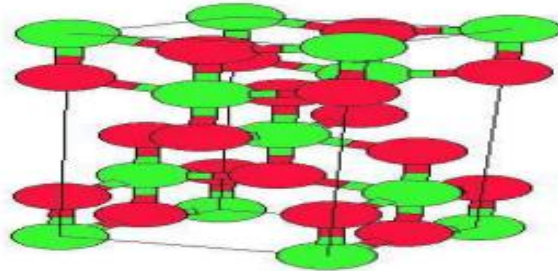
Figure 1.4: Rutile : (A) Structure ; (B) formes du minéral. [27]

### 1.6.2. L'anatase

C'est un minéral tétragonal. Elle a une densité théorique de 3,89. Son indice de réfraction est compris entre 2,55 et 2,75. Chauffée au-delà de 700 °C, elle se transforme en rutile. La structure cristalline de l'anatase est nettement plus complexe que celle du rutile. Les octaèdres y ont été « déformés ». L'anatase est principalement utilisée comme pigment et opacifiant pour toutes sortes d'applications: [24-28]

La maille d'anatase est représentée sur la Figure suivante :

(A)



(B)



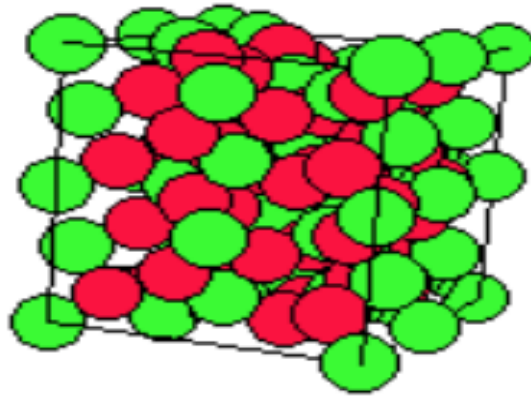
Figure 1.5: L'anatase : (A) Structure ; (B) formes du minéral. [27]

### 1.6.3. La brookite

Elle a une structure cristalline orthorhombique de densité  $4,1 \text{ g/cm}^3$ . C'est l'oxyde hydraté que l'on trouve dans les gisements miniers, habituellement bleu foncé, noir, brun très foncé au rouge-brunâtre. On le trouve sous forme de cristaux prismatiques complexes trapus et bien formés, bipyramides pseudo hexagonales isométriques et rarement sous forme tabulaire. Généralement cette substance n'est pas utilisée comme photocatalyseur dans le processus de photodégradation [24.28].

La maille brookite est représentée sur la Figure suivante:

(A)



(B)

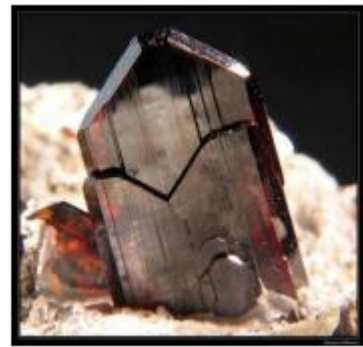


Figure 1.6: La brookite : (A) Structure ; (B) formes du minéral. [27]

### **1.7. Le dioxyde de titane comme agent dans la photocatalyse**

Au coté des propriétés de pigment blanc des variétés anatase et rutil, le dioxyde de titane est utilisé en catalyse comme photocatalyseur pour la purification de l'air et la dépollution de l'eau, dans les cellules solaires pour la production d'hydrogène et d'électricité ...etc. [30-32].

L'oxydation des contaminants organiques récalcitrants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , a fait l'objet de nombreuses études depuis quelques années [33]. La notion de la photocatalyse est étroitement associée au matériau dioxyde de titane sous sa variété cristallographie anatase. (Tanaka et al., 1993) ont prouvé l'efficacité et la performance de  $\text{TiO}_2$  sous cette forme cristalline par rapport à la forme rutil ainsi que le mélange des deux ces phases pour la dégradation des polluants organiques [34].

La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV.

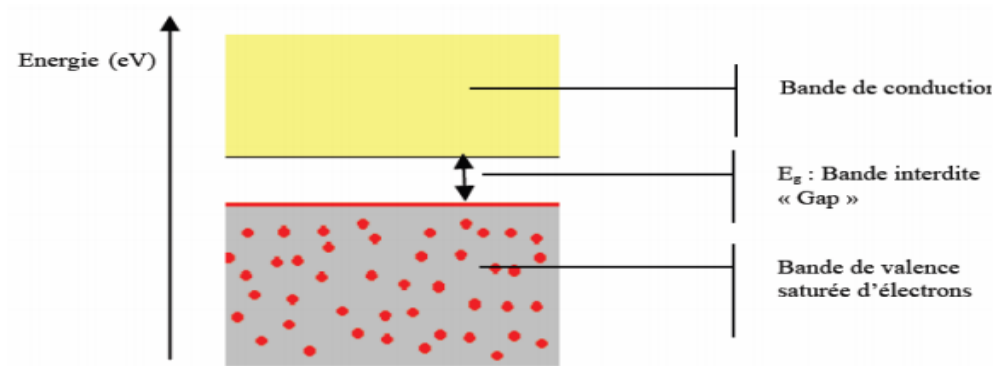


Figure 1.7: Bandes électroniques d'un semi-conducteur( $\text{TiO}_2$ ).

### **1.8. Choix de $\text{TiO}_2$**

Le procédé de photocatalyse à base de semi-conducteurs, utilisé pour la purification de l'air et de l'eau, s'est surtout développé autour du dioxyde de titane grâce aux avantages considérables que présente ce composé [35]:

- stable, peu onéreux, non toxique.
- photocatalyseur le plus efficace.
- favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante.
- utilisation sans additifs.

### **1.9. Catalyseur en suspension-catalyseur supporté**

Pour une purification de l'eau ou des gaz, le photocatalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) peut être utilisé soit en suspension soit supporté [36, 37]. Dans ce dernier cas, le catalyseur est déposé sur une plaque de verre, des fibres de verre ou d'autres types de supports comme par exemple des tubes d'alumine poreuse. L'utilisation du  $\text{TiO}_2$  en suspension dans l'eau pose deux problèmes majeurs : la séparation du catalyseur de l'eau traitée et le recyclage du  $\text{TiO}_2$ .

Une des solutions à ce problème consiste à fixer le photocatalyseur sur un support approprié, ou l'utilisation de catalyseur supporté dans l'oxydation photochimique apporte

un avantage majeur pour la séparation des particules et l'eau traitée. Différents réacteurs à photocatalyseur supporté ont été suggérés, et le seul problème majeur est de bien fixer le film du photocatalyseur sur le support approprié afin d'éviter l'arrachement et la mise en suspension de ces particules.

### **1.10. Conclusion**

Les matériaux à base de dioxyde de titane possèdent des propriétés physicochimiques qui leur permettent d'être utilisés dans le traitement des polluants. En effet, grâce aux nanotechnologies récentes, des études scientifiques ont révélé les capacités extraordinaires de ces matériaux de détruire, à l'échelle nanométrique, les polluants organiques présents dans les différents compartiments de l'environnement en les transformant en résidus non toxiques [38].

## CHAPITRE 2

### GENERALITES SUR LES ARGILES

#### 2.1. Introduction

L'argile est une matière première utilisée depuis la plus haute antiquité. Le mot argile vient du grec "argilos" dérivé de "argos" qui veut dire blanc, ou du latin "argila"; c'est la couleur du matériau utilisé en céramique qui a conduit les anciens à lui donner ce nom [39].

Le mot argile peut être défini par les géologues comme étant une particule dont la dimension est inférieure à 4 micromètres quelque soit sa nature minéralogique, ou comme étant un minéral de la famille des phyllosilicates (silicates en feuillets). Ils sont à l'origine de l'altération par l'eau des autres silicates, mis à part le quartz. Les minéraux argileux sont alors des phyllosilicates hydratés de petite taille [40].

Tous les minéraux argileux ne sont pas des phyllosilicates (quartz, feldspath), ni même des silicates (oxydes) [41]. Les argiles sont généralement cristallisées, même si des argiles amorphes existent (allophanes dans les sols développés sur substrat volcanique ou andosols).

On trouve les minéraux argileux très fréquemment dans les sols et les roches sédimentaires. Tandis que les minéraux comme les illites ou les chlorites sont fréquents dans la fraction silteuse des roches magmatiques et métamorphiques.

Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger et Peaver [42] définissent les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine < 2 microns des roches et des sols. Par contre, en (1989) Weaver regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose d'utiliser le terme de "physils" pour éviter les confusions.



## **2.2. Définition**

Les argiles, ou roches argileuses sont un mélange de minéraux et d'impuretés cristallines. Souvent hydratés, de forme lamellaire ou fibreuse. Telles que les argiles sableuses, les argiles calcaires ou marnes et les argiles bitumeuses [39].

Le terme "ARGILE" désigne non seulement une formation rocheuse, mais définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules minérales dont le diamètre des grains est inférieur à deux micromètres ( $< 2 \mu\text{m}$ ) [43].

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par :

- Leur abondance dans la nature.
- L'importance des surfaces qu'elles développent.
- La présence de charges électriques sur ces surfaces.
- L'échangeabilité des cations interfoliaires responsables de l'hydratation et du gonflement, ce qui confèrent à ces argiles des propriétés hydrophiles.

L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite... etc.) et de certaines impuretés.

Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium : (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferrifères : l'hématite  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , la magnétite  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ .
- Carbonates : la calcite  $\text{CaCO}_3$ , la dolomite  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ .
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium : La gibbsite  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .
- Matières organiques [44].

Les domaines d'utilisation des argiles sont représentés sur la figure 2.1 suivante:

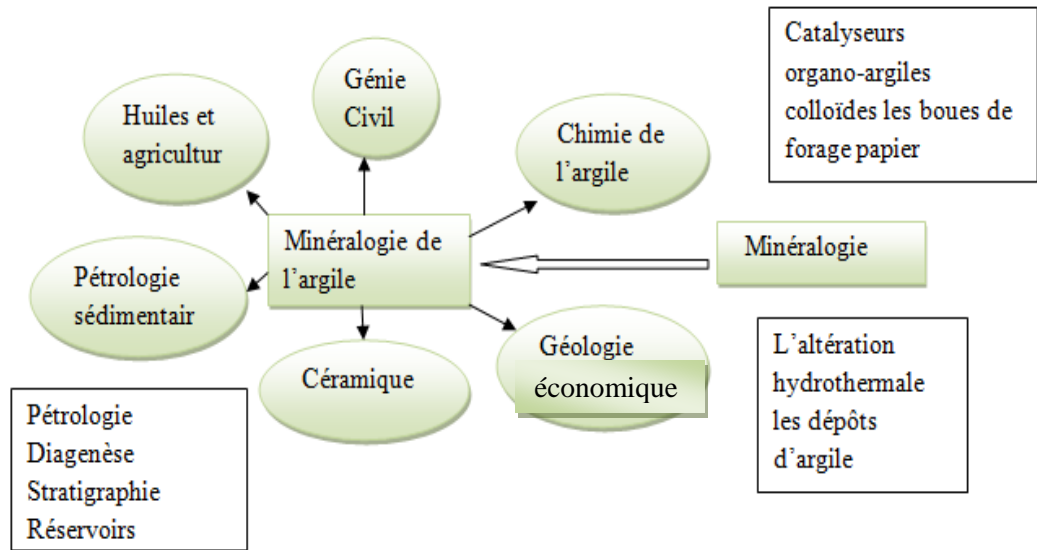


Figure 2.1: Domaines d'utilisation des argiles.

### **2.3. Utilisation environnementale d'Argile**

Dans le domaine environnemental, les argiles ont un rôle important dans divers problèmes environnementaux et leur utilisation augmente significativement (figure 2.2):

- Rôle des argiles dans les sols contaminés dans le transport des isotopes radioactifs et leur réactivité vis-à-vis de ceux-ci (exemple : rétention du  $^{137}\text{Cs}$  après l'accident de Tchernobyl).
- Rôle vis-à-vis des pesticides et des éléments métalliques dans les sols comme un support solide.
- Rôle de barrière d'étanchéité dans les décharges.

Le rôle des argiles dans l'environnement est représenté sur la Figure 2.2 suivante:

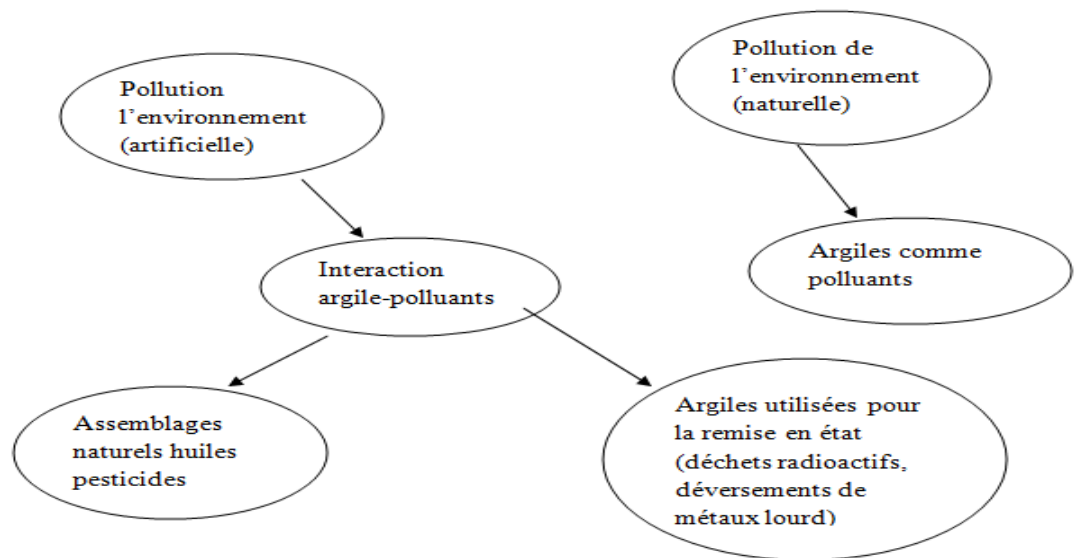


Figure 2.2 : Rôle des argiles dans l'environnement.

Suite aux propriétés d'adsorption et d'absorption des argiles et leur capacité à former des complexes organo-minéraux (Figure 2.3), ils interviennent dans l'élimination des éléments traces dans les eaux naturelles et dans les sols. Ces éléments peuvent être rapidement piégés par la phase particulaire par des colloïdes, mais l'efficacité du processus dépend des propriétés et de la concentration du polluant et de facteurs environnementaux qui affectent les propriétés de surface des colloïdes.

L'adsorption de ces éléments est une accumulation d'espèces chimiques à la surface des argiles, tandis que l'absorption est le processus d'incorporation des polluants dans la structure argileuse. La surface argileuse, étant chargée négativement, est neutralisée par des cations positifs venant de la solution en contact, qui constituent la charge diffuse ou couche de Gouy.

S'il s'agit d'une adsorption spécifique, cas où les ions adsorbés sont fortement liés aux argiles, la couche de Gouy devient chargée négativement puisque la couche incorpore des ions. (Figure 2.4)

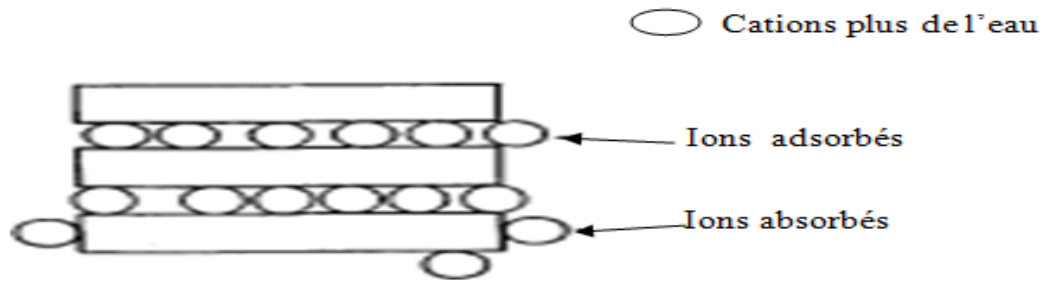


Figure 2.3: Phénomène d'Adsorption et absorption.

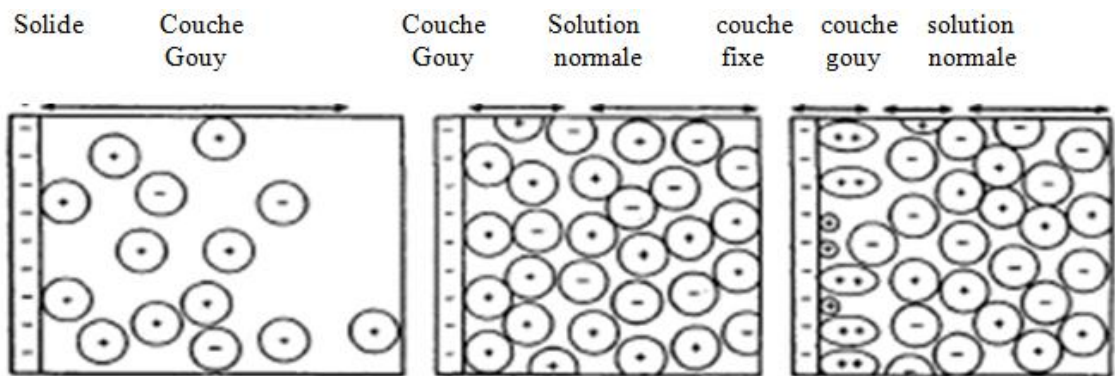


Figure 2.4: Rôle des argiles dans la migration des éléments traces processus d'adsorption.

#### 2.4. Propriétés des argiles

Les propriétés des argiles sont:

- Les argiles avec leurs faibles tailles confèrent de fortes réactivités chimiques et physiques ainsi une importante surface de contact.
- Les argiles sont des minéraux aluminosilicatés appartenant à la famille des phyllosilicates dont l'unité de base est le feuillet.
- La présence des sels 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.
- Les argiles ont des propriétés chimiques du fluide hydratant. [45-47]

## 2.5. Structure cristalline des argiles

Deux éléments essentiels, le silicium et l'aluminium entourés d'oxygènes et d'hydroxyles, constituent le réseau cristallin fondamental.

Le silicium occupe le centre d'un tétraèdre et l'aluminium celui d'un octaèdre. L'accolement de plusieurs tétraèdres ou de plusieurs octaèdres constitue une couche correspondante.

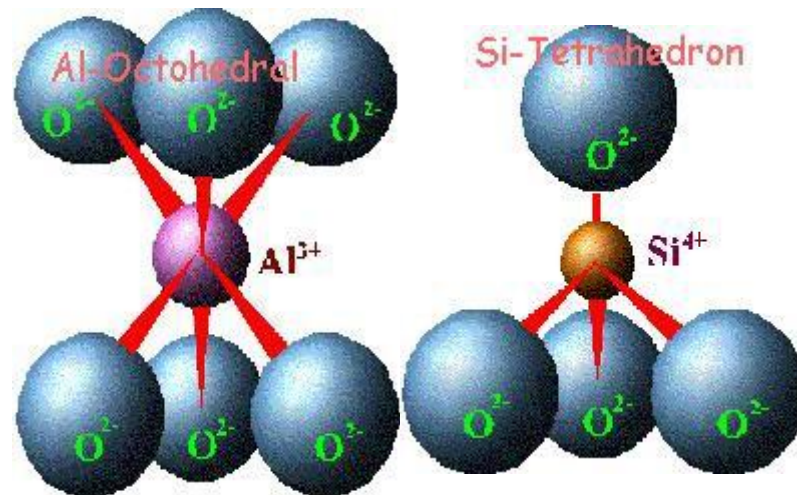


Figure 2.5: Structure octaédrique et tétraédrique des couches d'argiles. [48]


La superposition des couches tétraédriques et octaédriques forme un feuillet élémentaire séparé souvent par un espace inter foliaire. Ce dernier peut être vide, comme il peut renfermer des cations alcalins ou alcalino-terreux et des molécules d'eau. Ces cations peuvent quitter facilement l'espace inter foliaire et être remplacés par d'autres cations [45].

## **2.6. Classification des minéraux argileux**

Les travaux de l'AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles) (1966-1972) [49] et plus tard, ceux de Pedro [50] ont permis d'aboutir à une classification des argiles qui repose sur l'utilisation des critères suivants: la structure et l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes (Tableau 2.1):

1. Les minéraux de type 1.1 (feuillet à deux couches ou série Te.Oc) : appelés aussi série à 7 Å, correspondent au groupe de la kaolinite.
  
2. Les minéraux de type 2.1 (feuillet à trois couches ou série Te.Oc.Te) : appelés aussi série à 10 Å. Les feuillets comportent une couche octaédrique (alumineuse) et deux couches tétraédriques (siliceuses) ; l'épaisseur du feuillet varie de 9.3 à 15 Å. Cette série se divise en deux groupes:
  - a. Groupe avec un espace inter foliaire constant, cas des micas  $d = 10 \text{ \AA}$  avec des cations  $K^+$  dans l'espace inter foliaire.
  - b. Groupe avec un espace inter foliaire qui varie, cas des smectites et des vermiculites avec  $d = 15 \text{ \AA}$ .
  
3. Les minéraux de type 2.1.1 (feuillet à quatre couches ou série Te. Oc. Te. Oc) : appelés aussi série à 14 Å ; ce type comprend une couche d'octaèdre encadrée par deux couches tétraédriques avec un espace inter foliaire constitué par une couche octaédrique et correspondent au groupe du chlorite  $d = 14 \text{ \AA}$ .
  
4. Minéraux inter stratifiés: un minéral inter stratifié régulier est formé de l'empilement régulier de différents types de feuillets de minéraux argileux simples, l'empilement se fait selon des séquences répétitives. Un minéral inter stratifié est considéré comme irrégulier si l'empilement des feuillets est aléatoire.

**Tableau 2.1: Classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces [43].**

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdre O=couche de d'octaèdre
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O-
Smectites Illites Vermiculites Micas	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite Illite Vermiculite Muscovite Biotite	Minéraux à 3 couches T-O-T-  H <sub>2</sub> O , cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4couches T-O-T-O

## CHAPITRE 3

### PARTIE EXPERIMENTALE

#### PARTIE A : MATERIEL ET METHODES

##### 3.1. Introduction

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à éliminer un polluant pharmaceutique (Paracétamol) par l'emploi de deux matériaux inorganiques en l'occurrence le dioxyde de titane  $TiO_2$  et une argile pontée au titane à base d'une bentonite brute de Maghnia.

##### 3.2. Adsorbants utilisés

Les différents matériaux utilisés tout au long de cette étude sont de natures différentes. Le dioxyde de titane  $TiO_2$  est utilisé dans les tests de photocatalyse alors que la bentonite intercalée est utilisée dans les expériences de photodégradation

Le matériau de base de départ est un échantillon de bentonite de Maghnia (Algérie) fourni par (ENOF : Entreprise Nationale des Produits Miniers Non Ferreux & des Substances Utiles, Spa) dont la composition chimique connue.

La composition chimique de la bentonite brute utilisée est donnée dans le tableau 3.1 suivant :


**Tableau 3.1 : Composition chimique de la bentonite brute utilisée. [51].**

Composition	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	AS	PAF
% en poids	69.4	14.7	1.2	1.1	0.3	0.5	0.8	0.2	0.05	11



Le tableau 3.2 suivant présente la composition de dioxyde de titane utilisé :

**Tableau 3.2 : Composition du dioxyde de titane utilisé.**

Nom	Formule brute	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>	Solubilité	pH <sub>pzc</sub>
Dioxyde de titane	TiO <sub>2</sub>	79.89	Insoluble (eau)	6,6
Structure chimique				

### **3.3. Produits utilisés**

Les différents réactifs chimiques et produits utilisés au cours de cette étude sont dressés dans le Tableau 3.3 suivant :

**Tableau 3.3 : Réactifs et produits utilisés.**

Produit	Formule	Masse molaire g.mol <sup>-1</sup>
Acide chlorhydrique	HCl	36.46
Hydroxyde de sodium	NaOH	39.997
Tétrachlorure de titane	TiCl <sub>4</sub>	189.679
Paracétamol	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	151.163

### **3.4. Préparation des solutions et suspensions**

#### **3.4.1. Solution pontante (Solution PCBT)**

Le procédé de polymérisation consiste à mélanger rapidement et sous une forte agitation du chlorure de titane pur ( $\text{TiCl}_4$  99,9 %) par une solution d'acide chlorhydrique 6M (HCl 37 %) afin d'absorber les vapeurs dégagées. Le mélange résultant est soumis à une dilution à l'eau jusqu'à l'obtention des paramètres suivants :

- Concentration final de Ti variant de 0,06 jusqu'à 1 M.
- Rapport  $\text{H}^+/\text{Ti}$  variant de 0,5 jusqu'à 8.

#### **3.4.2. Pontage de la bentonite**

La modification de la bentonite est réalisée par dispersion d'une masse « m » de bentonite brute dans une solution pontante à base de  $\text{TiCl}_4$  1M. L'objectif étant de remplacer tous les cations échangeables interfoliaires de natures différentes par des ions identiques de  $\text{Ti}^{4+}$ .

Le procédé de polymérisation de  $\text{Ti}^{4+}$  consiste à titrer la solution de  $\text{TiCl}_4$  par une solution d'acide chlorhydrique HCl (6M) sous agitation violente à l'aide d'une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de 10 mL/mn.

Le procédé d'intercalation (bentonite / $\text{TiCl}_4$ ) est donné dans la Figure 3.1 suivante :



Figure 3.1 : Photo numérique montrant le procédé d'intercalation (Bentonite / $\text{TiCl}_4$ ).

Après l'opération de pontage suivie par une filtration sous vide et rinçage par l'eau distillée, la bentonite modifiée solide est séchée à 60 °C pendant 3 heures, broyée puis conservée dans l'obscurité avant utilisation.

Le produit final de la bentonite ponté au titane est donné sur la Figure 3.2 suivante :

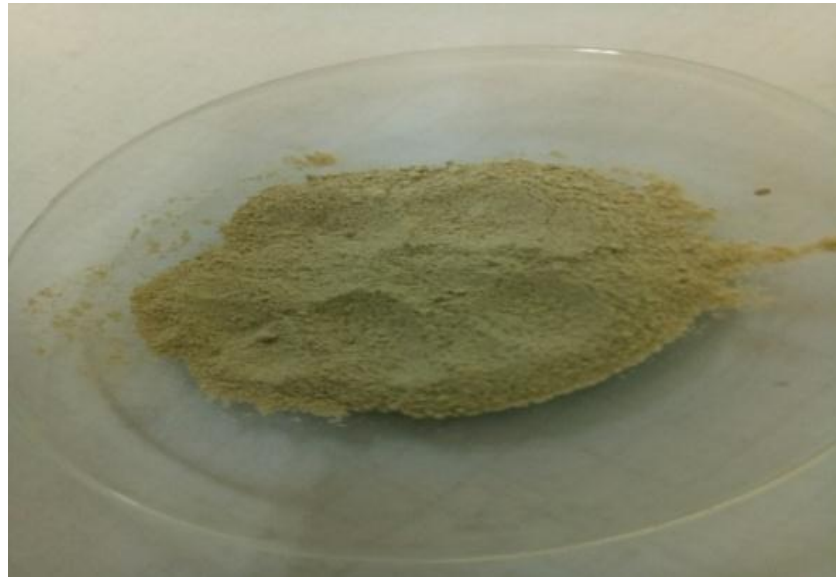


Figure 3.2 : Photo numérique montrant la poudre de bentonite pontée au titane.

Les méthodes de préparation des argiles pontée [Bouras 2003] sont représentées sur la Figure 3.3 suivante :

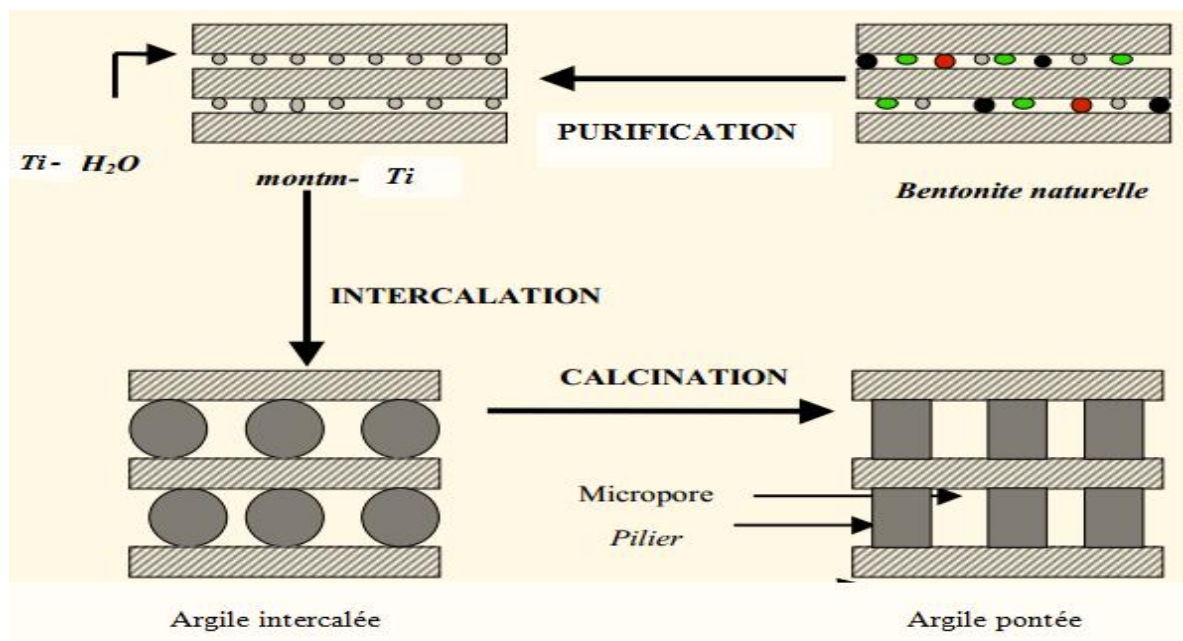


Figure 3.3: Méthodes de préparation des argiles pontées. [Bouras, 2003]

### **3.5. Réacteur en suspension**

#### **3.5.1. Lampe UV**

Dans ce travail, nous avons utilisé une lampe ultra-violet de marque Philips PL-L 24W/10/4P qui est présentée sur la Figure 3.4.

Sa radiation principale est située à 365 nm correspondant à une énergie de l'ordre de 3,4 eV. Cette énergie qui est supérieure à largeur de la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  (3,2eV) permet donc d'activer le matériau par génération de paires électron- trou.

La photo de la lampe ultra-violette utilisée est donnée sur la Figure suivante :



Figure 3.4 : Photo numérique montrant la lampe ultra-violette PL-L 24W/10/4Pole.

#### **3.5.2. Réacteur**

Le réacteur conçu et réalisé est basé sur une chambre noire (pour assurer l'obscurité) au dessus de laquelle a été fixée la lampe UV. Le mélange (solution à traiter/photocatalyseur) est mis dans un bécher.

Le réacteur photo catalytique est donné sur la Figure 3.5 suivante :

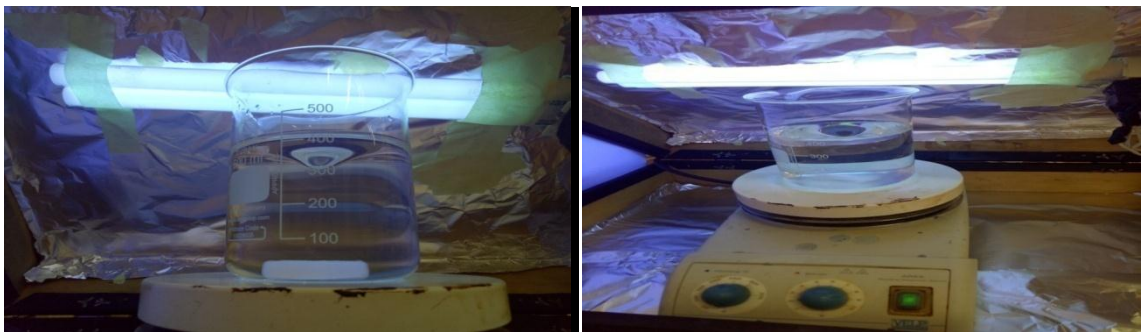


Figure 3.5: Photos numériques montrant le réacteur photo catalytique utilisé.

Toutes les expériences ont été réalisées à la température ambiante 25 °C.

Pour chaque expérience, l'opération consiste à mélanger et à homogénéiser, sous une agitation, une masse de 0.04 g de la bentonite pontée au titane ou de l'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  avec une solution de paracétamol ( $V = 500 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 0.002 \text{ g L}^{-1}$ ).

Toutes les expériences sont réalisées avec des durées allant jusqu'à 3 heures de contact avec des prélèvements effectués toutes les 30 min.

La séparation solide/liquide de chaque prélèvement est effectuée grâce à une centrifugation à 2000 tours/min pendant 10 min.

## **PARTIE B : RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### **3.6. Résultats de Caractérisation**

#### **3.6.1. MEB (Microscopie électronique à balayage)**

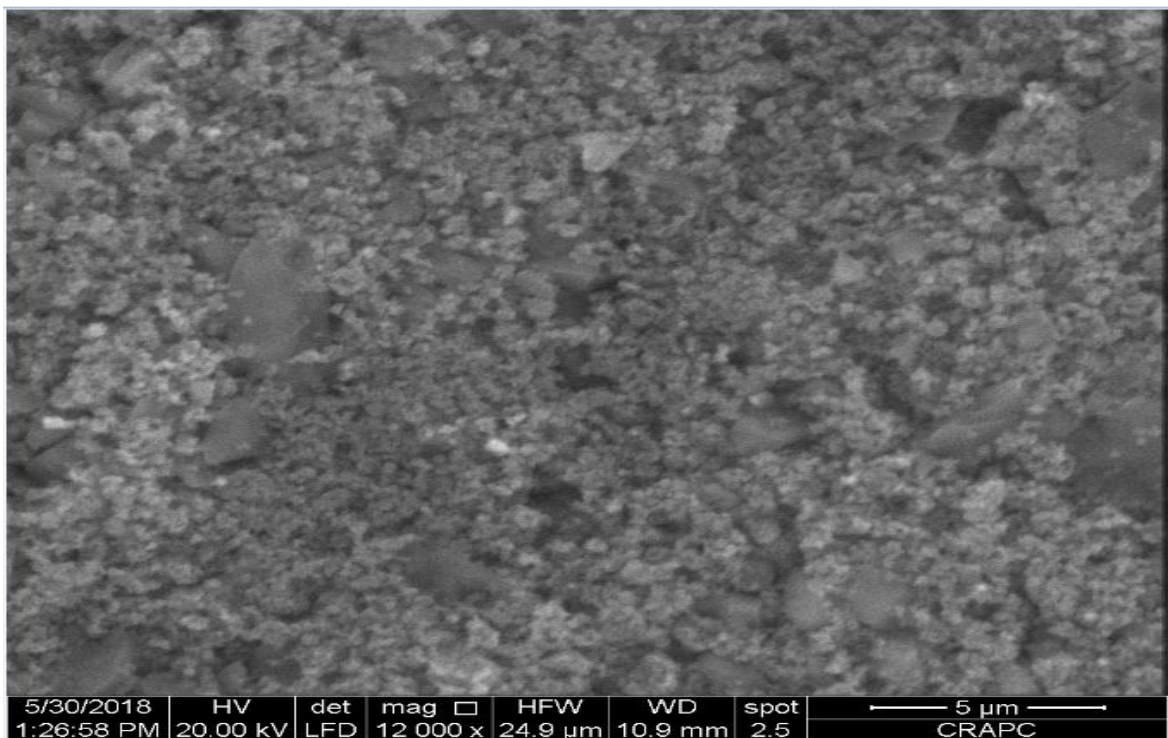
Pour effectuer les tests photocatalytiques on a utilisé deux types de photocatalyseur : le TiO<sub>2</sub> et la bentonite pontée au titane, en effet on a étudié la morphologie des deux matériaux à l'aide d'un Microscope Electronique à Balayage (MEB) qui donne l'image de :

(A) TiO<sub>2</sub> Degussa P25

(B) Bentonite pontée au titane (Mt- TiO<sub>2</sub>)

Nous pouvons remarquer que les particules des deux matrices utilisées semblent être uniformes.

(A) TiO<sub>2</sub> Degussa P25



(B) Bentonite pontée au titane.

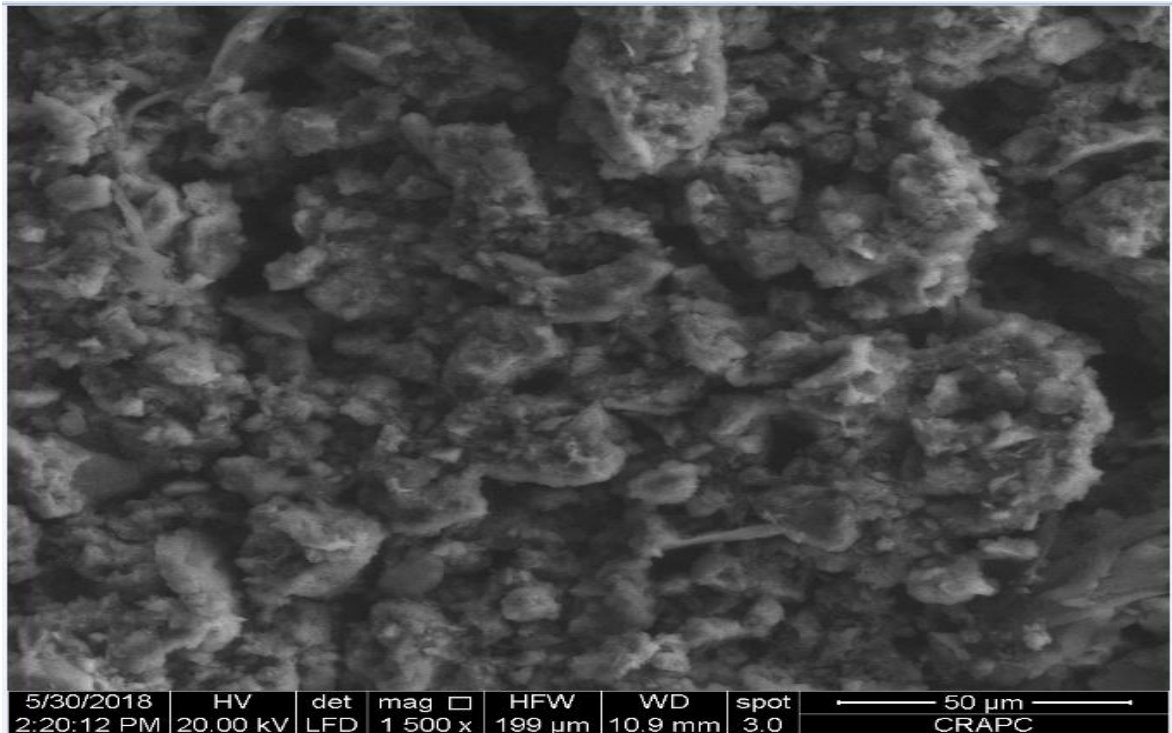


Figure 3.6 : Image MEB montrant la morphologie des photocatalyseurs utilisés du ((A) TiO<sub>2</sub> Degussa P25 ; (B) Bentonite pontée au titane).

### 3.6.2. IRTF (Infrarouge)

L'examen de spectre IRTF de l'argile pontée montre des bandes d'absorption pour les différentes liaisons :

- La bande située entre 467 et 582  $\text{cm}^{-1}$  sont attribuées respectivement aux vibrations de déformation des liaisons SiOAl et SiOMg.
- La vibration de valence de la liaison SiO<sub>2</sub>.
- La bande 1631 est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H<sub>2</sub>O adsorbées entre les feuilles d'argile.
- La déformation des molécules O-H de H<sub>2</sub>O et de bande 3410.
- La bande 3622 correspond à la vibration d'allongement des groupements OH de l'argile.
- 1011  $\text{cm}^{-1}$  attribuée à la vibration des liaisons tétraédriques de SiO<sub>4</sub> en coordinence avec quatre atomes de titane.
- La bande de vibration Ti-O-Si est à 1110  $\text{cm}^{-1}$ .

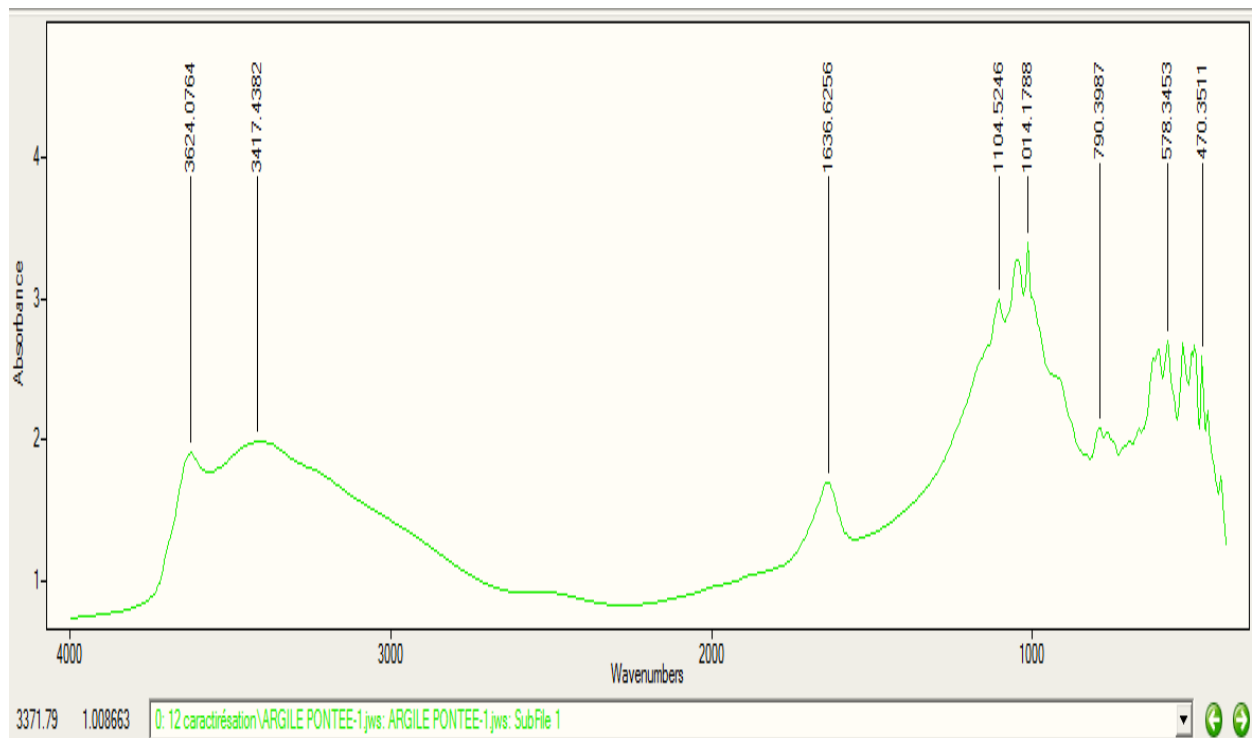


Figure 3.7 : Spectre IRTF de l'argile pontée.



### 3.7. Détermination du point de charge nulle $\text{pH}_{\text{pzc}}$

#### 3.7.1. $\text{pH}_{\text{pzc}}$ du $\text{TiO}_2$

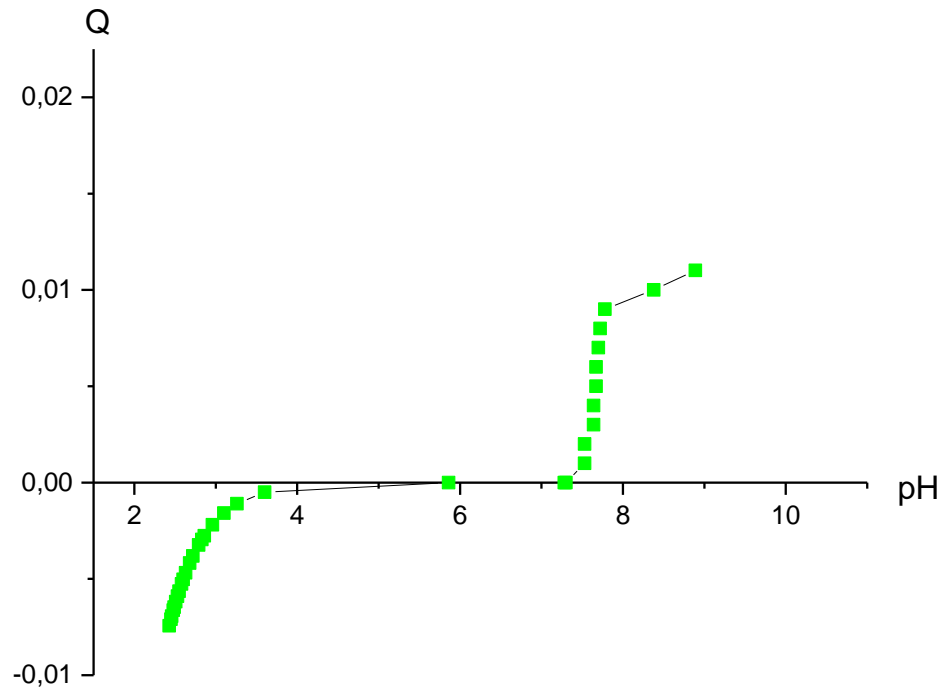


Figure 3.8 : Schéma représentant la variation de la charge des sites de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH.

La Figure 3.8 représente la variation de la charge des sites de  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH afin de déterminer le pH au point de charge nulle. En exploitant le graphe précédent, nous obtenons le  $\text{pH}_{\text{pzc}} (\text{TiO}_2) = 6.6$

- Pour un  $\text{pH} < 6.6$  les sites actifs du  $\text{TiO}_2$  sont de charge négative (-).
- Pour un  $\text{pH} > 6.6$  les sites actifs du  $\text{TiO}_2$  sont de charge positive (+).

### 3.7.2. $pH_{pzc}$ de l'argile pontée

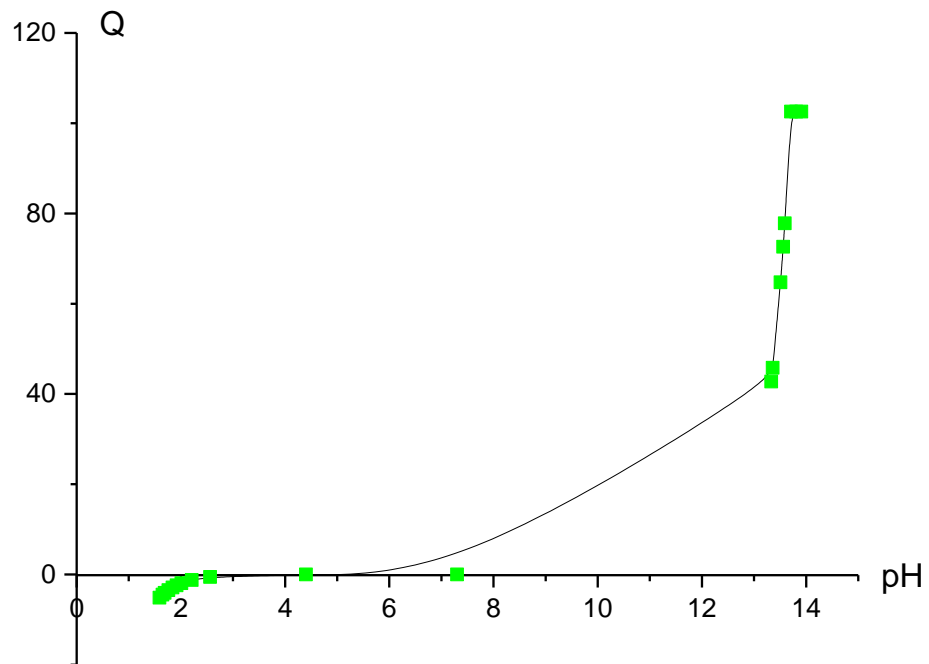


Figure 3.9 : Schéma représentatif des variations des charges des sites de Mt-TiO<sub>2</sub> en fonction de pH.

Le schéma illustré par la (figure 3.9) représente les variations des charges des sites actifs de l'argile pontée en fonction des variations du pH de la suspension.

D'après cette variation on constate que le  $pH_{pzc}$  du Mt-TiO<sub>2</sub> se situe à un  $pH=4.6$

Pour cela :

- pour un  $pH < 4.6$  les sites actifs du Mt-TiO<sub>2</sub> sont de charge négative (-).
- pour un  $pH > 4.6$  les sites actifs du Mt-TiO<sub>2</sub> sont de charge positive (+).

### **3.7.3. pKa du Paracétamol (PCT)**

Le pKa du Paracétamol est égal à 9,5.

$\text{pH} = \text{pKa} + \log(\text{sel/molécule})$ .

Plus la valeur de pKa plus le Ka est grand.

- Pour un  $\text{pH} > \text{pKa}_{\text{PCT}}$  le paracétamol dans la solution est présent majoritairement sous sa forme ionisé.
- Pour un  $\text{pH} < \text{pKa}_{\text{PCT}}$  le paracétamol dans la solution existe majoritairement sous forme moléculaire.

En se basant sur les valeurs de  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  du  $\text{TiO}_2$  et celles de Mt-Ti ainsi que la valeur du pKa du PCT, nous aboutissons aux conclusions suivantes :

- $0 < \text{pH} < 6.6 \rightarrow$  PCT sous forme anionique (-) avec charge de sites de  $\text{TiO}_2$  négative.
- $6.6 < \text{pH} < 9.5 \rightarrow$  PCT sous forme anionique et charge des sites de  $\text{TiO}_2$  positive.
- $9.5 < \text{pH} < 14 \rightarrow$  PCT sous forme moléculaire et charge des sites de  $\text{TiO}_2$  positive.
- $0 < \text{pH} < 4.6 \rightarrow$  PCT sous forme anionique (-) avec charge de sites de Mt-Ti négative.
- $4.6 < \text{pH} < 9.5 \rightarrow$  PCT sous forme anionique et charge des sites de Mt-Ti positive.
- $9.5 < \text{pH} < 14 \rightarrow$  PCT sous forme moléculaire et charge des sites de Mt-Ti positive.

### 3.8. Résultats d'application

Dans le but de mieux exploiter les résultats, nous nous proposons d'effectuer une étude comparative entre les efficacités des deux photocatalyseurs utilisés ( $\text{TiO}_2$  et Mt- $\text{TiO}_2$ )

Les résultats de l'évolution de l'absorbance en fonction du temps et à différents pH des suspensions (mélange  $\text{TiO}_2$  ou Mt- $\text{TiO}_2$  avec la solution de Paracétamol) sont donnés dans le Tableau 3.4 ci-dessous.

**Tableau 3.4 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu acide (Suspensions  $\text{TiO}_2$  et Mt- $\text{TiO}_2$  pH=3).**

T (h)	Suspension de $\text{TiO}_2$				Suspension de Mt- $\text{TiO}_2$					
	$\lambda$ (nm)		Abs		$\lambda$ (nm)			Abs		
0	243		0,244		242			0,266		
1	242		0,166		242			0,156		
2	243		0,197		243			0,15		
3	373	243	0,05	0,185	457	296	246	0,114	0,03	0,252
4	243		0,186		304	242		0,03	0,22	
5	243		0,183		247			0,209		
6	374	243	0,054	0,186	247			0,223		
7	243		0,19		247			0,233		
8	243		0,129							
9	244		0,13		247			0,144		
10	243		0,121		247			0,145		
11	328	243	0,014	0,129	245	210		0,147	0,321	
12	243		0,129		244	210		0,151	0,335	
13	242		0,139		245	210		0,155	0,375	
14	243		0,13		243	210		0,162	0,373	
15	241		0,131							
16	240		0,127							
17	242		0,129							
18	242		0,13							
19	243		0,13							
20	241		0,129							

**Tableau 3.5 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu neutre  
(Suspension TiO<sub>2</sub> pH = 6.6).**

T (h)	$\lambda$ (nm)	Abs
0	243	0,227
1	242	0,213
2	242	0,209
3	243	0,199
4	243	0,183
5	241	0,172
6	240	0,163
7	243	0,161
8	242	0,154
9	243	0,143
10	242	0,179
11	242	0,137
12	241	0,11
13	242	0,095
14	240	0,073
15	239	0,073
16	242	0,069
17	243	0,069

**Tableau 3.6 : Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu neutre  
(Suspension Mt-TiO<sub>2</sub> ; pH = 5,82).**

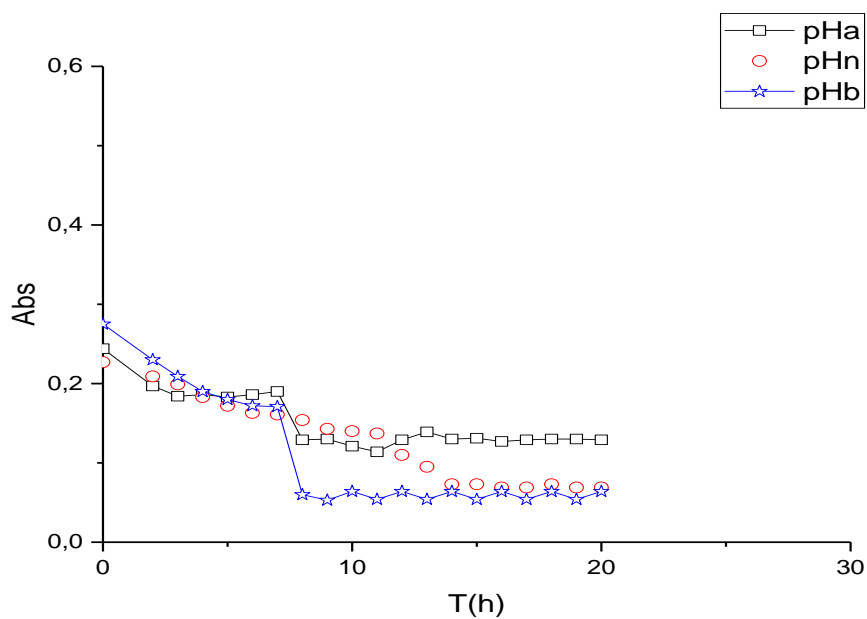
T (h)	$\lambda$ (nm)	Abs
0	247	0,264
1	241	0,144
2	242	0,133
3	242	0,13
4	242	0,125
5	277	0,12
6	279	0,01
7	278	0,01
8	278	0,011
9	277	0,012
10	276	0,011

**Tableau 3.7: Evolution de l'absorbance en fonction du temps en milieu basique**  
**(Suspensions TiO<sub>2</sub> et Mt-TiO<sub>2</sub> pH= 9,9).**

T (h)	TiO <sub>2</sub>			Mt-TiO <sub>2</sub>			Abs		
	$\lambda$ (nm)	Abs		$\lambda$ (nm)	Abs				
0	242		0,275	242			0,27		
1	244		0,139	243			0,168		
2	243		0,23	242			0,16		
3	242		0,209	241			0,22		
4	242		0,19	247			0,221		
5	242		0,18	247			0,246		
6	242		0,172	244			0,183		
7	242		0,171	245			0,184		
8	280		0,06	241	344	210	0,17	0,026	0,358
9	278		0,053	209			0,549		
10	368	285	0,058	0,064	209		0,569		
11	275		0,054		210	241	0,507	0,2	
12					243		0,201		
13					242		0,199		

Afin d'exploiter encore plus toutes ces données et résultats, des courbes représentant l'évolution de l'absorbance en fonction du temps sont tracées dans la Figure 3.10 suivantes :

(A)



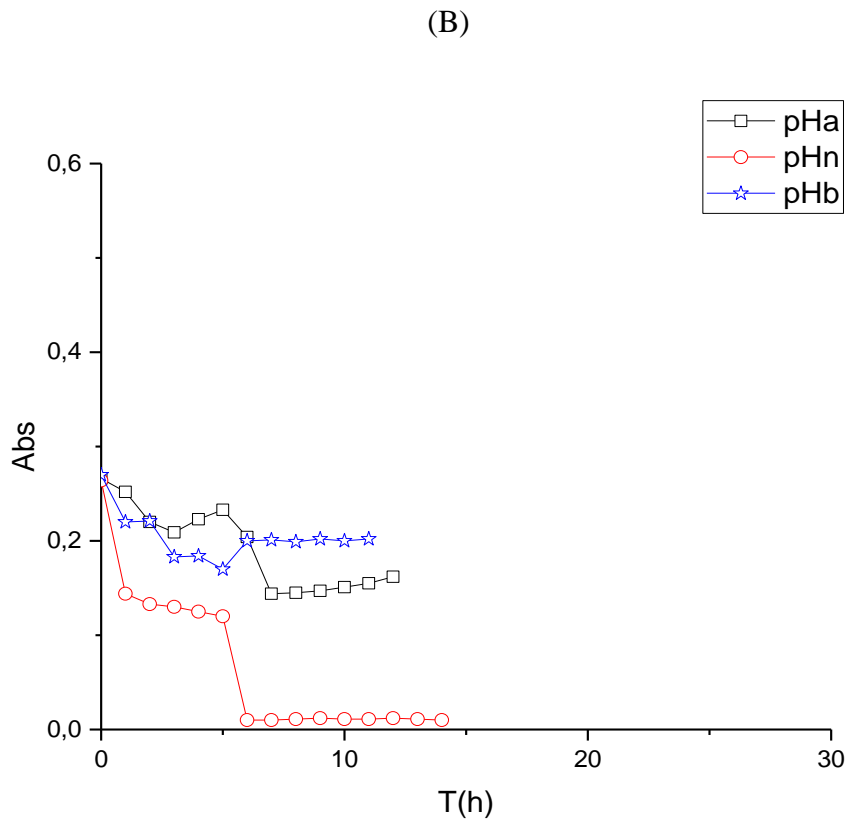


Figure 3.10 : Courbes montrant les évolutions des absorbances en fonction du temps à différents pH des milieux (A) :  $\text{TiO}_2$  ; (B) :  $\text{Mt-TiO}_2$ .

L'examen de ces courbes (Figure 3.10 A) montre clairement que le milieu basique s'avère le plus favorable à la grande atténuation de l'absorbance en fonction de temps pour la matrice  $\text{TiO}_2$  contrairement à la matrice  $\text{Mt-TiO}_2$  ( Figure 3.10 B) où c'est plutôt le milieu neutre qui semble le plus favorable.

Ces courbes permettent de proposer les deux séquences préférentielles suivantes :

- Pour  $\text{TiO}_2$  :  $\text{pHb} > \text{pHn} > \text{pHa}$
- Pour  $\text{Mt-TiO}_2$  :  $\text{pHn} > \text{pHa} > \text{pHb}$

De façon globale et générale, ces diminutions sont quantifiées et dressées dans le Tableau 3.8 ci-dessous. Les intervalles de temps correspondants sont choisis et dressés dans le Tableau 3.8 de la manière suivante:

**Tableau 3.8 : pourcentages de diminution de l'absorbance en fonction du temps obtenus par les deux photocatalyseurs utilisés.**

Intervalles de temps (h)	TiO <sub>2</sub>	Mt-TiO <sub>2</sub> :
[0 - 7]	62 %	-
[7 - 8]	88 %	-
[8 - 20]	1,7 %	-
[0 - 5]	-	45,45 %
[5 - 6]	-	99,62 %



## CONCLUSION GENERALE

Les procédés de dégradation des polluants organiques en suspension par photocatalyse hétérogène ont reçu ces dernières années beaucoup d'attention dans le cadre de la purification de l'eau en tant que procédé d'élimination de micropolluants organiques notamment les produits pharmaceutiques.

Dans notre travail, nous avons étudié la possibilité de combiner la photocatalyse à la photodégradation sur l'argile pontée au titane dans le but de transformer par dégradation les polluants organiques hydrosolubles présents dans les effluents d'industriels en sous produits moins toxiques.

Les études réalisées au cours de ce travail permettent de tirer les conclusions suivantes :

- La dégradation photocatalytique sur dioxyde de titane a permis de déterminer la concentration optimale du PCT.
- la photodégradation sur Mt-TiO<sub>2</sub> a permis de déterminer la quantité optimale de cette matrice solide.
- le couplage photodégradation (photocatalyse/adsorption) sur une argile pontée au titane semble plus efficace dans le traitement des eaux contaminées par les produits émergents de type pharmaceutiques.
- Il a été montré que la dégradation de la matière organique est effectuée grâce à l'action oxydante des radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup> produits dans le milieu à traiter mais uniquement dans le système UV.
- Les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

## **Annexe I**

Les phases liquides sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre UV- Visible (Type SHIMADZU UV-1700).



## **Annexe II**

### **Appareillage**

Le spectrophotomètre d'adsorption est en général constitué d' :

- une source lumineuse ;
- un système de sélection de la longueur optique ;
- une cuve ;
- un trajet optique ;
- un détecteur de lumière ;
- un système d'amplification et d'affichage de mesure
- un système de l'appareil.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre UV visible modèle SHIMADZU UV-1700. (SPECORD 210), mono faisceau à lecture digital avec une cellule en deux de 1cm de trajet optique.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-M. Pera-Titus, V. Garcia-Molina, M. A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas, Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review, *Appl. Catal. B Environ.*, 47; 2004: 219-256.
- [2]- G. Mezohegyi, F. Gonçalves, J. J. M. Órfão, A. Fabregat, A. Fortuny, J. Font, C. Bengoa, et F. Stuber, Tailored activated carbons as catalysts in biodecolourisation of textile azo dyes, *Appl. Catal. B Environ.*, 94; 2010: 179-185.
- [3]-C. Li, M. Numata, M. Takeuchi, S. Shinkai, A sensitive colorimetric and fluorescent probe based on a polythiophene derivative for the detection of ATP, *Angew. Chem.*, 117; 2005: 6529-6532.
- [4]-G. L. Northcott, K. C. Jones, Validation of procedures to quantify nonextractable polycyclic aromatic hydrocarbon residues in soil, *J. Environ. Qual.*, 32; 2003: 571-582).
- [5]-R. Golich, D. Bahnemann, Solar water treatment: Principles and reactors, intercalibration of radical sources and water quality parameters, *Water science et Technology*, 137–148, 1997.
- [6] -T.J. Mason, C. Pétrier, Advanced oxidation processes for water and wastewater treatment, in: S. Parson (Ed.), *Ultrasound Processes*, IWA Publishing, London, 2004.
- [7]-R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catal. Today.*, 53; 1999: 51-59).
- [8]-S. Chergui–Bouafia et R. Alloune, « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications », *Rev. Energ.Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, p. 163–170, 2007.
- [9]-M. Murillo Murillo, « Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue. Application à la réduction de la production de boue », Thèse de doctorat à l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2004.
- [10]-R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, et R. Marotta, « Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery », *Catal. Today*, vol. 53, no1, p. 51-59, oct. 1999.
- [11]-S. Malato, J. Blanco, A. Vidal, et C. Richter, « Photocatalysis with solar energy at a pilot plant scale: an overview », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 37, no1, p. 1–15, 2002.

[12]-F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, et J.-F. Blais, « Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires », *Rev. Sci. Eau*, vol. 22, n°4, p. 535, 2009.

[13]-Y. Sun et J. J. Pignatello, « Organic intermediates in the degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron(3+)/hydrogen peroxide and iron(3+)/hydrogen peroxide/UV », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, n°7, p. 1139-1142, juill. 1993.

[14]-J. J. Pignatello et Y. Sun, « Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction », *WaterRes.*, vol. 29, no8, p. 1837-1844, août 1995.

[15]-J.-M. Herrmann, « Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants », *Catal. Today*, vol. 53, n°1, p. 115-129, oct. 1999.

[16] -C.J Brinker et G.W. Scherer : *Sol-Gel Science*. Academic Press, Boston, 1990.

[17]-P.G.J. van Dongen et M.H. Ernst : *Phys. Rev. Lett.*, 54:1396, 1985 \_ 3 M.L. Broide R. J. Cohen : *J. Phys. Rev. Lett.*, 64:2026, 1989.

[18]-M.Y. Lin, R. Klein, H.M. Lindsay, D.A. Weitz, R.C. Ball et P.J. Meakin : *Colloid Interface Sci.*, 137:263, 1990.

[19]-L. Brohan, H. Sutrisno, Y. Piffard, E. Puzenat et H. Terrisse. A. Rouet . : Titaniumoxide-based sol-gel polymer. Patent Application, 07 2005. US 2005/0163702 A1.

[20]-L. Brohan, H. Sustrino, Y. Piffard, M.T. Caldes-Rouillon, O. Joubert, E. Puzenat et A. Rouet : Titaniumoxide-based sol-gel polymer. CNRS Patent, 01 2003.n°03 734 737.4.

[21]-Renate.Rossmannith, Clemens.K.Weiss, Jasmin.Gesrick, Nicola.Husing, Ute.Hormann, Ute.Kaiser, and Katharina .Landfester.PorousAnatase Nanoparticles With High Spécific Surface area Prepared by Miniemulsion Technique. *Chem.Mater*, 2008,20, 5768-5780.

[22]-(7:13,1/3/2018)

[http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem\\_projet/titanium\\_dioxide/working\\_td.html#\\_1\\_1](http://www.cchst.ca/oshanswers/chemicals/chem_projet/titanium_dioxide/working_td.html#_1_1).

[23]- (10:13,1/3/2018)

<http://prm.univlemans.fr/prm1/siteuniversité/descriptionformation/chimie/lead/demo/lead-demo/lead/V3/pdf/V3C10-02.pdf>.

[24]-Thomas CHARDIN, Vincent COISSARD, Pierre-Édouard GILLE, Adrien MEKKI-BERRADA. Étude de surfaces autonettoyantes par photocatalyse, *Projet scientifique*.

[25]- (10:56,1/3/2018) <http://fr.wikipedia.org/wiki/Rutile>.

[26]-Wang.R, Hashimoto.K, Fujishima.A, Chikuni .M, Kojima .E, Kitamura .A, Shimohigoshi.M, Watanabe.T *Adv.Mater*, 1998,10, 135.

- [27]-Haya Sihem (2009), «Élaboration d'un nanomatériau mésoporeux de type NANORODS à base de dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>), et sa mise en œuvre dans un procédé d'élimination photocatalytique des polluants organiques (PCP, MO, CV).» Thèse de magister de l'université Badji Mokhtar Annaba.
- [28]-Base de donnée .PDF (poudre diffraction file) de l'ICDD (International Center for Diffraction Data) fiche 00-021-1272.
- [29]- (12:13,1/3/2018) <http://www.saint-hilaire.ca/fr/brook.htm.l>.
- [30]-A.Rouet, E. Puzenat, M.Richard, H.Sutrisno and L. Broham. Sol-gel d'oxyde de titane photosensible pour le stockage de l'énergie solaire.
- [31]-J. C. Simon, B. Dauby, S. Nonet, Gramme – Liège, Cebedeau – Liège. Évaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants).
- [32]-Revue «La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence.», n ° 60-Mai 2005.
- [33]-Carraway, E.R., Hoffman, A.J. and Hoffman, M.R., 1994. Photocatalytic oxidation of organic acids on quantum-sized semiconductor colloids. Environ. Sci. Technol. 28, pp. 786–793
- [34]-Tanaka, K.; Hisanaga, T.; Rivera, A. P. In Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air; Al-Ekabi, H., Ollis, D.F., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 1993; pp 169-178.
- [35]-J.-M. Herrmann, Catalysis Today1999, 53, 115.
- [36]-F. BOSCH, «Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques mésostructurées à base de TiO<sub>2</sub> anatase», Thèse de doctorat Université Montpellier 2, IEM, (2004).
- [37]- Modestov, A. D.; Lev, O. Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry 1998, 112, 261.
- [38]-N.Serpone, E.Pelizzetti (Eds.),Photocatalysis.Fundamentals and Application ,Wiley.New York,1989.
- [39]-Bouktah H.(2008). «Etude comparative d'adsorption du plomb sur différents adsorbant » mémoire de magister en chimie de l'université deSkikda-Algérie.
- [40]-Ferhat M (2012) « Co-adsorption des métaux lourds sur la bentonite modifiée en présence des flocculants minéral et biologique» mémoire de magister en Chimie de l'université de Mouloud Mammeri Tizi-Ouzou-Algérie.
- [41]-Kadouche S.(2013).«Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux» Thèse de doctorat de l'université deMouloud Mammeri Tizi-Ouzou -Algérie.

- [42]-Khaldoun N.(2011).« Effet de la rotation des contaminantes sur le comportement des sols argileux »Ecole nationale des pont etchaussées.
- [43]-Belaib F.(2006).« Etude expérimentale de l'effet de la l'enrobage desupports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption » Thèse de doctorat de l'université de Constantine-Algérie.
- [44]-Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [45]-Abdellaoui C.(2007). « Edudes des phénomènes d'adsorption et de diffusion des métaux lourds dans les sols argileux- application aux sites de charges » mémoire de magister en génie civil de l'université deTlemcen-Algérie.
- [46]-Kribi S.(2005).« Décomposition des matières organiques et stabilisation des métaux lourds dans les sédiments de dragage » Thèse de doctorat de l'institut national des sciences appliques de Lyon-France.
- [47]-AissaMamoune S.M. (2009).« Caractérisation et modélisation des argiles de la région de Tlemcen en utilisant les réseaux de neurones » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [48]- Benguella B.(2009).« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [49]-Caillère S., Hénin S and Rautureau M. (1982). Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II. Edition Masson.
- [50]-Pédro G. (1994). Les minéraux argileux, Constituants et propriétés du sol. Edition Masson.
- [51]- Bouras O. (1992), «Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonites algériennes, thèse de magister, Institut de Chimie Industrielle, Université de Blida (Algérie).