

UNIVERSITE SAAD DAHLAB –BLIDA

**FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

THESE de DOCTORAT

en Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des Procédés

Présenté par : **DAMARDJI BOUALEM**

MISE EN ŒUVRE DE PROCEDE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN PHASE HETEROGENE DANS L'ELIMINATION DE COLORANTS ORGANIQUES

Devant le Jury Composé de :

| | | |
|-----------------------|---------------------------|---------------|
| Pr NACEUR Med Wahib | USD Blida | Président |
| Pr AHMED ZAID Toudert | ENP El-Harrach | Examineur |
| Dr BRADA Moussa | CU El-Khemis | Examineur |
| Pr AOUABED ALI | USD Blida | Examineur |
| Pr Hussein KHALAF | USD Blida | Rapporteur |
| Dr Bernard DAVID | LCME-Université de Savoie | Co-Rapporteur |

Blida, juin 2011

ملخص

يهدف هذا العمل غالى اختبار فاعلية نوعيين من تقنيات الأكسدة المتقدمة (الحفز الضوئي والأمواج فوق الصوتية) في معالجة المياه العادمة الناتجة من مصانع النسيج والمحتوية على الأصبغة كالصولوفينيل. وقد تم تحضير نوع جديد من المحفزات باستخدام الغضاريات وأكسيد التيتانيوم. هذه المحفزات التي تتميز بسطح نوعي يصل الى 151م²/غ وبقابلية كبيرة على الامتزاز. كما بين التحليل بأشعة اكس تكون طور من الاناتاس. أجريت التجارب المخبرية في نوعين من المفاعلات أحدهما مشابه للأشعة الشمسية ودلت النتائج على الفاعلية الجيدة لهذا النوع. ويمكن اقتراح نوعين من الميكانيزمات لتحلل اولهما حوالي 80 بالمئة ناتج عن الامتصاص الضوئي لأوكسيد التيتان والثاني 20 بالمئة ناتج عن امتصاص الملون نفسه. من جهة أخرى ولدى استعمال المعالجة بالموجات الصوتية ثبت أن تلك ذات الذبذبات المنخفضة (20 كيلوهرتز) هي أكثر فاعلية من تلك ذات الذبذبات المرتفعة (500 كيلوهرتز) برغم أن عدد الجذور الهيدروكسيلية المتكونة في الحالة الثانية أكثر ارتفاعا. ومن الممكن تفسير هذه الظاهرة باحتواء جزيئات الملون داخل الفقاعات المتكونة مما يحميها من التفكك. لكن وللأسف فإن الاستعمال المزدوج لهاتين التقنيتين لم يؤدي إلى تحسين فاعلية التفكك وهذا ربما يعود الى الشكل الهندسي للمفاعل بحد ذاته.

Résumé

Afin de traiter les eaux de rejet des industries textiles, et en particulier le colorant rouge solophényl, nous avons utilisé deux procédés d'oxydation avancés : la photocatalyse et les ultrasons.

Un nouveau photocatalyseur à base de bentonite algérienne et d'oxyde de titane a été mis au point par procédé sol-gel et calcination au micro onde. Avec une surface spécifique de $151 \text{ m}^2/\text{g}$, ce matériau a présenté une grande aptitude d'adsorption. l'analyse aux rayons X a montré la présence d'oxyde de titane anatase sous la forme amorphe. Les essais photocatalytiques ont été faits dans deux réacteurs, le réacteur simulant les rayonnements solaire (sun-test) a donné des résultats très concluants. La dégradation du colorant s'est faite selon deux mécanismes, 80% par photoexcitation directe de l'oxyde de titane et 20% par photosensibilisation du colorant.

Les ultrasons basses fréquences (20 KHz) ont présenté une plus grande aptitude à dégrader le colorant que ceux à hautes fréquences (500 KHz) bien que le nombre de radicaux générés dans ce dernier soit plus important. Nous mettons ce résultat sur le fait que la molécule de colorant est hydrophile et donc les réactions de pyrolyse à l'intérieur des bulles de cavitations non pas lieu.

Dans nos conditions de travail, la synergie entre les deux procédés n'a pas été mise en évidence. Le choix de la géométrie du réacteur est important afin de pouvoir bénéficier de tous les paramètres apportés par chaque procédé.

Abstract :

The aim of this work was to study the efficiency of two advanced oxidation process (photocatalysis ultrasound) for treatment of textile industrial effluents charged with solophnyle dyes taken as pollutant model.

A new type of photocatalyst was prepared based on bentonite clay and titanium oxide which have been calcined by microwave. The obtained solide were characterized by a specific surface area of 151 m²/g and high adsorption affinity. The XRD analysis showed the presence of anatase. Photocatalytic tests performed in two photoreactor, one simulating solar radiations (sun test) showed that the degradation was very efficient. Two mechanisms were suggested one by titanium oxide photo excitation and the second by dyes sensitization.

The ultrasound low frequencies (20 kHz) were more efficient than those of high frequencies (500 kHz) in spite of the higher number of hydroxyl radicals produced in the second case. This can be explained by hydrophilic character of solophenyl which were included inside of the cavitation bubble preventing its pyrolysis.

Tests on the synergy of these two techniques was not efficient in our operating condition because the geometric form of our reactor was not appropriate.

REMERCIEMENTS

Je remercie mon directeur de recherche, le professeur Khalaf Hussein ainsi que mon co-superviseur Dr Bernard David de m'avoir accueilli dans leurs laboratoires respectifs de Génie Chimique – Université de Blida et LCME université de Savoie. Les conseils prodigués et les discussions que nous avons eus ensemble m'ont grandement aidé.

J'exprime ma gratitude à Mr Naceur Mohamed Wahib, professeur à l'université de Blida pour avoir assuré la présidence de mon jury de thèse

Mes plus sincères remerciements vont également à Monsieur Ahmed Zaid Toudert, professeur à l'école nationale polytechnique d'Alger, à Monsieur Aouabed Ali, professeur à l'université de Blida, et à Monsieur Brada Moussa, Maître de conférence au centre universitaire de Khemis Miliana, pour avoir accepté de juger ce travail.

mes remerciements s'adressent également à mes collègues enseignants et techniques du département de Chimie industrielle qui m'ont soutenu dans ce projet ainsi que pour l'ambiance amicale qui règne.

je n'oublierai également pas le personnel du laboratoire de chimie moléculaire et environnement qui durant tout mon séjour était aimable et attentionné.

enfin mes remerciements à ma petite famille qui a été très patiente tout au long de ce projet et en particulier durant mon absence.

TABLES DES MATIERES

| | |
|--|----|
| INTRODUCTION..... | 10 |
| Problématique..... | 10 |
| CHAPITRE -1 -.ETAT DE L'ART..... | 11 |
| 1-1- Revue bibliographique..... | 11 |
| 1-2- Introduction générale..... | 14 |
| 1-3- Techniques de dépollution des eaux..... | 15 |
| 1-3-1- Méthodes destructives..... | 15 |
| 1-3-1-1- Adsorption sur charbon actif..... | 15 |
| 1-3-1-2-Stripping..... | 16 |
| 1-3-2- Méthodes destructives..... | 16 |
| 1-3-2-1- Epuration biologique..... | 16 |
| 1-3-2-2- Chloration..... | 17 |
| 1-3-2-3- Oxydation par l'ozone..... | 17 |
| 1-4- Les colorants..... | 18 |
| 1-4-1- Définition..... | 19 |
| 1-4-2- Classification des colorants..... | 20 |
| 1-4-3- Pollution engendrée par les colorants | 20 |
| 1-4-4- Les colorants azoïques..... | 22 |
| 1-4-5- Toxicité des colorants azoïques..... | 22 |
| 1-4-6- Présentation du colorant modèle : rouge solophényl..... | 22 |
| | |
| CHAPITRE 2- TECHNOLOGIES UTILISEES..... | 25 |
| | |
| 2-1- Les procédés d'oxydation avancées..... | 25 |
| 2-1-1- Généralité..... | 25 |
| 2-2- La photocatalyse..... | 26 |
| 2-2-1- Introduction..... | 26 |
| 2-2-2- Les photo-transformations..... | 28 |
| 2-2-3- Les réactions photochimiques directes | 28 |

| | |
|--|--------|
| 2-2-4- Les réactions photochimiques indirectes..... | 29 |
| 2-2-5- Les procédés de fabrication des nanomatériaux..... | 30 |
| 2-2-5-1--Elaboration par voie physique..... | 31 |
| 2-2-5-2- Elaboration par voie chimique..... | 31 |
| 2-2-5-2-1- Les réactions en phase vapeur..... | 31 |
| 2-2-5-2-2-Les réactions en milieu liquide..... | 32 |
| 2-2-6- Les techniques sol-gel..... | 32 |
| 2-2-7- Le dioxyde de titane..... | 33 |
| 2-3- Ultrason et sonochimie..... | 35 |
| 2-3-1- Les ultrasons..... | 35 |
| 2-3-2-Aspect théorique..... | 36 |
| 2-3-3- Les ultrasons et leurs applications..... | 37 |
| 2-3-4- La cavitation acoustique | 38 |
| 2-3-5-Les paramètres qui influencent les réactions sonochimique..... | 39 |
| 2-3-6- L'intensité acoustique..... | 39 |
| 2-3-7- Caractérisation des systèmes générateurs d'ultrasons..... | 39 |
| 2-3-7-1- La puissance ultrasonore..... | 40 |
| 2-3-7-2- La sonochimie..... | 41 |
| 2-3-7-3- Protocole expérimental de la mesure calorimétrique..... | 41 |
| 2-4- Ultrasons appliqués à la dépollution de l'eau..... | 42 |
| 2-5- Dépollution des eaux par couplage photocatalyse-ultrason..... | 43 |
| CHAPITRE 3- PARTIE EXPERIMENTALE..... | 44 |
| 3-1- Préparation du photocatalyseur..... | 44 |
| 3-1-1- Purification de la bentonite..... | 44 |
| 3-1-2- Préparation de l'oxyde de titane..... | 45 |
| 3-2- Techniques expérimentales de caractérisation..... | 48 |
| 3-2-1- Caractérisation par microscopie électronique à balayage | 48 |
| 3-2-2- Diffraction des rayons X..... | 49 |
| 3-2-3- Analyse granulométrique..... | 49 |

| | |
|--|----|
| 3-2-4- Analyse thermogravimétrique (ATG) | 50 |
| 3-3- Caractérisation..... | 50 |
| 3-3-1- Etude granulométrique..... | 50 |
| 3-3-2- Caractérisation par microscope électronique à balayage..... | 52 |
| 3-3-3- Résultats analyse thermogravimétrique..... | 54 |
| 3-3-4- Diffraction des rayons X..... | 55 |
| 3-3-4-1- Bentonite sodique..... | 55 |
| 3-3-4-2- Photocatalyseur Bent-TiO ₂ | 56 |
| 3-3-5- Détermination du point de charge nulle (pH _{PZC}) du photocatalyseur..... | 57 |
| 3-4-Adsorption du colorant sur le support Bent-TiO ₂ | 57 |
| 3-5- Essai photocatalytique..... | 61 |
| 3-5-1- Réacteur à lampe de mercure haute pression HQL 250 W..... | 61 |
| 3-5-2- Réacteur simulateur du rayonnement solaire (Sun-test)..... | 62 |
| 3-5-2-1- Caractérisation chimique..... | 63 |
| 3-5-2-1-1- dosage du peroxyde d'hydrogène..... | 63 |
| 3-5-2-1-2- dosage de KI..... | 64 |
| 3-5-3- Etude de la dégradation du colorant sous les rayonnements UV-visible..... | 64 |
| 3-5-3-1- Résultat d'essai de photolyse..... | 64 |
| 3-5-3-2- Essai d'adsorption..... | 65 |
| 3-5-4- Dégradation photocatalytique. dans le réacteur à lampe à mercure haute pression HQL 250 W..... | 66 |
| 3-5-4-1- Influence de l'oxygène | 67 |
| 3-5-4-2- Influence du pH sur le processus de photodégradation.... | 69 |
| 3-5-4-3- Influence de la concentration initiale du catalyseur..... | 72 |
| 3-5-4-4- Influence du type de calcination du catalyseur..... | 73 |
| 3-5-4-5- Photodégradation du colorant en présence du dioxyde de titane P25 Dégussa..... | 74 |

| | |
|---|-----------|
| 3-5-5- Réacteur sun-test..... | 77 |
| 3-5-5-1- Détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène..... | 77 |
| 3-5-5-2- Dégradation du rouge solophényl 3BL au sun-test..... | 79 |
| 3-5-5-3- Mécanisme de dégradation..... | 80 |
| 3-5-5-3-1- Mécanisme de dégradation photocatalytique sous la lumière UV..... | 81 |
| 3-5-5-3-2- Oxydation photosensibilisée sous la lumière visible.. | 83 |
| 3-5-6- Réutilisation du photocatalyseur..... | 85 |
| 3-7- Dégradation du colorant rouge solophényl sous ultrason..... | 86 |
| 3-7-1- Les réacteurs à ultrason..... | 87 |
| 3-7-1-1- Le système opérant à basse fréquence..... | 87 |
| 3-7-1-2- Le système opérant à haute fréquence..... | 88 |
| 3-7-2- Mesure de la puissance ultrasonore par la méthode calorimétrique..... | 89 |
| 3-7-2-1- Mode opératoire..... | 89 |
| 3-7-2-2- Mesure de la puissance calorimétrique du réacteur..... | 90 |
| 3-7-2-3- Détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène..... | 92 |
| 3-7-2-4- Détermination de la concentration en I_3^- | 92 |
| 3-7-3- Dégradation du colorant sous ultrason..... | 93 |
| 3-8- Dégradation mixte photocatalyse-ultrason | 95 |
| 3-8-1- dosage du peroxyde d'hydrogène..... | 95 |
| 3-8-2- Dosage au KI..... | 97 |
| 3-8-3- Dégradation mixte sous Sun-Test et ultrason 20 KHz | 98 |
| 3-8-4- Dégradation du colorant en présence de TiO ₂ P25 Dégussa..... | 102 |
| 3-8-5- Dégradation sous Sun-Test et ultrason 500 KHz..... | 103 |
| CHAPITRE 4 CONCLUSION..... | 106 |
| REFEENCES BIBLIOGRAPHIQUES | 109 |

LISTES DES ABREVIATIONS

bc ; bande de conduction

bv : bande de valence

c : célérité de la lumière ($m.s^{-1}$)

f : fréquence de propagation de la lumière (s^{-1})

h : constante de Planck

h_{BC} : niveau énergétique de la bande de conduction

h_{BV} : niveau énergétique de la bande de valence

m : masse du solvant utilisé (Kg)

s : largeur de la raie due aux défauts de l'optique instrumentale

t : temps (s)

AOP : procédé d'oxydation avancé

Bent-TiO₂/MO : Bentonite pontée au titane et calcinée au micro-onde

Bent-TiO₂/four : Bentonite pontée au titane et calcinée au four à moufle

C_P : capacité calorifique ($J.Kg^{-1}.K^{-1}$)

H : largeur à mi-hauteur de la raie considérée

K_{app} : constante apparente de pseudo premier ordre de dégradation du colorant (s^{-1})

K_{ph} : constante de dégradation du colorant sous photocatalyse (s^{-1})

K_{US} : constante de photodégradation du colorant sous ultrason (s^{-1})

$P_{calorimétrique}$: puissance calorimétrique (W)

RS3BL : colorant rouge solophényl 3BL

T : température (K)

ν : fréquence de la lumière incidente (s^{-1})

λ : longueur d'onde de propagation de la lumière (m)

θ_{max} : taux de recouvrement par adsorption du colorant sur le photocatalyseur

INTRODUCTION

PROBLEMATIQUE

Comme dans tous les pays du sud, l'eau est un enjeu majeur. Les ressources en eau, leur disponibilité et leur gestion, la pollution et l'assainissement doivent être des questions qui se posent en permanence.

Les ressources en eau en Algérie, dont la partie mobilisable ne dépasse pas 30%, sont évaluées à 13900 million de m³, dont 12400 million de m³ constituent l'eau de surface et 6900 million de m³ souterraines. Selon les normes internationales, avec 665 m³/an/habitant, l'Algérie est un pays qui souffre de la rareté de l'eau. L'irrigation est le principal secteur consommateur d'eau (60 %), suivi par le secteur des municipalités (25 %) puis industriel (15 %).

Dans le domaine industriel, l'industrie textile occupe une place de choix après l'industrie lourde (pétrochimie, mécanique). Les unités textiles sont implantées sur tout le territoire (M'sila, Tlemcen, Draa Ben Khedda, Bab Ezzouar, Laghouat et Boufarik). Leur rejet est caractérisé par une couleur intense, une grande quantité de surfactants, un pH élevé et la présence de certains métaux lourds tel que Cu, Cr et Ni. Notons que 30 % de la quantité de colorant utilisé est rejetée dans les eaux usées

Vu la complexité des eaux de rejets, leur faible biodégradabilité, l'introduction de nouvelles techniques de dépollution des eaux s'avère obligatoire. Les regards se dirigent actuellement vers les procédés d'oxydation avancés qui laissent prévoir une avancée considérable dans ce domaine.

CHAPITRE 1

ETAT DE L'ART

1-1- Revue bibliographique

Beaucoup de colorants sont omniprésents dans l'environnement, puisque on estime que 20% de la production mondiale de colorant est déchargée dans l'environnement [1] [2]. Les colorants sont difficilement biodégradables en raison de la très grande complexité des structures chimiques et de la présence des fonctions aromatiques [3]. Le traitement anaérobie des colorants azoïques est difficile [4]. Les traitements conventionnels (adsorption sur le charbon actif, l'ultrafiltration, l'osmose inverse et la coagulation) consistent souvent en une nouvelle pollution caractérisée par transfert du polluant d'une phase aqueuse vers un nouveau milieu. En outre, la régénération globale de matériaux est très chère. L'ozonation et le traitement par chloration peuvent également être employés pour la destruction des colorants, mais le premier est encore cher et le second ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent [5]. Une manière prometteuse de réaliser l'élimination efficace de colorant des effluents, est d'employer le dioxyde de titane comme photocatalyseur.

Beaucoup de rapports dans la dégradation photocatalytique des composés organiques ont été observés dans de nombreux travaux, et démontrent que le dioxyde de titane (TiO_2) est un matériau de grande importance [6] [7]. La grande surface spécifique et la dimension petite des particules ont augmenté l'efficacité de photocatalyseur [8].

Le développement technologique de TiO_2 est encore exigé parce qu'il est très difficile de récupérer la poudre de TiO_2 utilisée comme dispersion aqueuse. Le TiO_2 ponté sur différents minerais ou appliqué en couches minces, a donc semblé être une manière prometteuse d'agrandir des champs d'application et de surmonter des problèmes de récupération de TiO_2 après traitement [9]. Cependant, avec ces matériaux pontés, le photoactivité n'est pas comme celle observée avec la dispersion de la poudre TiO_2 , principalement en raison de la

saturation des emplacements actifs sur les particules TiO₂. Des matériaux Mésoporeux basés sur des oxydes de minerais, de zéolites, de silice ou de charbons actifs et l'incorporation de métal dans l'argile ont été également synthétisés [10-14]. La photoactivité de telles structures a été démontré en étudiant la photodégradation des colorants tels que le noir acide 1, l'orange II, l'orange méthylique, le bleu de méthylène, et les composés organiques dangereux tels que les inhibiteurs endocriens [1] [5] [9] [14] [15] [16] [17]. L'avantage principal de tels nouveaux matériaux se situe dans leur récupération facile des effluents traités [18].

Beaucoup de travaux liés aux mécanismes fondamentaux des processus de dégradation photocatalytique ont été édités [1][6] [7] [19] [20] [21]. L'étape primaire d'illumination est l'étape principale, elle correspond à l'adsorption du substrat organique sur le support pendant l'étape d'équilibre, suivie d'un transfert électronique d' e_{CB}^- de la bande de conduction de TiO₂ vers le substrat, et/ou, du substrat au h_{VB}^+ de trous de la bande de valence de TiO₂. Après génération par irradiation et en l'absence de substrat, les électrons sont rapidement emprisonnés (< 200 ns) sur la surface de la particule du semi-conducteur (Bahnmann, 1999). Le perfectionnement de la capacité d'adsorption des substrats organiques sur des supports de solide a semblé être l'avantage principal menant à augmenter les rendements de photodégradation.

Beaucoup de composés toxiques sont dégradés de manière efficace par le biais de la photocatalyse hétérogène. Un grand nombre de travaux ont été publiés sur les mécanismes fondamentaux du processus de dégradation photocatalytique [22] [23] [24]. Dans un deuxième temps, un transfert électronique du substrat vers TiO₂ (oxydation par h_{VB}^+) et / ou inversement par la BCE de TiO₂ vers le substrat (réduction) se produit. Il a été démontré que la formation par oxydation des espèces telles que les HO[°], HO₂[°] et O₂[°] joue un rôle majeur dans le processus de minéralisation. L'amélioration de l'adsorption apparaît alors comme un processus stratégique en vue d'accroître les rendements de dégradation des polluants. C'est pourquoi de nombreux matériaux poreux ont été synthétisés: TiO₂ et argile, zéolite, silice ou charbons actifs pour la photodégradation des colorants tels que l'orange II, G orange, bleu de méthylène,

les composés organiques méthyl éthyl cétone ou les perturbateurs endocriniens [25] [26]. Le principal avantage est la possibilité de filtrer facilement les effluents et de récupérer le TiO₂ [27] [28]. Néanmoins, la combinaison de l'adsorption et la photoréactivité doit être réalisé afin d'obtenir un bon matériau.

Un grand nombre de colorants sont omniprésents dans l'environnement, en particulier en Afrique, où l'industrie textile est développée alors que les traitements des eaux usées ne sont pas encore bien développés. Les traitements sont souvent utilisés, mais le résultat est un transfert de pollution vers un nouveau média: l'adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, osmose inverse et la coagulation, l'échange ionique [29] [30]. En outre, la régénération des différents matériaux utilisés est très coûteux [31]. L'industrie du textile génère des effluents aqueux qui la plupart du temps sont directement rejetés dans les cours d'eau à proximité du site industriel. Environ 20% de la production mondiale est estimée rejetée dans l'environnement [1]. En outre les colorants ne sont pas facilement biodégradables en raison de l'augmentation de la complexité de la structure chimique et la présence de cycles aromatiques [32] [33]. Le traitement par ozonation ou par chloration sont utilisés pour la destruction de colorants, mais sont encore chers pour le premier et ne réduit pas la quantité de carbone dans les effluents [34]. En outre, les composés chlorés toxiques doivent être formés au cours du traitement par chloration.

Vue la concentration élevée et la faible biodégradabilité des colorants, les traitements conventionnels (floculation, adsorption, traitement biologique) restent inefficaces.

1-2- Introduction générale

La dégradation de la qualité de l'eau est souvent due à la présence de micro polluants réfractaires, notamment les colorants synthétiques, les pesticides et les chlorophénols.

Jusqu'à présent les méthodes les plus utilisées pour l'élimination de ce type de polluants organiques sont basées sur l'adsorption ou l'oxydation chimique, cependant chacun de ces deux procédés présente des inconvénients majeurs à savoir :

- l'adsorption n'est pas un processus destructif.
- L'oxydation chimique n'est économiquement favorable que pour des concentrations importantes de polluants.

En revanche la photocatalyse hétérogène est un processus qui ne nécessite pas l'ajout de produit chimique, convient pour des concentrations faibles de polluants puisque le photocatalyseur est un adsorbant et peut conduire à la minéralisation totale des composés organiques. Cette technique attire l'attention donc, de beaucoup de groupes de recherche à travers le monde durant les deux dernières décennies.

La recherche en photocatalyse appliquée à l'environnement aquatique vise entre autre à l'amélioration de l'activité photocatalytique par la réduction de la taille des particules des semi-conducteurs (nanoparticules) et à diminuer le coût du processus par élimination de l'étape de microfiltration en immobilisant les semi-conducteurs sur un support.

Le progrès récent des recherches sur les argiles pontées laisse entrevoir l'intérêt de leur application en tant que photocatalyseur, car elles font l'assemblage des propriétés physico-chimique (minéral composé essentiellement de montmorillonite) comme la capacité d'adsorption, la grande surface spécifique, la facilité de floculation et l'activité photocatalytique des nanoparticules de semi-conducteurs intercalés entre les feuillets de l'argile.

Dans ce cadre notre projet porte sur l'amélioration de l'activité photocatalytique de la bentonite pontée par des polycations à base de titane en variant les paramètres mis en jeu lors de la préparation du photocatalyseur

1-3- Techniques de dépollutions des eaux

Les techniques de traitement des eaux, actuellement employées, peuvent être classées selon deux catégories :

- techniques non destructives : les polluants sont transférés d'une phase aqueuse vers une autre phase, solide ou gazeuse, sans destruction des molécules.
- Techniques destructives : les polluants sont dégradés en milieu aqueux.

Nous allons présenter brièvement les principes des différentes techniques, ainsi que leurs avantages et inconvénients, afin de pouvoir mieux situer les potentialités des techniques étudiées dans cette thèse : la photocatalyse hétérogène et la sonochimie.

1-3-1- Méthodes non destructives

1-3-1-1- Adsorption sur charbon actif

L'adsorption sur un support est un processus par lequel des solides retiennent à leurs surfaces des molécules ou des ions. Cela signifie que la matière est transférée de la phase fluide vers la phase solide. L'adsorbant le plus utilisé pour la dépollution des eaux est le charbon actif. Il possède une surface spécifique élevée, de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$. Les molécules organiques y sont généralement bien adsorbées, sauf les alcools simples et les acides à chaînes courtes, trop polaires.

La régénération partielle du charbon actif est souvent effectuée par traitement thermique (1000 à 1300 K), ce qui nécessite des investissements coûteux . de plus, cette méthode transfère les polluants liquides vers l'atmosphère.

1-3-1-2- Extraction par aération (Stripping)

L'extraction par l'aération d'effluents aqueux permet d'éliminer des composés organiques volatils. L'effluent est introduit au sommet d'une colonne remplie et descend en cascade sous forme d'un film mince, offrant ainsi une grande surface d'échange avec la phase gazeuse. L'air est insufflé, au travers du garnissage, à contre courant de l'effluent. Les composés très volatils (constante de Henry supérieur à $10^{-3} \text{ atm.m}^3\text{mol}^{-1}$) sont transférés de l'eau à l'air qui est rejeté dans l'atmosphère, éventuellement après épuration. Cette technique permet d'éliminer partiellement certains composés (aromatiques, chlorés, etc....) des effluents.

Dans le "Stream stripping", utilisé pour l'épuration des eaux résiduaires, l'air est remplacé par de la vapeur d'eau à haute température, rendant le système très efficace. la vapeur, récupérée et tête de colonne, est condensée et la phase organique ainsi séparée peut subir certains traitements.

les composés éliminés par "stripping" peuvent cependant engendrer une pollution atmosphérique. les polluants des eaux, transférés vers l'atmosphère, nécessitent par conséquent des techniques de dépollutions supplémentaires pour les éliminer.

1-3-2- Méthodes destructives

1-3-2-1- Epuration biologique.

la capacité d'autoépuration des cours d'eau est souvent totalement dépassée, il est donc nécessaire de l'assister d'une épuration biologique. le procédé le plus courant utilise les boues activées. l'eau débarrassée des matières en suspensions, est dessablée et dégraissée dans différents bassins puis séjourne dans un bassin d'aération ou bioréacteur, dans lequel se développe une culture bactérienne libre en suspension. les bactéries rassemblées en " floccs " forment une sorte de boue. l'eau passe dans un décanteur secondaire où les

boues contenant les bactéries se déposent. une partie de ces boues est réinjectée dans le bassin d'aération, tandis que l'autre partie est éliminée.

ce procédé présente toutefois plusieurs inconvénients. la consommation des polluants biodégradable est lente. le traitement des boues (constituant un excès de biomasse) peut représenter jusqu'à 60% du coût du procédé. enfin, l'épuration biologique est souvent incomplète car certains composés restent intacts (biorésistants) alors que d'autres sont formés (substances humiques). ainsi des techniques chimiques sont souvent nécessaires à la suite du traitement biologique, pour éliminer ces produits et les bactéries présentes après traitement.

1-3-2-2- Chloration.

Dans le monde entier, les eaux sont traitées par le chlore et ses dérivés oxygénés (ClO_2 , HClO/ClO^- , $\text{HClO}_2/\text{ClO}_2^-$, $\text{HClO}_3/\text{ClO}_3^-$, etc..) pour l'oxydation de polluants organiques et le traitement antibactérien des eaux. Ces espèces chlorées agissent sur les polluants organiques non seulement par leurs propriétés oxydantes, mais également par des réactions d'addition sur les liaisons insaturées et par des réactions de substitutions électrophiles. La chloration d'une eau polluée peut donc entraîner la formation de composés toxiques.

Cependant, cette méthode est toujours largement employée en particulier pour son action bactéricide dans les réseaux de distribution d'eau potable.

1-3-2-3- Oxydation par l'ozone.

Le traitement des eaux destinées à la consommation humaine constitue l'application industrielle la plus importante de l'oxydation par l'ozone. Traditionnellement, l'ozone est utilisé pour désinfecter les eaux de consommation. L'oxydation directe conduisant généralement qu'à une dégradation partielle de la charge organique, cette technique n'a donné lieu qu'à peu de réalisations industrielles. en revanche, pour des objectifs plus spécifiques comme la décoloration, la déphénolisation et la décyanurisation, le traitement direct par l'ozone est retenu. La transformation par l'ozonation de composés non

biodégradables permet aussi de concevoir l'ozonation comme étape d'oxydation préalable à un traitement biologique.

l'ozonation réagit principalement selon deux grandes voies :

- oxydation direct sur le produit organique :



- Oxydation indirect de type radicalaire principalement par les radicaux OH° produits lors de la décomposition de l'ozone dans l'eau .

Les composés organiques traités par cette méthode sont de natures très diverse. Les réactivités des composés aromatiques vis à vis de l'ozone est élevée, notamment pour les phénols. le procédé est par contre moins efficace pour les acides aminés, les colorants et les pesticides. enfin, le traitement des solutions chargées en alcools saturés, en acides carboxyliques et en certaines substances humiques nécessitent des quantités importantes d'ozone car les premiers intermédiaires réactionnels sont souvent plus toxiques et plus réfractaires à l'oxydation que le composé initial [35].

Afin d'augmenter l'efficacité de l'ozonation, de nombreux chercheurs associent l'ozone à des agents chimiques ou physiques, surtout le peroxyde d'hydrogène ou les radiations UV, qui favorisent la voie d'oxydation indirecte par les entités radicalaires issues de la décomposition de l'ozone dans l'eau. le procédé le plus prometteur est O_3/UV , qui peut dégrader même les composés relativement difficiles à oxyder, avec des temps de réaction et des doses d'ozone raisonnables.

1-4- Les colorants

Depuis la haute antiquité, la couleur a suivie l'évolution de l'être humain. Les membres des tribus se badigeonnaient avec pour montrer leurs rangs social, célébrer des rites ou pour effaroucher leurs ennemis en allant en guerre. Ils ont orné leur vêtements, leur meuble, etc....De ce fait la couleur est devenue un élément important dans la vie.

Les nouvelles techniques de synthèses organiques ont développé l'industrie textile. Ce développement n'a pas été sans engendrer une importante pollution. En effet, lors de la teinture en industrie, une proportion importante de colorants (20 %) est rejetée dans les cours d'eau. Par leur faible taux de biodégradation, ils risquent de s'accumuler dans le milieu récepteur, constituant ainsi une toxicité non négligeable vis à vis des organismes vivants [16].

On peut recenser trois sources importantes de déversement de colorants dans l'environnement aquatique :

- unité de fabrication de colorant
- utilisateurs de colorant (industrie textile, papier, plastique...)
- décharge ménagère résultant des lavages de produits contenant des colorants.

Les industries textiles étant de grandes consommatrices d'eau, leur rejet doit être traité pour une éventuelle réinjection dans le processus de fabrication.

1-4-1- Définition

Les colorants sont des composés minéraux ou organiques capables d'absorber certaines radiations du spectre de la lumière et de réfléchir les radiations complémentaires. Cette propriété résulte , pour les composés organiques, de l'introduction de groupes d'atomes dits chromophores ($-NO$, $N=N$, $=C=S$, $=C=N$, $C=O$). Les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes. Ces chromogènes n'acquièrent des propriétés tinctoriales que par association avec d'autres groupements d'atomes introduits eux aussi dans la molécule et dénommés auxochromes ($-OH$, $-O-CH_3$, $-NH_2$, $-N(CH_3)_2$). La multiplicité et la complexité de ces colorants, résident dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que de leurs associations selon la nature des fibres à teindre [37].

1-4-2- Classification des colorants

Les matières colorantes à usages industriels sont répertoriées dans le « colour index » sous deux systèmes de classification [38] :

- un numéro à cinq chiffres attribué en fonction de la structure chimique du groupement chromophore (ou numéro de « colour index »)
- une appellation générique qui comprend un numéro de catégorie d'usage et un numéro d'ordre accompagnant la couleur (ex : CI Réactive Blue : colorant réactif bleu). Tous les produits industriels de la même structure porteront ce nom quelque soit leur appellation commerciale (ici Remazol Brilliant Blue R)

1-4-3- Pollution engendrée par les colorants

Les rejets de l'industrie des colorants ou celles utilisant ces derniers font paraître, par la coloration des eaux, la pollution plus spectaculaire. Une coloration intense des cours d'eaux et barrages réduit le transfert de la lumière ce qui limite la croissance de la flore aquatique et provoque indirectement un préjudice à la faune. Le tableau (1-1) donne les principaux rejets polluants des industries chimiques, de colorants et textiles.

Tableau 1.1 : Principaux rejets polluants des industries chimique ,de colorants et textile

Origine et principales caractéristiques.

| Branches industrielles et de fabrication | Origines des principaux effluents polluants | | Caractéristiques principales des rejets |
|--|---|--|--|
| Industries chimiques et de synthèse de colorants | Colorants de synthèse | Colorants aniliques et nitrés | Eau fortement acide, phénols, dérivés nitrés, DCO élevée |
| Industries textiles | Fabrication des fibres | Fibres synthétiques, viscoses, polyamide, polyesters | Présence de solvant, produits d'ensimage, colorants, eau neutre chargée de matières organiques |
| | Préparation des fibres | Lavage, blanchissement, teinture, impression et apprêt, peignage de la laine | Matière en suspension, eau alcaline ou acide, matière organique (DCO) élevée et variable, colorants, produits chimiques, réducteurs ou oxydants, graisse |
| | Blanchisserie | Lavage des tissus | Teneur élevée en alcalinité, DCO élevée |

Les groupements électrophiles et radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation de l'ADN et risque de cancer [39]. La formation d'amine primaire, par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang.

1-4-4- Les colorants azoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par une liaison $N=N$, et leur couleur est liée aux chromophores associés à cette liaison (43 J.mol^{-1}). Les colorants portent un groupe accepteur qui est un noyau aromatique contenant fréquemment un chromophore (NO_2) et un groupe donneur (noyau aromatique contenant un groupe auxochrome comme NR_1R_2 ou OH).

La couleur caractéristique des colorants azoïques acides est due à une intense transition électronique qui produit un large spectre d'absorption dans la région visible [40].

1-4-5- Toxicité des colorants azoïques.

Les colorants azoïques sont des agents cancérigènes. Ceux qui contiennent des métaux lourds sont d'une toxicité élevée pour la vie aquatique [41]

1-4-6- Présentation du colorant modèle : rouge solophényl

Parmi les colorants azoïques figure le colorant rouge solophényl 3BL dont la formule développée est représentée sur la figure I-1 et le spectre d'absorption sur la figure I-2, il a pour formule brute $\text{C}_{45}\text{H}_{26}\text{N}_{10}\text{Na}_8\text{S}_6$ qui peut être symbolisé par AH_5 sous sa forme moléculaire. Deux valeurs uniquement de constantes d'équilibres ont pu être déterminées par dosage volumétrique $\text{pK}_1= 3,6$ et $\text{pK}_2= 6,8$ (figure I-3).

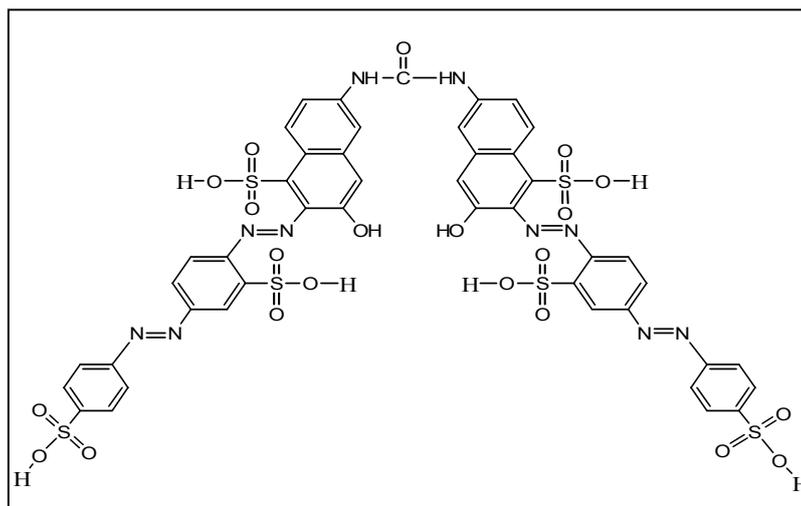


Figure 1-1 : formule développée du colorant rouge solophényl 3BL

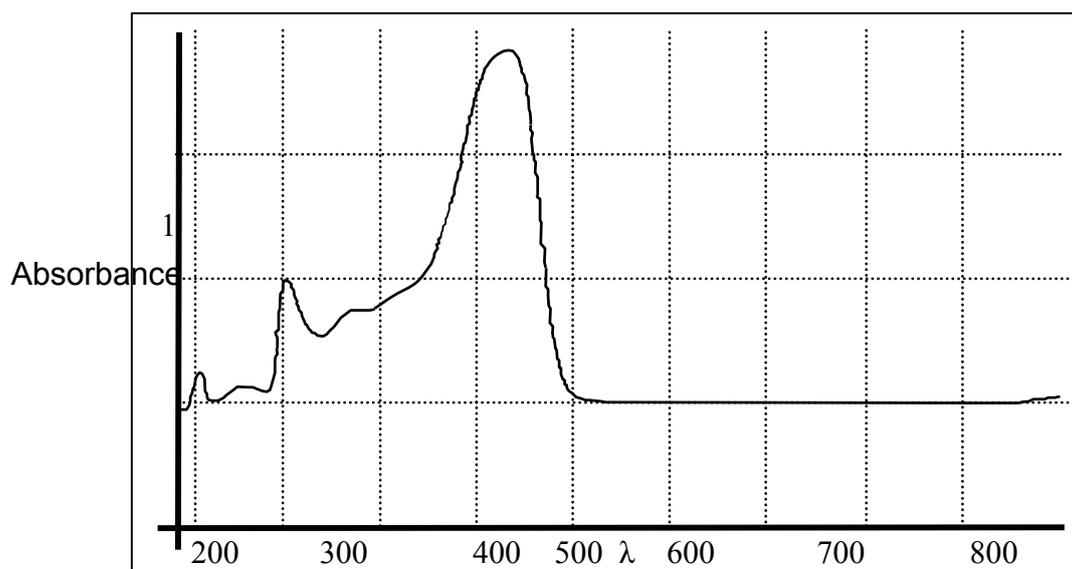


Figure 1-2 : Spectre d'absorption du rouge solophényl

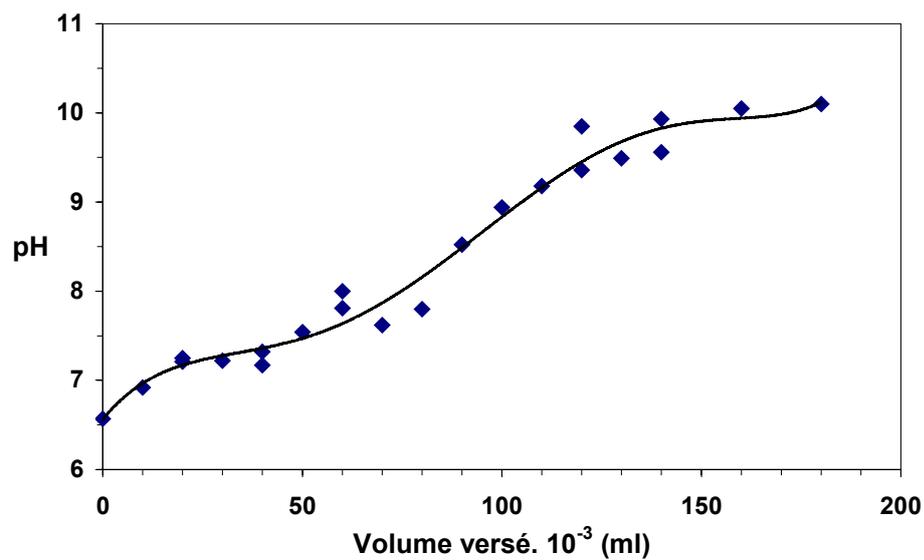


Figure 1-3: pH de la solution en fonction du volume ajouté

La valeur de pK_1 est attribuée à la fonction urée alors que la valeur de pK_2 peut correspondre aux groupes hydroxyles,[42]. Les valeurs des pK_a des trois groupes sulfonâtes sont assimilées à ceux observées pour l'acide sulfurique ($pK_a = - 2.8$).

CHAPITRE 2

TECHNOLOGIES UTILISEES

2-1- Les procédés d'oxydation avancée

2-1-1- Généralités

Au cours des deux dernières décennies, une attention particulière a été accordée par les autorités internationales à la protection de l'environnement, en particulier en ce qui concerne les substances toxiques non biodégradables dont les normes ont été renforcées et applicables à celles qui n'étant pas détruites par les traitements physico-chimiques et biologiques classiques. D'autres technologies couplées aux traitements biologiques devraient être mises en place afin de les éliminer. Alors que les procédés conventionnels de séparation de phase ne font que déplacer le problème sans le résoudre, les procédés d'oxydation avancée (POA) conduisent à la minéralisation totale des contaminants toxiques.

Les filières de traitement classiques mettent en jeu divers procédés de dégradation :

- l'épuration biologique, applicable sur les effluents classiques, biodégradables et peu toxiques. C'est une technique peu onéreuse, mais engendre d'importantes quantités de boues biologiques nécessitant un traitement ultérieur[43].
- Les procédés de séparation physiques tels que les techniques d'adsorption (charbon actif, tamis moléculaire...), et physico-chimiques (coagulation, floculation et décantation). L'inconvénient de ces techniques est qu'elles nécessitent d'éliminer la pollution, après concentration de celle-ci, par incinération ou par mise en décharge [44].
- L'incinération, étape ultime de traitement de la pollution, a l'inconvénient d'être onéreuse et ne peut convenir dans le cas de polluants chimiques organiques engendrant une toxicité comme par exemple les composés chlorés.

2-2- La photocatalyse

2-2-1- Introduction

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencé au début des années 1970, après le choc pétrolier, dans le but d'utiliser les énergies renouvelables. Les applications se sont succédées rapidement, de traitement de l'eau et de l'environnement tels que les chlorophénols [45], les pesticides [46], les colorants [47] [48] [49] [50] .

Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur de type « n » absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite. Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires d'électrons (e^-) / trou (h^+) ou lacune électronique. La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des électrons de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé (figure II-1)

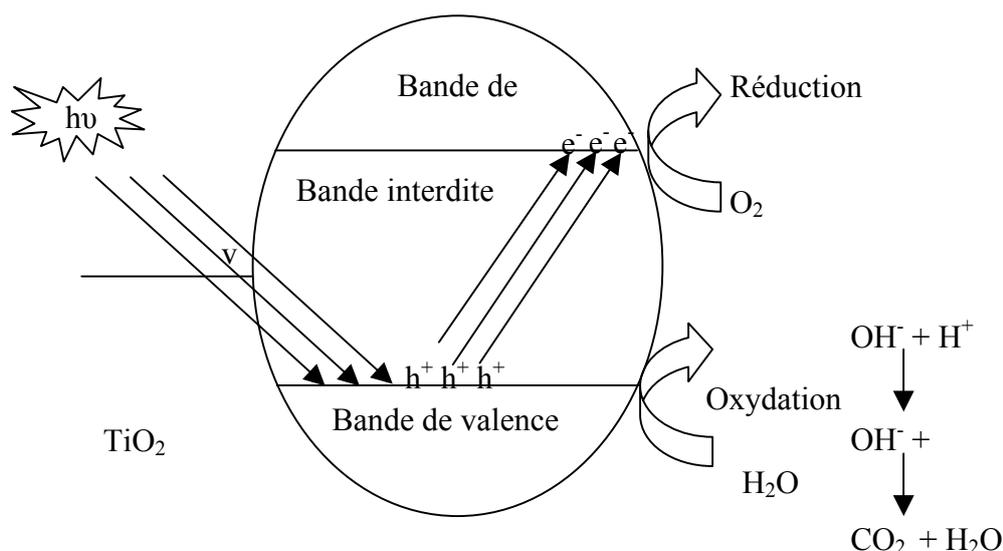


Figure 2-1 : Mécanisme de dégradation photo catalytique de polluant organique

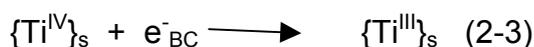
Les espèces actives caractérisées par les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous après la génération des paires e^- / h^+ par absorption des photons (2-1).



Les charges peuvent soit se recombiner entre elles au sein du matériau (2-2), soit migrer vers la surface où elles peuvent se recombiner ou être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées



sur la surface et dans un processus très rapide, les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par les sites Ti^{IV} (2-3) ou par des espèces oxydantes présentes à la surface, A_{ads} , via un transfert interfacial d'électron (2-4) :



L'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électron est le dioxygène moléculaire qui forme les radicaux anions superoxydes $\text{O}_2^{\circ-}$ (2-5), les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.



Les trous de la bande de valence peuvent être captés par les anions O_2^- du réseau cristallin (2-6) ou bien par des donneurs d'électrons D_{ads} sur la surface de la particule (2-7)



Lorsqu'il s'agit d'une surface de TiO₂ fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage de h⁺ donne des radicaux OH° liés à la surface (2-8)



Et en solution l'eau est le principal piègeur de trou (2-9)



Le radical hydroxyle est un composé très réactif. Il est majoritairement impliqué dans la dégradation des composés organiques en photochimie.

2-2-2- Les photo-transformations.

La désactivation de l'état excité est à l'origine des processus de désactivation radiative (phosphorescence, fluorescence) ou non radiative et de réactions chimiques. Pour qu'un état excité puisse conduire à une réaction chimique, il faut que cette dernière soit plus rapide que les autres processus de désactivation. De nombreuses réactions photochimiques sont possibles, parmi elles les réactions de photo-oxydation qui permettent la dégradation de la matière organique.

Une réaction photochimique ne peut se réaliser que si la molécule absorbe dans le domaine de longueur d'onde concerné par le spectre auquel elle est soumise, ce qui rend les réactions photochimiques très sélectives. Dans la plupart des cas seul une partie de la molécule est concernée par l'absorption. Une réactivité photochimique peut être le résultat d'une interaction directe ou indirecte avec la radiation lumineuse absorbée.

2-2-3- Les réactions photochimiques directes

l'état excité de la molécule M ayant absorbé les rayons lumineux est directement mis en jeu dans les réactions photochimiques (2-10). Les photoproduits sont formés directement via l'état excité (2-11) ou par réaction entre cet état excité et d'autres molécules M' (solvant, molécule initiale) (II-12)



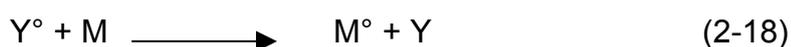
La mise en place de la photocatalyse est directement liée à la réussite de l'opération de préparation des nanomatériaux ayant une grande activité photocatalytique.

2-2-4- Les réactions photochimiques indirectes

Dans ce cas, les réactions vont être induites par l'état excité Y^* (2-14) d'une molécule Y appelée sensibilisateur, celle-ci étant plus sensible à l'irradiation que la molécule visée M.



Les réactions indirectes sont aussi à l'origine de réactions radicalaires en chaîne ;



Dans un grand nombre de réactions de photooxydation, l'espèce intermédiaire réactive M est une des espèces actives radicalaires telles que OH° , O° , $\text{O}_2^{\circ-}$...

2-2-5- Les procédés de fabrication des nanomatériaux

Depuis un demi-siècle environ, sont apparues des techniques nouvelles de refroidissement rapide, de chimie dite douce, techniques sol-gel par exemple, qui permettent d'accéder à des tailles de grains beaucoup plus faibles.

D'autres méthodes de production sous arc électrique, laser, plasma ou micro-ondes ont permis d'accéder à des matériaux particuliers de très petite taille.

Il a été ainsi possible d'obtenir des tailles de grain de dimensions de l'ordre des tailles caractéristiques des défauts qui gouvernent certaines propriétés comme :

- les dislocations (propriétés mécaniques),
- les parois de Bloch (propriétés ferromagnétiques),
- les phénomènes qui n'interviennent qu'à l'échelle du nanomètre ou en dessous (effet tunnel, effets de « confinement » lorsque la taille des particules est inférieure à la longueur d'onde des particules – électrons, photons – qui interviennent dans le phénomène étudié). Ces dimensions, selon les cas, varient entre quelques nanomètres et 100 nanomètres.

En parallèle de cette démarche de miniaturisation, dite "top-down", se développe une autre démarche, dite "bottom-up", qui consiste à construire de façon contrôlée à partir d'atomes et de molécules de nouveaux édifices et structures. Les procédés d'élaboration de ces matériaux constituent un champ d'investigation nouveau qui reste à développer.

Les procédés actuels permettant l'élaboration de nano-objets sont classés en 3 grandes catégories :

- élaboration par voie physique,
- élaboration par voie chimique,
- élaboration par méthode mécanique.

Compte tenu de la complexité des applications et de l'évolution rapide des techniques, il paraît difficile de donner une liste exhaustive des procédés utilisés ou en développement. Quelques exemples parmi les procédés les plus couramment utilisés pour la fabrication de nanoparticules sont présentés ci-après.

2-2-5-1—Elaboration par voie physique

L'élaboration des nanoparticules (amas) peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source par chauffage (fusion en creuset ou sans creuset), par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse laser). Dans la plupart des cas, la vapeur du solide que l'on souhaite former est refroidie par collisions avec un gaz neutre et devient donc fortement sursaturante (condensation en gaz inerte). Le matériau est collecté le plus rapidement possible sur une paroi froide, de façon à éviter la croissance ou la coalescence des amas. Souvent, l'appareil d'élaboration dispose d'un sas réunissant la chambre de collecte des poudres et le dispositif de compaction afin d'éviter toute pollution atmosphérique. Les poudres nanométriques sont en effet très réactives ; elles peuvent même dans certains cas être pyrophoriques.

Une autre voie d'obtention de nano-poudres consiste à utiliser l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Cette technique a comme avantages d'être non polluante et adaptée à une production en continu .de couches minces d'épaisseur nanométrique pouvant être réalisées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale.

2-2-5-2- Elaboration par voie chimique

Sont citées ci-dessous quelques techniques de fabrication par voie chimique couramment utilisées.

2-2-5-2-1- Les réactions en phase vapeur

Les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les molécules adsorbées sont soit décomposées thermiquement, soit elles réagissent avec d'autres gaz ou vapeurs pour former un film solide sur le substrat.

Cette technique est utilisée pour l'élaboration de certains nanomatériaux tels que les quantum de semiconducteur, les matériaux nanostructurés céramiques, les nanotubes de carbone, le diamant.

2-2-5-2-2- Les réactions en milieu liquide

La synthèse en milieu liquide est le plus souvent effectuée à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique. Sont distinguées :

- la co-précipitation chimique, technique facile à mettre en oeuvre et la plus utilisée pour des productions industrielles à fort volume de matériaux de base bon marché,
- l'hydrolyse permettant de produire des particules fines, sphériques avec une pureté chimique améliorée, une meilleure homogénéité chimique et un contrôle de la taille des particules.

2-2-6- Les techniques sol-gel

Les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux à partir de solutions d'alkoxydes ou de solutions colloïdales. Elles sont basées sur des réactions de polymérisation inorganiques.

L'intérêt du procédé sol-gel réside dans la possibilité de contrôler l'homogénéité et la nanostructure au cours des premières étapes de fabrication. Cette technique permet la production de pièces massives mais aussi de dépôts superficiels sur des plaques ou des fibres. Elle est également utilisée pour la production de composites fibreux.

Les matériaux issus du procédé sol-gel couvrent presque tous les domaines des matériaux fonctionnels : optique, magnétique, électronique, super conducteur à haute température, catalyseur, énergie, capteurs, etc.

Avantages : cette technique permet de contrôler efficacement la taille des particules et l'homogénéité de la distribution des particules. Ce procédé est réalisé à des températures plus basses que pour les autres procédés.

Inconvénients_:

- coût élevé des matériaux de base,

- faible rendement et produits de faible densité,
- résidus de carbone et autres composés, certains composés organiques étant dangereux pour la santé.

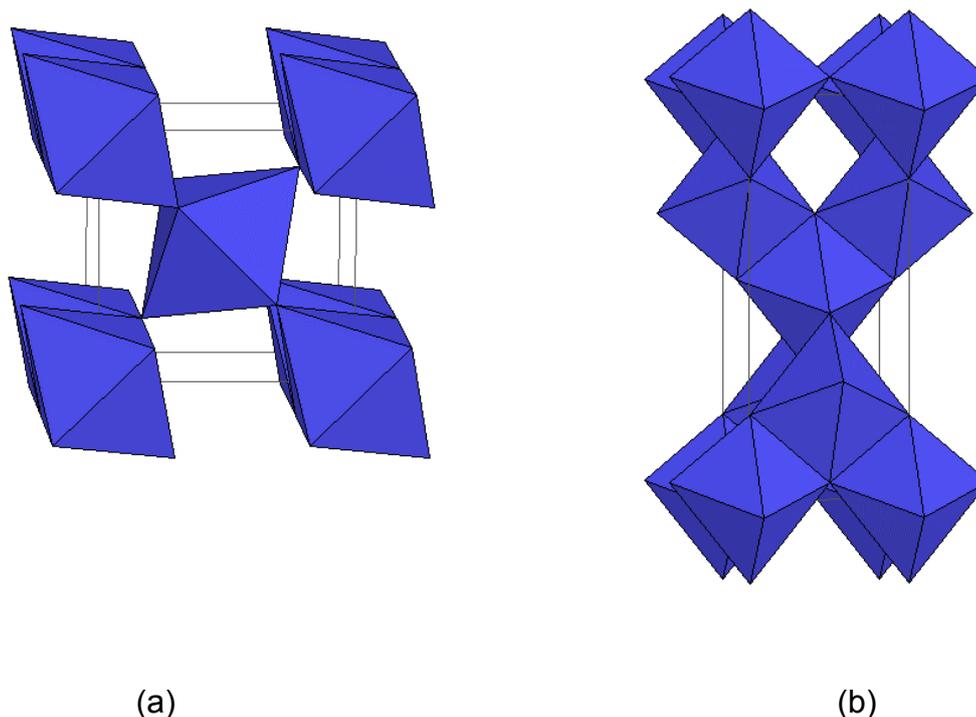
Le procédé de sol-gel est divisé en 3 branches :

- procédé de sol-gel à base de silice,
- procédé d'alkoxyde de métal,
- procédé de type Pechini.

2-2-7- Le dioxyde de titane

Le catalyseur le plus fréquemment utilisé en photocatalyse hétérogène, en phase gazeuse ou liquide, est le dioxyde de titane TiO_2 . Il est utilisé surtout dans la fabrication des peintures (55-60%), des plastiques (15-20%) et de papier (~15%). Il est aussi employé dans la pigmentation d'encre d'imprimerie, de caoutchouc, de textiles, de fibres synthétiques, de céramiques, des ciments blancs et de cosmétique. Environ 100 000 tonnes de dioxyde de titane sont utilisés annuellement comme composé de formulation dans la production de verre, de céramique, de catalyseur et d'oxydes de métaux lourds.

Le dioxyde de titane existe à l'état naturel sous trois formes allotropiques : anatase, rutile et brookite. On le trouve commercialement sous la forme rutile (figure 2-2-a) ou anatase (figure 2-2-b), ou bien sous la forme d'un mélange de ces deux structures, chaque ion Ti^{4+} est au centre d'un octaèdre formé par six ions O^{2-} . Mais les deux structures diffèrent par la distorsion et l'enchaînement de chaque octaèdre. (tableau 2-1). Dans la structure du rutile chaque octaèdre est en contact avec dix autres, alors que dans l'anatase, chaque octaèdre possède huit voisins. Bien que thermodynamiquement moins stable que la forme



(a) (b)
Figure 2-2 : structure du cristal de (a) : anatase, (b) : rutile

rutile mais dont la formation est cinétiquement favorisée pour des températures inférieurs à 600 °C, l'anatase est la forme la plus active photocatalytiquement [19]. De son côté, la forme rutile peut être inactive ou présenter une faible activité. Cette activité peut être augmentée par dopage avec des ions Ti^{4+} ou en mélange avec l'anatase. Les énergies des bandes interdites des deux structures ne peuvent expliquer un tel phénomène, mais peut être que la structure cristalline peut expliquer cette particularité.

L'octaèdre TiO_6 , pour le rutile, partage une arête commune le long de l'axe (001) et un sommet commun avec un autre octaèdre adjacent., ce qui lui confère une morphologie dense avec une masse volumique de $4,2 \text{ g/cm}^3$ et une dureté de 6,5 sur l'échelle de mohs.

L'anatase de couleur bleu qui vire vers le noir, est translucide à transparent. Avec une masse volumique de $3,9 \text{ g/cm}^3$, il est moins dense que le rutile. Le (tableau 2-2) présente les principales caractéristiques des deux oxydes.

tableau 2-2 : principales caractéristiques des deux oxydes

| | Caractère Extérieur | structure | Distance Inter atomique (Å) | Masse Volumique (g/cm ³) | Indice de réfraction | dureté |
|---------|--|--------------|---|--------------------------------------|----------------------|--------|
| anatase | Bleu/noir Translucide à transparent | tétraédrique | Ti-O 1,917 | 3,9 | 2,56 | 5-6 |
| rutile | brun/rouge | tétraédrique | Ti-O 1,959 Ti-Ti 2,96 et 3,57 | 4,2 | 2,616 2,903 | 6,5 |

2-3- Ultrason et sonochimie

2-3-1- Les ultrasons

les premières applications chimiques des ultrasons sont apparues il y a une cinquantaine d'années dans la mise en œuvre de procédés de traitement de surfaces et la chimie des polymères. L'utilisation des ultrasons en chimie, dénommée sonochimie, a connu un essor dans les années 1980 de part leur emploi en synthèse organique. Longtemps réservés au domaine de la métallurgie pour le traitement des surfaces, les ultrasons trouvent aujourd'hui des applications toujours plus nombreuses en synthèse chimique (organique, organométallique, minérale,...), en chimie des polymères (dégradation, initiation, copolymérisation,...), ou en catalyse [51] [52]. De nombreuses études ont été réalisées sur la dégradation ou la destruction de composés organiques [53] [54] étude des phénomènes acoustiques [55], étude de la sonoluminescence [56].

le passage de l'échelle de laboratoire à l'application industrielle entraîne une augmentation importante de la taille des réacteurs. Pour le moment très peu d'études ont été effectuées pour que l'on puisse concevoir des réacteurs efficaces les équipes de recherche et les fabricants de matériels ultrasonore doivent par conséquent collaborer étroitement pour que le traitement des eaux puisse concurrencer les autres techniques de dépollutions en terme de coût [57]

2-3-2-Aspect théorique

Les ultrasons sont des ondes acoustiques (mécaniques) sinusoïdales dont la fréquence se situe entre 16 KHz et 10 MHz, c'est à dire entre le domaine des sons audibles (16 Hz-16 KHz) et des hypersons (> 10 MHz). (schéma II-1)

Il est à noter que les infrasons et les ultrasons sont communément utilisés par les animaux pour communiquer ou pour se diriger. Les deux exemples les plus connus sont les éléphants qui utilisent les infrasons pour communiquer sur de longues distances (parfois > 1 Km) et les chauves souris qui se servent des ultrasons comme sonar pour se diriger.

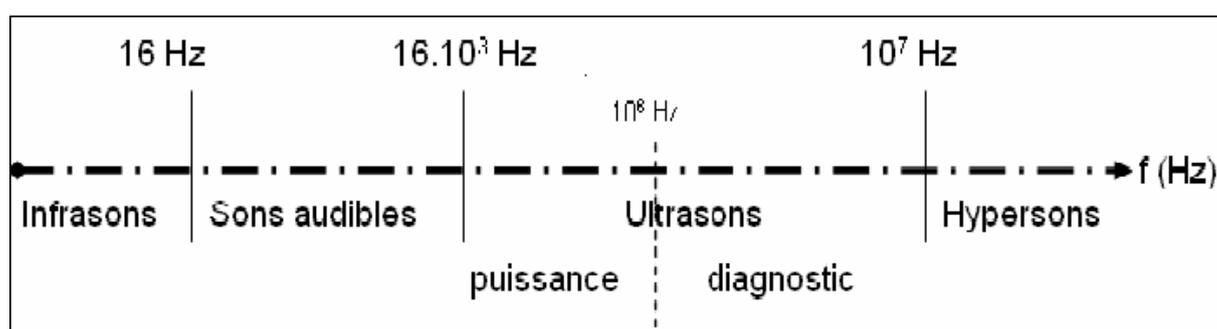


Schéma 2-1 : domaines des ultrasons

L'étude des effets chimiques induits par des ultrasons (sonochimie) a commencé en 1927 avec les travaux de Richards et Loomis. Mais il a fallu attendre la fin des années 1970 et le développement des transducteurs piézo-électriques, pour que se développent réellement les recherches en sonochimie [58].

Les phénomènes ultrasonores à l'origine des réactions chimiques induites commencent à être cernés mais la connaissance des événements qui les composent est encore incomplète .

La transformation d'une énergie acoustique en énergie "chimique" est contrôlée par de nombreux paramètres. Au centre de cette transformation se trouve le phénomène de cavitation ultrasonore.

2-3-3- Les ultrasons et leurs applications.

Les ultrasons sont des ondes mécaniques de fréquences inaudibles par l'oreille humaine (fréquence ≥ 15 KHz), Que l'on peut classer en deux catégories :

- Les ultrasons de faibles puissances (1 à 100 MHz pour une puissance inférieure à 1 W/cm^2) utilisées pour le contrôle non destructif, l'échographie, la télémétrie.
- Les ultrasons de fortes puissances (15 kHz à 1 MHz pour une puissance supérieure à 1 W/cm^2)

Les ultrasons de fortes puissance modifient le milieu dans lequel ils se propagent. Les modifications sont de type mécanique, chimique et thermique. Le tableau (2-3) donne quelques utilisations des ultrasons de puissance

Tableau 2-3 : Applications des ultrasons de forte de puissance

| Applications industrielles des ultrasons de puissance | |
|--|---|
| Milieux liquides | Milieux solides |
| <ul style="list-style-type: none"> • Nettoyage, dégraissage, décontamination • Dégazage • Extraction • Dispersions de particules • Fabrication d'émulsion • Détartrage • Agitation • Décolmatage • Productions d'aérosols | <ul style="list-style-type: none"> • Soudage : soudage thermoplastique, insertion, soudage de film en continu, soudage métallique • Découpage : découpe textile, tranchage de produits alimentaires • Traitement : usinage abrasif, perçage, polissage • Fromage : assistance à l'extrusion |
| Milieux pulvérisant. | Divers. |
| <ul style="list-style-type: none"> • Tamisage • Dispersion de poudre • Production d'aérosols • Compactage | <ul style="list-style-type: none"> • Démoussage • Séchage • Dépoussiérage |

Dans les milieux liquides, les ultrasons de forte puissance génèrent le phénomène de cavitation acoustique qui est la base de la plupart des applications industrielles [59].

2-3-4- La cavitation acoustique.

La cavitation correspond à la formation de cavité dans un liquide où la pression hydrostatique P_{hyd} produite par les ondes ultrasonores développe des pressions acoustiques P_{ac} assez grandes pour que la différence $P_{hyd} - P_{ac}$ s'abaisse jusqu'à la valeur de la pression de vapeur saturante [60]

Souvent, le liquide impliqué contient des impuretés qui abaissent la limite de la pression de vapeur saturante du liquide.[61]. Les cavités sont produites par des actions chimiques, thermiques ou mécaniques

2-3-5- Paramètres influençant les réactions sonochimiques

Les effets chimiques des ultrasons sont étroitement liés au phénomène de cavitation. Les paramètres influençant l'intensité et la nature de la cavitation conditionnent la nature des réactions sonochimiques.

La viscosité du liquide s'oppose à la formation de bulles, provoque une atténuation des ondes ultrasonores et limite la cavitation. Une faible tension superficielle du liquide permet d'obtenir le phénomène de cavitation pour des seuils d'intensités peu élevés, tandis qu'une forte pression de vapeur du liquide implique une vaporisation importante lors de la phase de dépression, la condensation lors de la phase de compression amortit l'implosion et les énergies mises en jeu sont limitées. Une valeur faible de pression de vapeur permet d'obtenir une intensité de cavitation élevée.

2-3-6- L'intensité acoustique

L'activité sonochimique dépend de la puissance ultrasonore ou plus précisément de l'intensité acoustique qui lui est directement liée. L'augmentation de l'intensité acoustique favorise les effets sonochimiques.

2-3-7- Caractérisation du système générateur d'ultrasons

Deux paramètres sont généralement utilisés pour caractériser les systèmes ultrasonores : la puissance électrique et la production de peroxyde d'hydrogène. On quantifie ainsi un paramètre physique (l'énergie transmise au milieu) et un paramètre chimique (la production de radicaux hydroxyles).

2-3-7-1- La puissance ultrasonore

Les ultrasons transforment l'énergie électrique en énergie mécanique : l'énergie ultrasonore .

L'efficacité de la transformation énergétique dépend de l'équipement lui même mais aussi de la température ambiante (réactionnelle), de la pression statique P_{statique} , de l'amplitude, de la nature du milieu (viscosité, tension de surface, concentration en particule solide en suspension)...[62].

La quantité d'énergie acoustique délivrée dans le milieu liquide ne peut pas être mesurée seulement par la quantité d'énergie électrique dépensée pour produire les vibrations acoustiques, car une partie de cette énergie peut être absorbée par effet joule dans le transducteur. Comme toute l'énergie ultrasonore transférée au liquide est convertie en chaleur, la puissance transférée peut être mesurée calorifiquement.

La puissance calorimétrique est mesurée par enregistrement de l'augmentation de la température du liquide en fonction du temps [62] :

$$P_{\text{calorimétrique}} = \left(\frac{dT}{dt} \right)_o C_P m \quad (2-1)$$

avec $P_{\text{calorimétrique}}$ = puissance ultrasonore estimée calorimétriquement.

$\left(\frac{dT}{dt} \right)_o$ = pente à l'origine de la courbe $T=f(\text{temps})$

C_P = capacité calorifique du solvant (en $\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$)

m = masse de solvant utilisée (en Kg)

T = température (en K)

t = temps (en s)

pour un système idéal, le réacteur doit être isolé pour prévenir tout transfert de chaleur dans l'environnement. Mais il a été montré qu'un système adiabatique n'est pas nécessaire pour mesurer la puissance calorimétrique .

La calorimétrie n'est pas la meilleure méthode pour estimer l'énergie ultrasonore mais la plus utilisée car la plus simple à mettre en œuvre [63].

2-3-7-2- La sonochimie

A partir des différents effets des ultrasons sur les réactions chimiques, une classification des réactions sono chimiques a été faite. Cette distinction a été faite par Luche et al. [64] [65] et fut depuis largement reprise (par exemple : cités par Mason [66], Ratoarinoro [67], Contamine [68] ...). L'auteur distingue :

- La vraie sonochimie : les ultrasons, par leur possibilité à produire des espèces réactives intermédiaires, accélèrent ou changent le mécanisme de la réaction, pour obtenir des produits différents de ceux obtenus dans des réactions classiques. En général les réactions impliquant un mécanisme ionique sont défavorisées par rapport à d'autres faisant intervenir un mécanisme monoélectronique ou radicalaire.
- La fausse sonochimie : les ultrasons par leurs effets sur le transfert de matière peuvent accélérer un grand nombre de réactions comme les réactions polyphasiques. Cela concerne les effets mécaniques de la sonication .

La vraie sonochimie découle des effets de la cavitation homogène, tandis que la fausse principalement de la cavitation hétérogène. Cependant les deux sonochimies peuvent coexister. D'une manière évidente, la vraie sonochimie est le domaine de prédilection de la chimie de synthèse, quant à la fausse c'est celui du génie des procédés. Il existe de nombreux exemples de réactions sonochimiques dans la littérature et de nombreux livres donnent un aperçu général de la sonochimie [66]

2-4-6-3- Protocole expérimental de la mesure calorimétrique

Les mesures de puissances ultrasonores s'effectuent sans le fonctionnement du système de réfrigération. La puissance calorimétrique est calculée à partir de

l'enregistrement de l'augmentation de la température au sein du volume réactionnel (volume d'eau déionisée correspondant au volume des dégradations).

L'évolution de la température n'est enregistrée que pendant le laps de temps où les échanges de chaleur avec l'extérieur sont négligeables et où $T = f(\text{temps})$ est linéaire, c'est à dire pendant les premières minutes d'irradiation ultrasonore (expérimentalement 3 minutes).

2-4- Ultrasons appliqués à la dépollution de l'eau

La sonolyse de l'eau engendre la formation de radicaux très actifs. Ces radicaux sont capables d'oxyder les polluants organiques. Les composés hydrophiles sont notamment oxydés par les radicaux hydroxyles pour donner des espèces plus facilement biodégradables. Les composés plus hydrophobes peuvent entrer dans les bulles de cavitations et subir, en plus des attaques radicalaires, des dégradations de pyrolyse à haute température. C'est le cas par exemple des hydrocarbures chlorés aliphatiques [69].

Avec la recherche de nouvelles techniques de traitements d'effluents aqueux, de nombreuses études prometteuses sur le comportement de molécules polluantes organiques en présence d'ultrasons ont été effectuées ces dernières années, cependant les conditions opératoires sont très différentes d'une étude à l'autre, et parfois certaines données sont manquantes (en particulier la puissance acoustique) aussi il est très difficile de faire une étude comparative entre les diverses dégradations.

De plus le passage de l'échelle du laboratoire à l'application industrielle entraîne une augmentation importante de la taille des réacteurs. Pour le moment très peu d'études ont été effectuées pour que l'on puisse concevoir des réacteurs efficaces [58]. les chercheurs et les fabricants de matériels ultrasonore doivent par conséquent collaborer étroitement pour que le traitement des eaux puisse concurrencer les autres techniques de dépollutions en terme de coût.

Cependant l'emploi des ultrasons pour la dépollution des eaux présente de nombreux atouts :

- absence d'additifs chimiques et la formation de radicaux réactifs à partir de l'eau.
- Possibilité de traiter des eaux opaques.
- Possibilité de concentrer les polluants hydrophobes dans la bulle de cavitation, ce qui permet de traiter des solutions très faiblement chargées.

2-5- Dépollution des eaux par emploi simultané photocatalyse / ultrason

La photocatalyse hétérogène et la cavitation ultrasonore peuvent dégrader les polluants organiques en milieu aqueux par les radicaux hydroxyles. Ce point commun entre les deux AOP peut conduire à des similarités dans la distribution des produits intermédiaires de dégradation, ainsi la dégradation des monochlorophénols donne les mêmes produits hydroxylés par ultrason et photocatalyse sur TiO_2 [59].

CHAPITRE 3

PARTIE EXPERIMENTALE

3-1- Préparation du photocatalyseur

3-1-1- Purification de la bentonite

Les expériences, dans ce travail, ont été menées sur une bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia-Algérie) . Les caractéristiques déterminées par Bouras et al [70] sont regroupées dans le tableau (III-1)

Tableau 3-1 : Analyse chimique de la bentonite naturelle de Roussel (Maghnia-Algérie)

| Elément | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | MgO | CaO | Na ₂ O | K ₂ O | TiO ₂ | AS | PAF |
|---------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-----|-----|-------------------|------------------|------------------|------|-----|
| % | 69,4 | 14,7 | 1,2 | 1,1 | 0,3 | 0,5 | 0,8 | 0,2 | 0,05 | 11 |

PAF perte au feu à 900 °C

Le traitement de la bentonite consiste en un premier lieu à l'élimination de toutes les phases cristallines (quartz feldspath, calcite...) et en second lieu à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses, par des cations de sodium ; en fin de traitement nous aboutissons à un matériau homogène de fractions granulométriques inférieures à 2 µm.

La purification s'effectue donc par la dispersion d'une masse donnée de bentonite brute dans un certain volume d'eau distillée dans des proportions 10 % en masse. Nous soumettons ce mélange à une agitation vigoureuse pendant 3 à 4 heures afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution.

L'échange ionique se fait par cinq traitements successifs de la solution par ajout d'une solution de chlorure de sodium NaCl (1 M). au bout de chaque opération le liquide est séparé par simple décantation cette opération est suivie par plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée.

La récupération des fractions inférieures à 2 μm se fait à l'aide d'éprouvettes de deux litres dans lesquelles nous mettons notre solution puis nous laissons sédimenter à température ambiante. Le prélèvement du volume contenant les particules inférieures à 2 μm est siphonné jusqu'à une certaine hauteur, cette hauteur a été déterminée sur la base de la loi de stocks. cette opération est répétée autant de fois que possible. Les solutions recueillies seront soumises à une centrifugation à 3000 tr/mn pendant 15 mn

La fin du traitement se fait par l'élimination des sels résiduels en utilisant le procédé de dialyse. L'échantillon est mis dans des sacs en cellulose que nous plongeons dans un récipient contenant de l'eau distillée, celle-ci est changée régulièrement jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif

3-1-2- Préparation de l'oxyde de titane

Les oxydes métalliques mésoporeux d'aire spécifique élevée sont généralement élaborés par procédé sol-gel.

Un sol est une suspension de particules colloïdales indépendantes. Les colloïdes sont des particules de petites tailles ($\varnothing < 100\text{nm}$) dispersées dans un milieu liquide. La stabilisation d'un sol nécessite l'addition d'électrolytes tels que HNO_3 , HCl , NH_4OH . Les espèces ioniques ainsi introduites s'adsorbent fortement à la surface des particules colloïdales et provoquent l'apparition de charges de surface. Les colloïdes ainsi chargés se repoussent et restent dispersés dans la solution à condition que leur masse soit suffisamment faible pour qu'ils ne décantent pas. L'évaporation du solvant conduit à la formation d'un gel par rapprochement des particules colloïdales.

Les gels polymériques constituent une seconde famille de gels dont la gélification est produite par polymérisation chimique dans le liquide à température voisine de l'ambiante. Ces gels sont habituellement produits à partir d'alkoxydes [72].

L'oxyde de titane a été préparé sur la base de la technique sol-gel initiée par Sterte [73] . Elle consiste à doser l'isopropoxyde de titane sur une solution d'acide chlorhydrique sous forte agitation. Le mélange est ensuite laissé sous agitation modérée pendant trois heures.

L'intercalation de l'hydroxyde de titane entre les feuillets de la bentonite se fait par mélange sous agitation d'une solution à 1 % massique de bentonite avec le polymère de titane formé de telle sorte que le rapport molaire soit de 40 mmole de Ti/ g de bentonite. Le produit obtenu est filtré puis séché à l'étuve à 40 °C. l'obtention du matériau sous sa forme finale se fait par calcination de celui-ci dans un four à 400 °C pendant 3 h ou micro-ondes à différents temps et puissance de calcination.

Lors de la calcination de notre photocatalyseur, nous avons pesé l'échantillon solide avant et après calcination . nous avons ensuite déterminé le taux de perte de masse en fonction de la puissance de chauffe pour les deux types de calcination à savoir le four (figure 3-1) et le micro onde (figure 3-2).

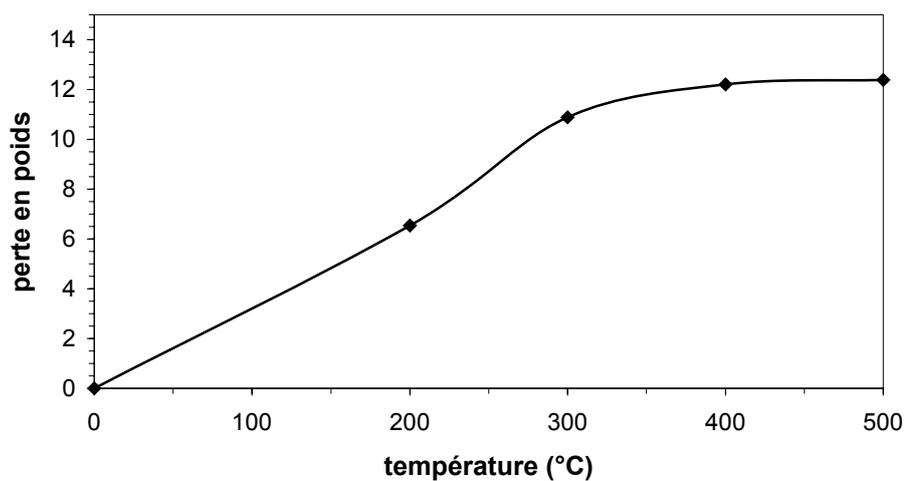


Figure 3-1: perte de poids en fonction de la température pour traitement au four

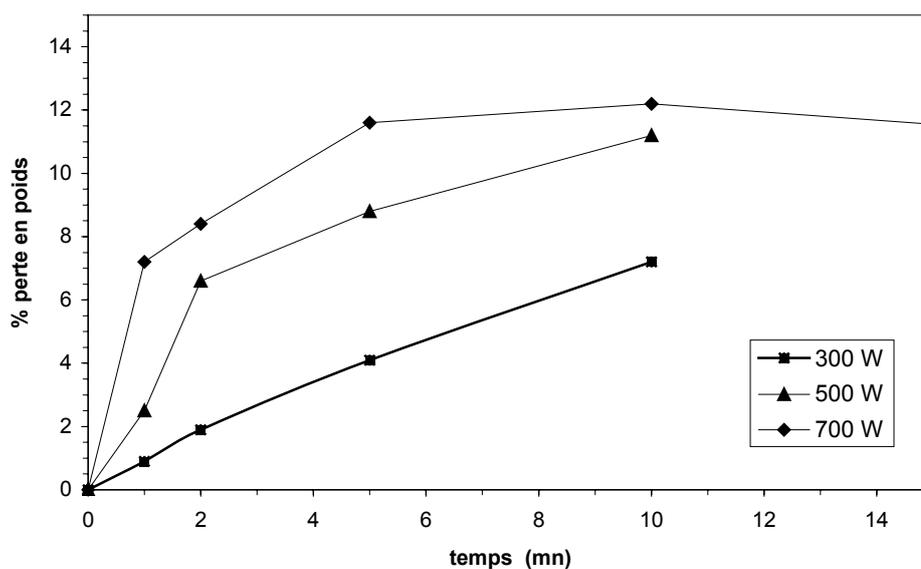


figure 3-2: perte de poids en fonction de la température pour traitement aux micro-ondes

Nous remarquons que pour la calcination conventionnelle qu'à partir de 400°C la masse de l'échantillon devient constante et qu'il n'y a plus de changement.

Tandis que pour le traitement aux micro ondes la puissance de 700 w nous donne une stabilisation de la masse à partir de 5 mn de traitement. la durée de traitement de 10 mn nous a paru donc suffisante.

3-2- Techniques expérimentales de caractérisation

3-2-1- Microscopie électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été effectuées à l'aide d'un appareil de marque LEO, de type stérioréacteur 440 couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS) de marque KEVEX. Le principe de la microscopie électronique à balayage réside dans les interactions des électrons avec la matière. Le bombardement d'un échantillon par un faisceau d'électrons conduit à des interactions entre les électrons incidents et les atomes de la cible. Trois cas de figures se présentent alors :

- les électrons subissent un choc élastique et rebondissent en perdant très peu de leur énergie. On parle d'électron rétrodiffusés dont l'analyse fournit des clichés en contraste de composition chimique. Les éléments de numéro atomique élevé possédant de forts coefficients de rétrodiffusion apparaissent en teinte plus claire que les éléments légers sur les clichés MEB effectués en utilisant ce genre d'analyse.
- les électrons incidents excitent les électrons des atomes de la cible qui remontent à la surface en subissant des chocs élastiques : ce sont les électrons secondaires, de très faible énergie ($E < 50$ eV). Le coefficient d'émission des électrons secondaires varie en fonction de l'angle d'incidence du faisceau avec la surface de l'échantillon, ce qui permet d'obtenir des renseignements de nature topographique. Ce sont des clichés de ce type qui seront ultérieurement présentés dans ce travail, l'appareil MEB utilisé permet d'accéder à une large gamme de grandissement (x 50 à x200 000).
- les électrons incidents excitent par le biais de chocs inélastiques successifs de nombreux atomes de la cible. Ceux-ci, pour revenir à leur état d'équilibre, se déséxcitent par émission d'un rayonnement X ou d'un électron auger. Le photon X émis est caractéristique de l'élément émetteur

et apporte des informations sur la composition du point cible. L'émission des photons X est détectée par un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) ce qui permet une caractérisation qualitative des éléments présents dans l'échantillon. Le détecteur de l'analyseur EDS est constitué d'un monocristal de silicium dopé au lithium et polarisé. l'analyse est réalisée sur un volume d'environ $1 \mu\text{m}^3$ ce qui rend difficile la caractérisation de particules nanométriques ou de films très minces. Par ailleurs, l'appareillage est limité en terme de détection de l'énergie des photons X à 20 keV . cela rend plus difficile l'analyse des éléments les plus lourds dont la raie d'émissions $K_{\alpha 1}$ apparaît à des énergies supérieures.

3-2-2- Diffraction des rayons X

Les analyses aux rayons X ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre de type INEL XRG 3000 à monochromateur de quartz et anticathode de cuivre ($\lambda_{K\alpha 1} = 1,54056 \text{ \AA}$). l'échantillon est fixe et le détecteur tourne à des angles Θ et 2Θ autour de l'axe du goniomètre. Les acquisitions sont réalisées dans le domaine angulaire $2\Theta = 5$ et 50° pour la bentonite sodique et $2\Theta = 5$ et 10° pour la bentonite pontée au titane suivant un pas de 0,01 degré par seconde. Les diagrammes expérimentaux ont été traités par le logiciel ANALYZE et les phases cristallines indexées ont été identifiées à l'aide du logiciel CMPR. À partir des mesures en $q - q$ la taille des cristallites des couches minces a été déterminée dans une direction cristallographique donnée, en appliquant la formule de Scherrer (3-1) [73]:

$$L = \frac{0,89\lambda}{(H - S)\cos\theta} \quad (3-1)$$

L : taille moyenne des cristallites en \AA

λ : Longueur d'onde de la raie excitatrice (1,5418 \AA)

θ : Angle de Bragg correspondant à la position de la raie

H : largeur à mi-hauteur de la raie considérée

s : Largeur due aux défauts de l'optique instrumentale.

3-2-3- Analyse granulométrie

La granulométrie a été déterminée grâce à un granulomètre laser Mastersizer 2000, de la compagnie Malvern, il permet de mesurer la distribution granulométrique (volume et nombre) d'une poudre. Celle-ci est déduite de l'interaction entre un ensemble de particules et un rayonnement incident. Le principe est appliqué pour des particules de 20 nm à 2 mm de diamètre qui sont préalablement dispersées dans un milieu liquide, au moyen d'ultrasons et d'agents dispersants si cela s'avère nécessaire.

3-2-4- Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrique d'un échantillon consiste à suivre l'évolution de sa masse au cours d'une variation programmée de température ou d'un traitement isotherme [74]. Les expérimentations peuvent être conduites sous vide ou sous une atmosphère gazeuse contrôlée (air, O₂, N₂,Ar). Cette méthode d'analyse donne des résultats quantitatives sur la composition de l'échantillon.

3 -3 - Caractérisation

3-3-1- Etude granulométrique

après calcination, le matériau, obtenu sous forme de bloc, a été soumis à un broyage afin d'avoir une poudre de surface spécifique plus grande. Les figures (3-3) et (3-4) nous montrent l'allure des courbes granulométriques de la bentonite sodique et de la bentonite pontée au titane. Nous remarquons que le diamètre moyen des particules de bentonite sodique avoisine les 6 µm, cette valeur nous indique que la purification a été menée d'une manière acceptable. L'opération de broyage du potocatalyseur a donné des particules dont le diamètre moyen est égal à 160 µm.

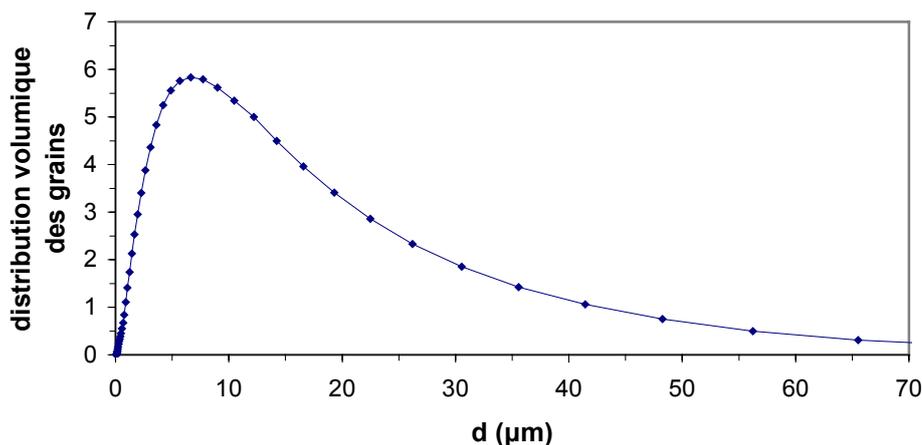


Figure 3-3: Diamètre moyen des particules de bentonite sodique

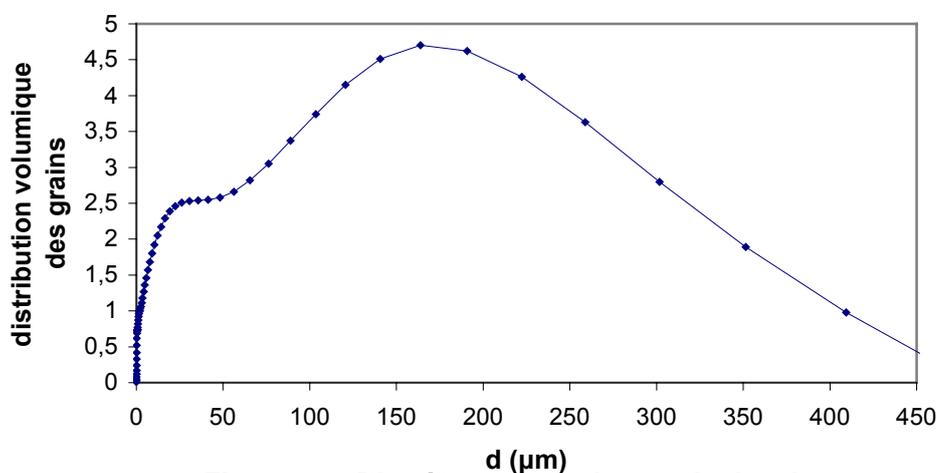


Figure 3-4: Diamètre moyen des particules de photocatalyseur

Nous avons voulu vérifier que les grains ne cassent pas au cours de l'opération d'agitation de la solution lors de la photodégradation. Nous avons préparé quatre solutions et nous les avons mises sous agitation à des intervalles de temps différents. La figure (3-5) nous montre d'abord que la courbe pour $t=0$ mn est légèrement décalée vers les grands diamètres par rapport aux autres courbes, c'est l'effet de l'agglomération des particules avant agitation, et qu'effectivement les autres courbes granulométriques se superposent, ce qui démontre que les grains du photocatalyseur ne sont pas friables.

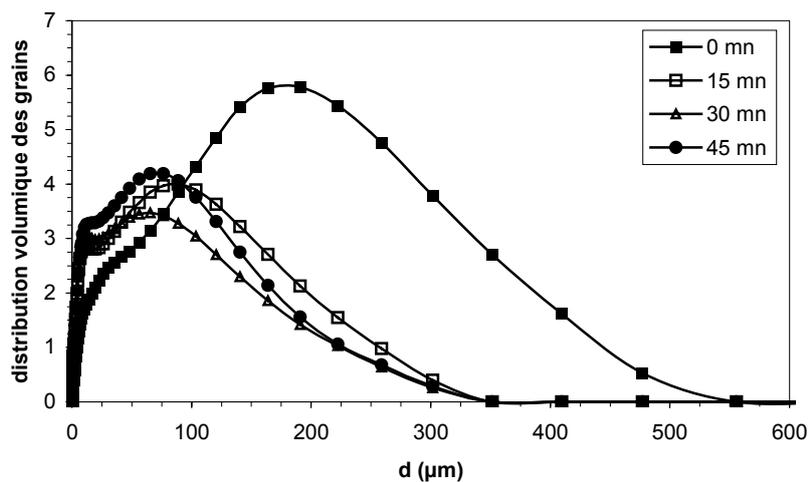


Figure 3-5: Effet de l'agitation sur le diamètre des grains pour différent temps d'agitation

3-3-2- Caractérisation par microscopie électronique à balayage.

Tout d'abord, nous montrons dans la figure d'EDS (figure 3-6) que le lavage de la bentonite sodique a été effectué convenablement, nous remarquons que les ions chlorures sont en très faible quantité.

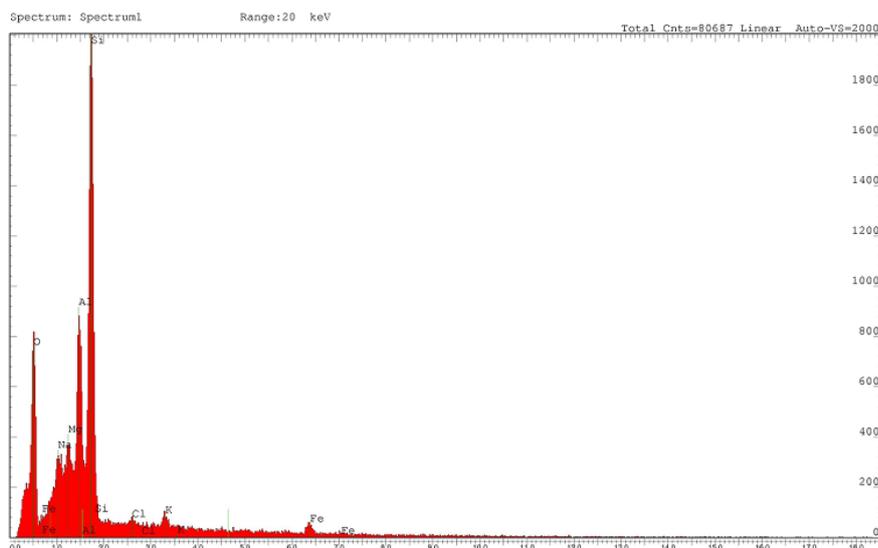


Figure 3-6 : Analyse EDS de la bentonite sodique

Les résultats de l'analyse au microscope électronique à balayage ont montré qu'effectivement le titane s'est intercalé entre les feuillets de la bentonite comme le montre la figure 3-7.

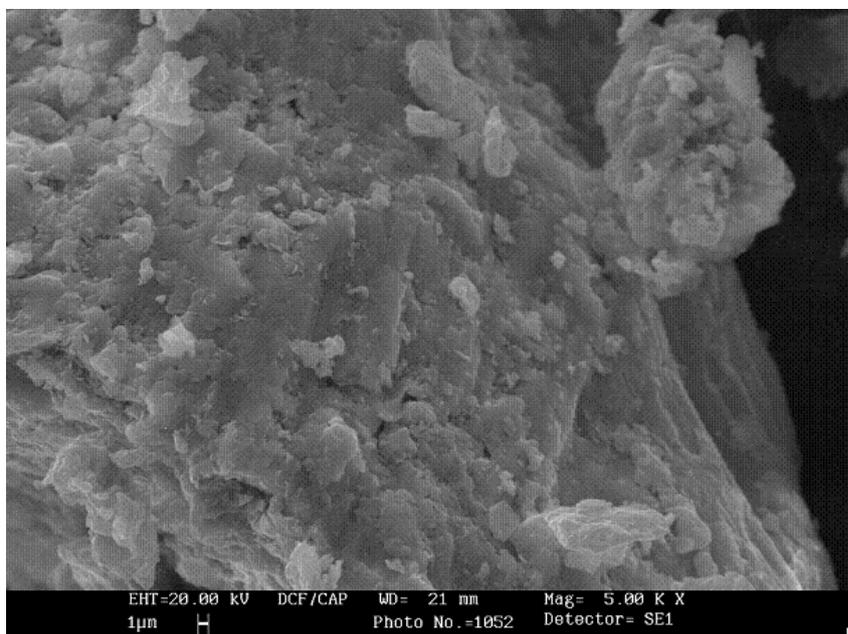


Figure 3-7 : Analyse au microscope électronique à balayage

l'analyse EDS montre qu'une grande quantité de titane s'est incrusté dans le matériau (figure 3-8)

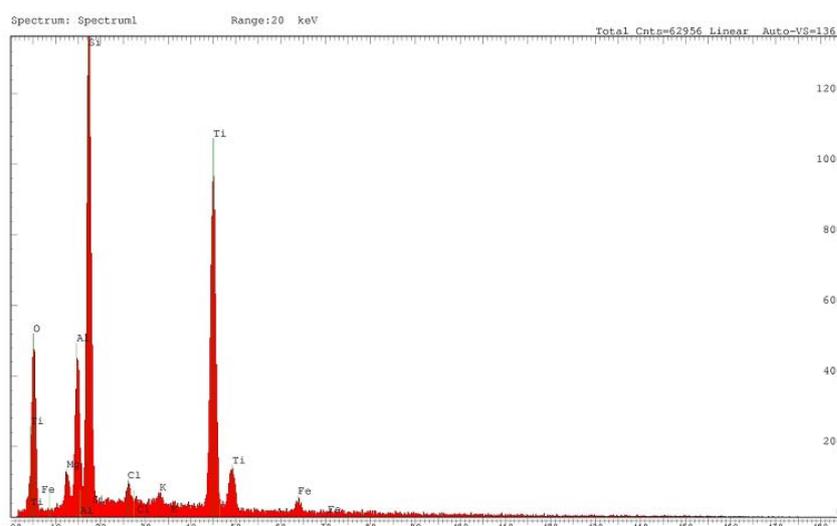


Figure 3-8 : Analyse EDS de la bentonite pontée

3-3-3- Résultat de l'analyse thermogravimétrique (ATG)

les courbes thermogravimétriques (ATG) (figure 3-9) montrent que la perte en poids enregistrée pour la Bent- TiO_2 /four 673 K, Bent- TiO_2 /M.O. et Na^+ -Montmorillonite, montrent deux palliers. La première perte entre 300 et 400 K correspond à l'élimination de l'eau physisorbée. De 400 à 850 K une perte négligeable est observée, sauf pour la Bent- TiO_2 /M.O.

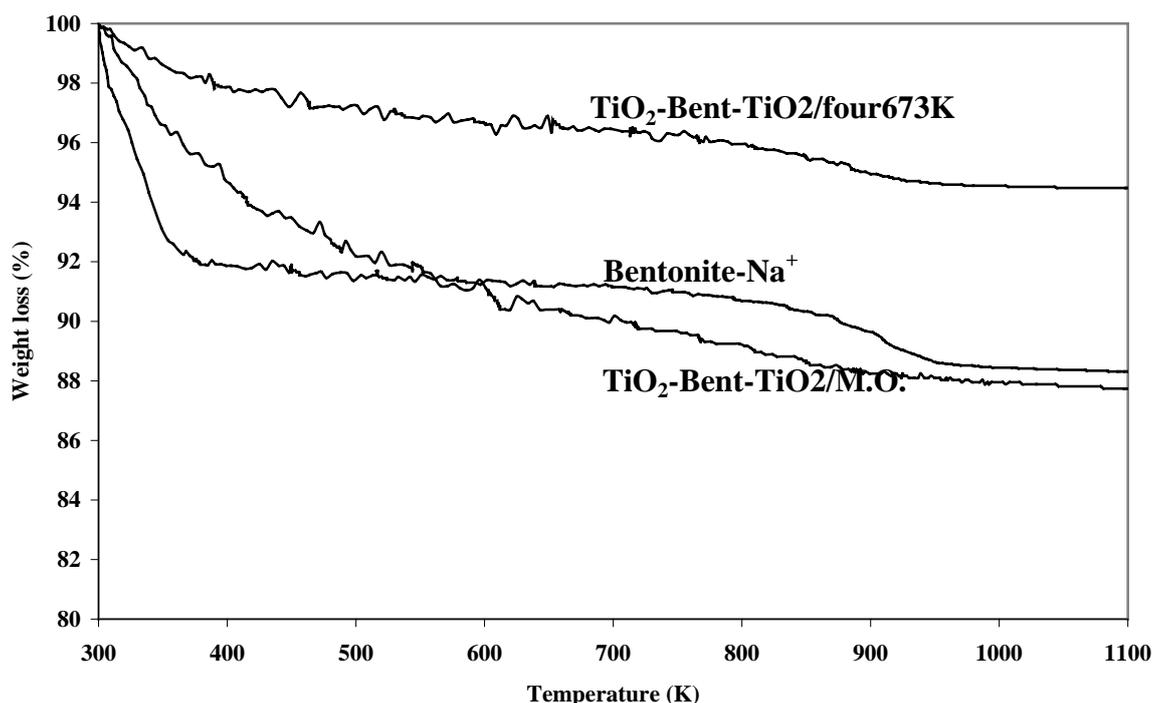


Figure 3-9 : courbes thermogravimétriques des différents matériaux

la seconde perte en poids est observée pour la Bent- TiO_2 /four 673 K et le Na^+ -Montmorillonite, entre 750 et 1050 K, est due à la déhydroxylation de la structure de l'argile prédite par Del Castillo [77]. Selon le même auteur, la perte continue en poids enregistrée pour la Bent- TiO_2 /M.O. démontre un important changement dans la structure du matériau par déhydroxylation des groupements OH associés au TiO_2 intercalé, combinée à la désydroxylation de la structure de la bentonite.

3-3-4--Diffraction des rayons X (DRX)

Le diffractogramme suivant représente les spectres pour les différents matériaux synthésés

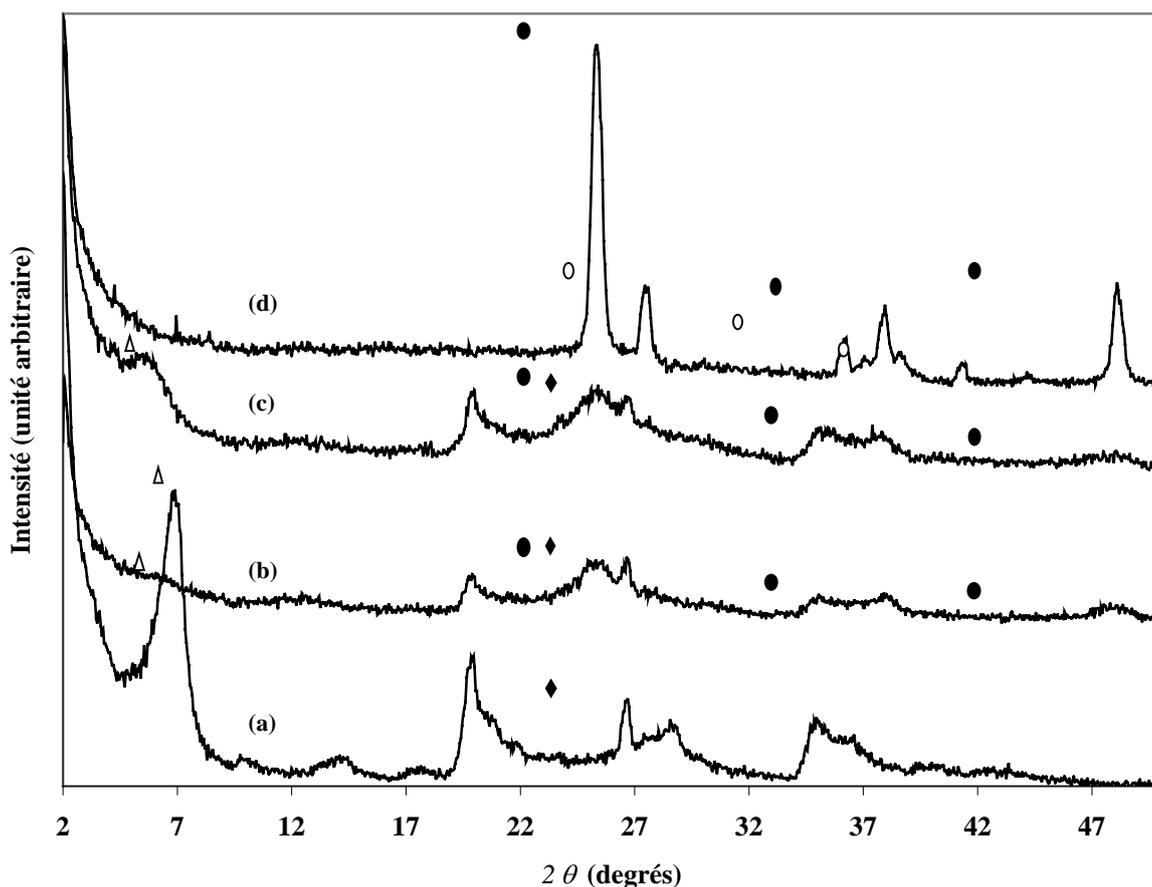


Figure 3-10 : Diffractogrammes DRX de (a) homo-ionique Na^+ -montmorillonite, (b) Bent- TiO_2 calcinée four (c) Mont- TiO_2 calcinée au M.O. et (d) TiO_2 P25. Symboles: \bullet raies de diffraction de l'anatase, \circ rutile, \blacklozenge quartz et impureté, Δ (001) raies de diffraction des silicates .

3-3-4-1- Bentonite sodique

Les diffractogrammes des argiles précurseurs (bentonite naturelle et montm-Na) présentés sur la (figure 3-10) révèlent la présence des minéraux

argileux et de phases cristallines essentiellement sous forme de tectosilicates (quartz, feldspath,...).

L'examen de ces spectres confirme réellement une bonne purification de la bentonite avec:

- une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz située à $2\theta = 26,8$
- une intensification de certaines raies localisées à $2\theta=5,7$ et 29°
- apparition de nouvelles raies masquées initialement par le quartz surtout vers $2\theta = 15$ et 17° .

3-3-4-2- Photocatalyseur Bent-TiO₂.

La distance basale D001 aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ sont caractéristiques de la périodicité d'empilement des couches comme le montre les distances basales qui sont respectivement égales à 12,8 Å pour la montmorillonite sodique, 14,7 Å pour la Bent- TiO₂/four 673 et 17,6 Å pour la Bent-TiO₂/M.O. D'après ces résultats, on peut conclure que l'intercalation de TiO₂ dans la montmorillonite est efficace. Le plan 001 qui est difficile à observer sur le diffractogramme de la Bent- TiO₂/four 673 K, indique un empilement désordonné de la structure en couche (pics faibles et élargis [76], L'espacement basal n'est pas très élevé ceci fut également observé par Del Castillo et al [78].

Les pourcentages d'anatase et rutile polymorphe obtenu par synthèse du matériau ont été estimés, à partir des tables d'étalons DRX, par comparaison avec le TiO₂-P25 (80% anatase/20% rutile). La forme rutile, dans les deux échantillons préparés, est absente et une gamme élargie de diffraction est observée pour $2\theta = 25^\circ$, ce qui correspond à l'anatase (100%). La structure de l'anatase est cristallisée partiellement. La taille des cristallites déterminée à partir du plan de diffraction (101) de l'anatase et en utilisant l'équation de Sheerer [73], montre que les nanoparticules de TiO₂ sont présents sur le photocatalyseur préparé sous micro-ondes (6,7 nm), 17,6 nm pour la Bent- TiO₂/four 673 K et 29 nm pour TiO₂-P25.

3-3-5-Détermination du point de charge zéro (PZC) du photocatalyseur

La détermination du pH du point de charge zéro appelé également pH_{PZC} est mesuré par la méthode de la dérive du pH (pH DRIFT) [75] , 50 cm³ d'une solution de NaCl est placé dans un bain thermostaté à 25 °C. On fait barboter de l'azote pour éviter la dissolution de CO₂ . le pH est ensuite ajusté entre la valeur initiale 2 et finale 12 par ajout de HCl ou NaOH. Les solutions sont ensuite laissées sous agitations et sous barbotages d'azote pendant 48 h. après ce laps de temps, on mesure le pH finale de chaque solution et on trace la courbe pH finale en fonction du pH initiale. L'intersection de la courbe avec la première bissectrice nous donne la valeur de la PZC égale à 5,6. (figure 3-11)

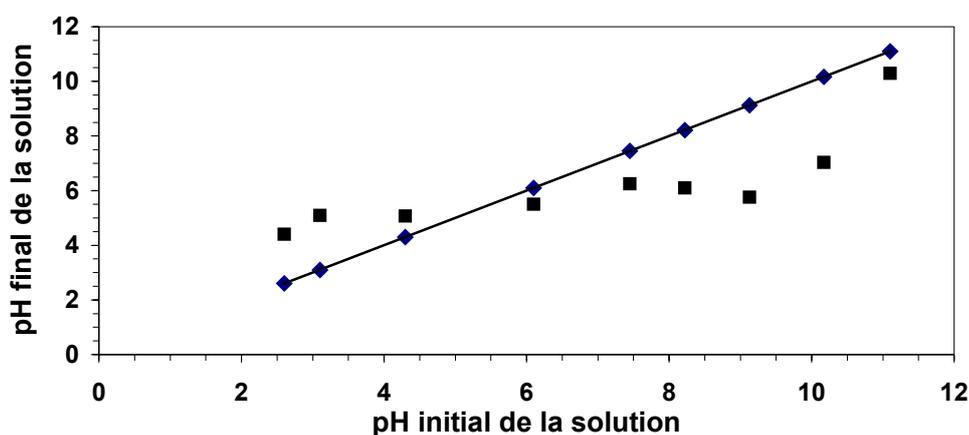


figure 3-11: détermination du point de charge zéro du photocatalyseur

3-4- Essais d'adsorption du colorant sur le support Bent-TiO₂

Une attention particulière a été portée au phénomène d'adsorption tant sur le plan cinétique qu'à l'équilibre. Il a été montré que dans le cas étudié il existait une forte corrélation entre adsorption et activité photocatalytique et que des processus de transfert limitaient partiellement la cinétique de la réaction.

Les tests d'adsorption ont été menés sur une durée de 5 heures afin d'établir l'équilibre (qui correspond à l'équilibre entre le nombre de moles de

colorant adsorbé et le nombre de mole désorbé), des solutions de volume égal à 50 cm^3 et de différentes concentrations en rouge solophényl ont été préparées et agitées à l'aide d'agitateurs magnétiques en présence de 0,1 g de matériaux, nous représentons sur le figure (3-12) les courbes d'adsorptions sur différents supports à $\text{pH} = 5,8$.

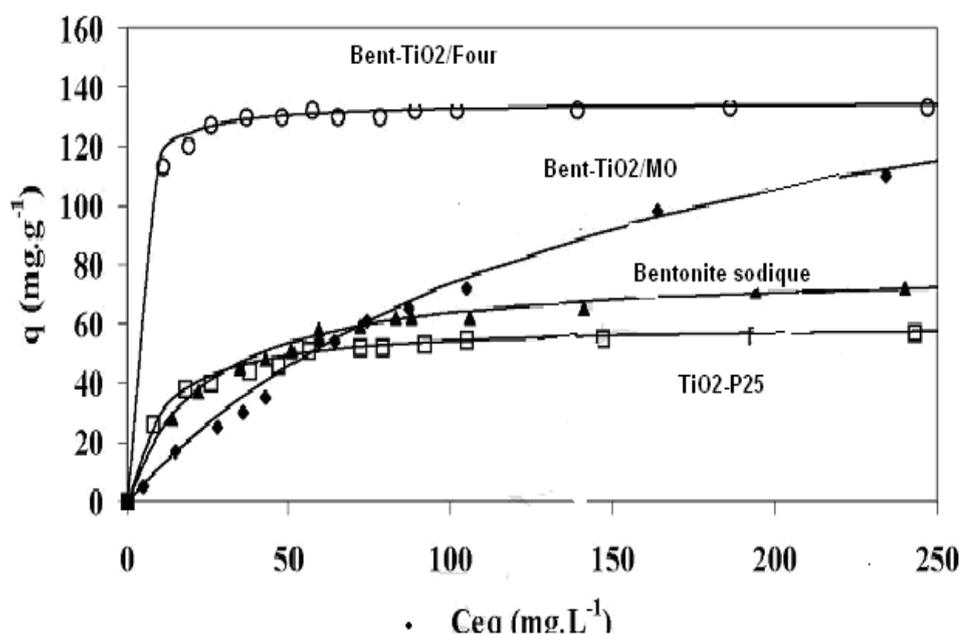
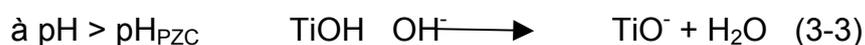
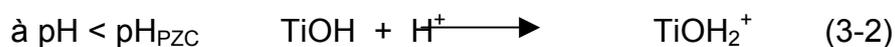


Figure 3-12 : Isothermes d'adsorption de RS3BL sur différents supports à $\text{pH} = 5,8$.

Le pourcentage d'adsorption du colorant à différents pH est représenté sur la figure (3-13). Le catalyseur donne de meilleurs taux d'adsorptions à pH acide figure (3-14). A l'inverse, le taux d'adsorption pour un pH basique est beaucoup plus faible ce qui dénote de l'importance d'ionisation de la surface. Les réactions à la surface peuvent être données à différents pH comme suit :



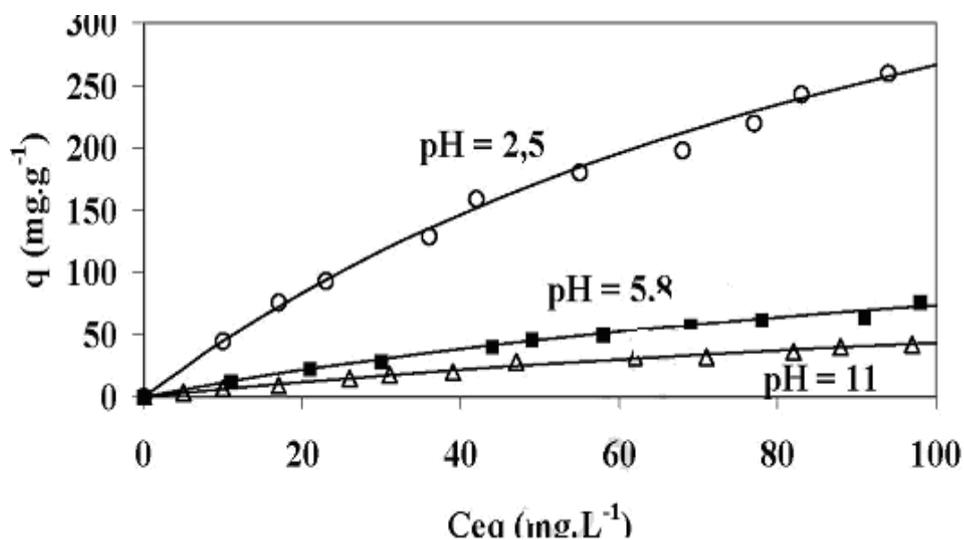


Figure 3-13 : isotherme d'adsorption du RS3BL sur le photocatalyseur calciné au micro-onde à différents pH

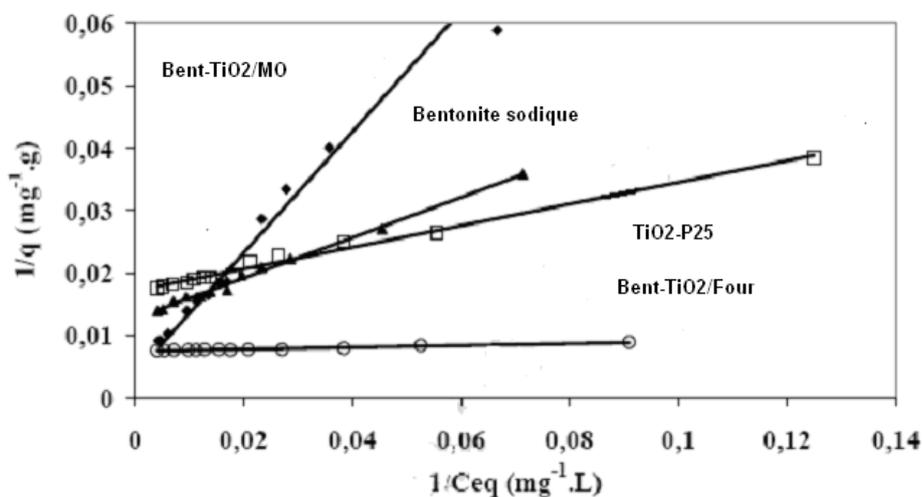


Figure 3-14 : Linéarisation des isothermes d'adsorption de RS3BL selon le modèle de Langmuir à pH = 5,8.

La détermination de la capacité maximum d'adsorption (figure 3-13) et du coefficient d'adsorption du colorant rouge solophényl 3BL à pH= 5,8 ; 2,5 et 11 effectués sur le photocatalyseur synthétisé TiO_2 -Bent /MO et TiO_2 -P25. Les

résultats reportés sur le tableau (3-2) sont en accord avec l'équation linéaire de Langmuir (3-4).

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_{\max} \cdot K_{\text{ads}} \cdot C_{\text{eq}}} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3-4)$$

Tableau 3-2 : Capacité maximale d'adsorption (q_{\max}) du colorant RS3BL sur les photocatalyseurs, les coefficients d'adsorption à l'équilibre (K_{ads}) et la surface de recouvrement θ_{\max} , basée sur le calcul à partir des deux valeurs extrêmes de la surface de la molécule de colorant (70 et 320 Å²)

| PH | Na ⁺ -Montmorillonite | | | TiO ₂ -P25 | | | TiO ₂ -Bent/M.O. | | |
|------|---|-------------------------------------|-----------------|---|-------------------------------------|-----------------|---|-------------------------------------|-----------------|
| | K_{ads} (L.mg ⁻¹) | q_{\max} (mg.g ⁻¹) | θ_{\max} | K_{ads} (L.mg ⁻¹) | q_{\max} (mg.g ⁻¹) | θ_{\max} | K_{ads} (L.mg ⁻¹) | q_{\max} (mg.g ⁻¹) | θ_{\max} |
| 2.5 | 0.055 | 417 | 1.4- | 0.083 | 78 | 0.5- | 0.0083 | 588 | 1.2- |
| | | | 6.5 | | | 2.2 | | | 5.5 |
| 5.8 | 0.042 | 79 | 0.3- | 0.094 | 60 | 0.4- | 0.0066 | 185 | 0.4- |
| | | | 1.2 | | | 1.7 | | | 1.7 |
| 11.0 | 0.014 | 29 | 0.1- | 0.032 | 36 | 0.2- | 0.0053 | 125 | 0.3- |
| | | | 0.5 | | | 1.0 | | | 1.2 |

Les surfaces de recouvrement des matériaux ont été calculées à l'aide de l'équation (3-5), en supposant que le colorant s'adsorbe sur la surface du photocatalyseur en une monocouche.

$$\theta_{\max} = \frac{q_{\max} \cdot N_A \cdot A_{\text{colorant}}}{M_{\text{colorant}} \cdot A_{\text{photocatalyseur}}} \quad (3-5)$$

θ_{\max} : surface de recouvrement (Å²)

q_{\max} : quantité maximale adsorbée (m/g)

N_A : nombre d'Avogadro (molécules/mol)

A_{colorant} : surface de la molécule du colorant (\AA^2)

$A_{\text{photocatalyseur}}$: surface du photocatalyseur (\AA^2)

M_{colorant} : masse molaire du colorant (g/mol)

d'après ces résultats, nous remarquons que le photocatalyseur Bent-TiO₂/MO possède une grande surface spécifique de 151 m² /g comparé à celles des autres photocatalyseurs qui sont respectivement de 123 m² /g pour la Bent-TiO₂/ Four et 50 m² /g pour TiO₂-P25, ces valeurs sont similaires à celles trouvées par Belessi et al [78].

3-5- Essai photocatalytique

deux réacteurs ont été utilisés pour la réalisation des tests photocatalytiques dans le domaine du visible, un réacteur à lampe de mercure haute pression HQL 250 W et un Sun-Test qui simule les radiations solaires.

3-5-1- Réacteur à lampe de mercure haute pression HQL 250 W

Le réacteur, de 55 mm de diamètre en verre pyrex cylindrique, est placé dans un bain thermostaté permettant d'effectuer des irradiations à température constante, 25 ± 1 ° C. . les suspensions aqueuses de colorant ont été irradiées avec une lampe à mercure haute pression de marque OSRAM HQL de 250 W. elle a un spectre d'émission dans le visible ($\lambda > 290$ nm à cause de l'action de filtrage du pyrex) fournissant un flux 9.2 mW/cm² à 365 nm et nul à 254 et 312 nm, mesuré avec un Powermeter Vilbert-Lourmat VLX-3W. Le nombre de photons potentiellement absorbés par TiO₂ est d'environ $1,3 \times 10^{18}$ photons.s⁻¹. Le volume de la solution à traiter est de 100 ml. Les irradiations ont été effectuées dans le cadre naturel, à pH = 5,8, en présence du colorant. Une agitation mécanique fonctionne par le haut du réacteur.(schéma 3-2)

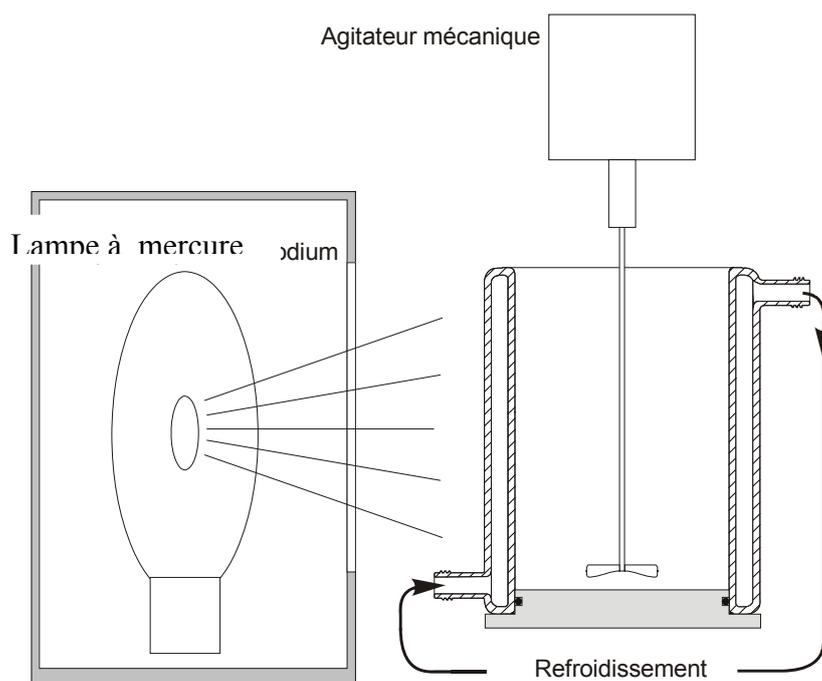
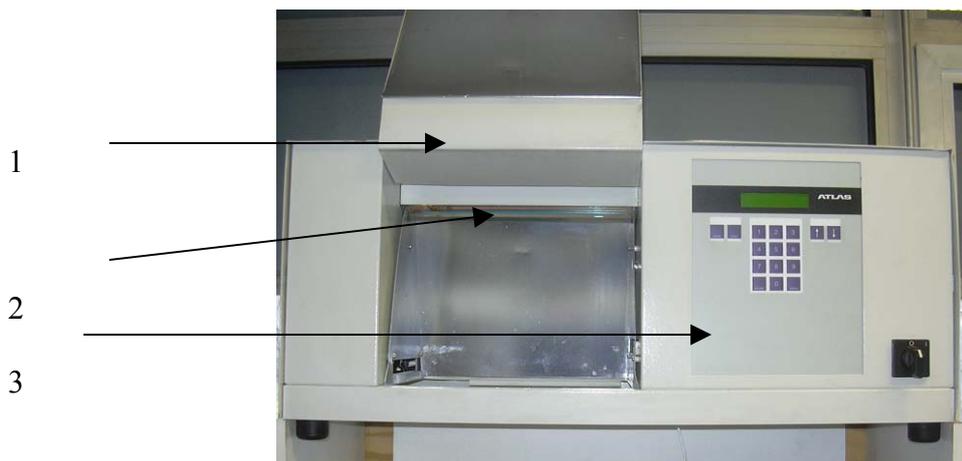


Schéma 3-2 : Schéma d'installation du photoréacteur à lampe de mercure

3-5-2- Le réacteur simulateur des rayonnements solaire « Sun-Test »

les essais photocatalytiques ont été menés dans un Sun-test qui simule les radiations solaires (schéma III-3). Un programme permet de choisir un mode d'irradiation donnant la puissance et le temps d'irradiation.



- (1)- porte de fermeture
- (2)- Lampe
- (3)- programmeur

Schéma 3-3 : réacteur Sun-Test

3-5-2-1- Caractérisation chimique.

3-5-2-1-1- Dosage du peroxyde d'hydrogène

le dosage du peroxyde d'hydrogène permet d'estimer la concentration des radicaux libres OH° générés lors de la sonolyse ou/et de la photodégradation.. la méthode est basée sur la formation des ions iodures par réactions dans la cellule de mesure du peroxyde d'hydrogène avec l'iodure de potassium en présence d'heptamolybdate de potassium comme catalyseur. La mesure se fait au spectrophomètre UV-Visible à la longueur d'onde de 352 nm. La concentration d'eau oxygénée est calculée selon l'équation (III-6) :

$$\begin{aligned}
 C_{\text{H}_2\text{O}_2} &= \text{DO} \cdot (V_{\text{sol}} + V_{\text{KI}} + V_{\text{Molybdata}}) / 26400 \cdot V_{\text{sol}} \\
 &= \text{DO} \cdot 1,22 / 26400 \cdot 1
 \end{aligned}
 \tag{3-6}$$

le volume de la cellule étant égale à 1,4 ml

on utilisera le mode de mesure du spectrophotomètre en « time course » avec un temps de réaction de 5 à 6 mn afin que la réaction entre les réactifs soit complète [79].

3-5-2-1-2- Dosage au KI

le dosage de KI permet de déterminer la concentration de tous les radicaux issus des différents éléments présents dans la solution. On prend 200 ml d'une solution 0.1 M en KI. La solution est sonolysée et/ou irradiée. Les radicaux formés vont oxyder le KI pour former I_3^- celui-ci est dosé à la longueur d'onde de 352 nm [79].

la concentration en radicaux OH° est calculée à l'aide de la relation de Beer-lambert (3-7)

$$C = A/\epsilon.l \quad (3-7)$$

A: absorbance de la solution

ϵ : coefficient d'extinction 26400 pour I_3^-)

l : chemin optique de la cellule(1 cm)

3-5-3- Etude de la dégradation du colorant sous les rayonnements UV-visible

avant d'entamer les essais de dégradation, des tests de photolyse, menés sur une période d'un mois (avril) sous un rayonnement naturel, ont montré une stabilité du colorant à la lumière du soleil. Ceci démontre une faible biodégradabilité de notre produit.

3-5-3-1- Résultats d'essai de photolyse

Les résultats des essais de décomposition du rouge solophényl sous l'effet des radiations lumineuses ultraviolettes et en absence du catalyseur sont présentés dans la figure 3-15,

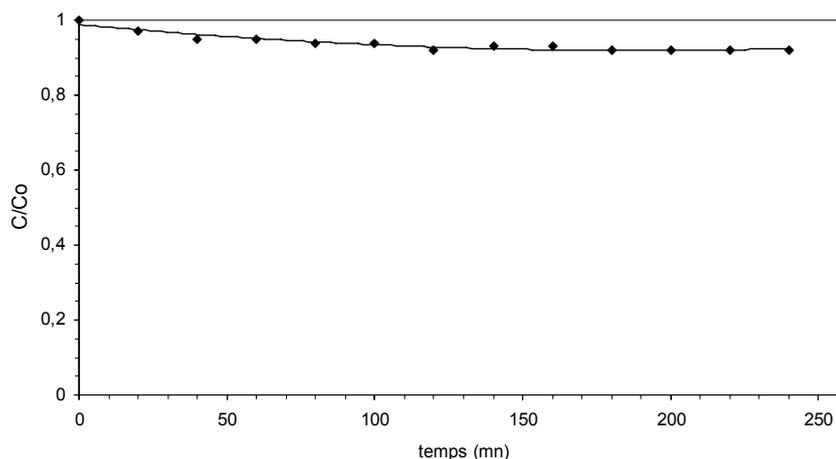


Figure 3-15 : Dégradation du rouge solophényl, en présence des radiations lumineuses (photolyse).

D'après ce résultat, on constate que l'effet des radiations lumineuses sur la décomposition du colorant est très faible, et que le processus de photolyse est très lent, d'où le rendement de dégradation est très faible, n'a pas dépassé 6% après une durée de trois heures et demi d'irradiation, Donc le colorant non dégradé en milieu naturel d'où la nécessité d'un traitement.

3-5-3-2-. Essai d'adsorption

L'évolution de la concentration du colorant en fonction du temps en présence du catalyseur, présentée dans la figure III-16, a été réalisée pour une solution de volume 100 ml à pH égale à 5,8.

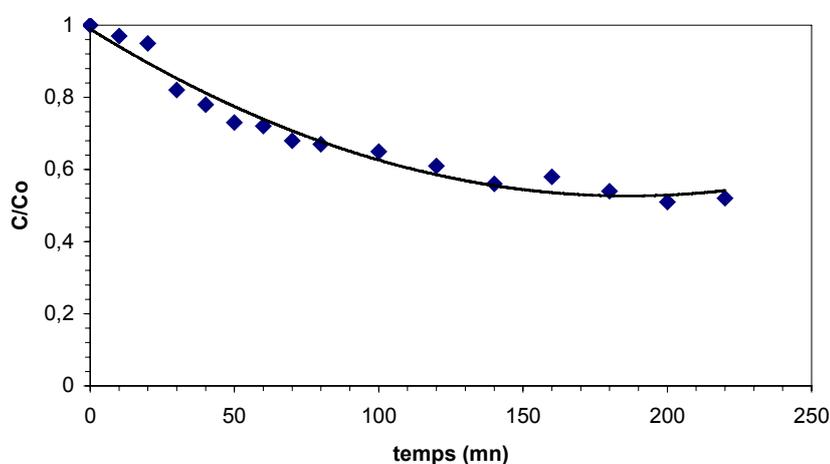


Figure III-16 : courbe d'adsorption du colorant rouge solophényl 3BL

D'après les résultats obtenus, on constate que le photocatalyseur possède une bonne capacité adsorptive. Le taux d'adsorption du colorant est de l'ordre de 40 % au bout de 3 heures et 40 minutes.

3-5-4- Dégradation photocatalytique dans le Réacteur à lampe de mercure haute pression HQL 250 W

un premier essai fut effectué sous les conditions opératoires suivantes :

- volume de la solution 100 ml
- concentration du colorant rouge solophényl 100 mg/l
- charge du photocatalyseur 250 mg/l
- pH de la solution 5,8 (pH des eaux de rejet de l'unité textile)

En présence de la bentonite pontée au titane et sous les radiations lumineuses, l'amélioration du procédé de photodégradation est remarquable (figure 3-17)

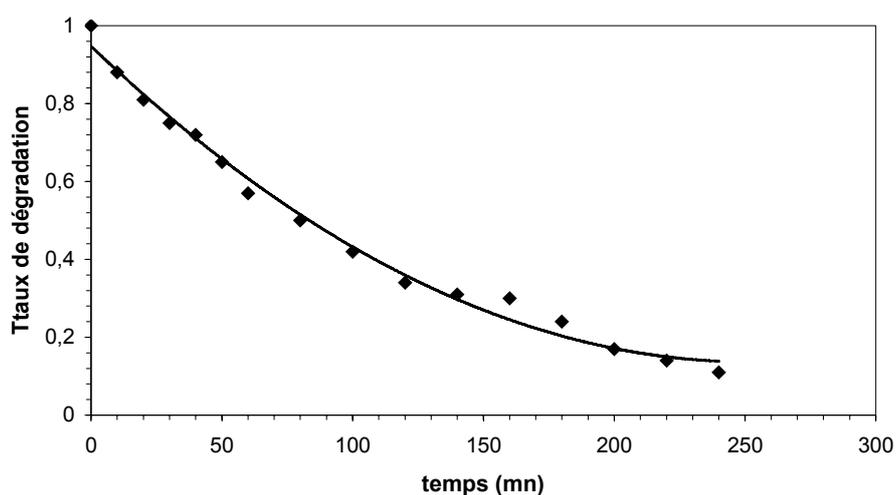


Figure 3-17 : Essai de dégradation du colorant rouge solophényl (RS3BL)

En effet l'avancement de la réaction de décomposition du polluant obtenu après 3 heures et 40 minutes d'irradiation est de 61%.

3-5-4-1- Influence de l'oxygène.

L'introduction de l'oxygène dans le milieu réactionnel a changé radicalement le chemin de la cinétique de la dégradation du colorant (figure 3-18-a).

A l'aide d'une pompe à air et un débitmètre nous avons introduit de l'air directement au sein de la solution à traiter. nous avons gardé les mêmes conditions opératoires à savoir :

- volume de la solution 100 ml
- concentration du colorant rouge solophényl 100 mg/l
- charge du photocatalyseur 250 mg/l
- pH de la solution 5,8

l'agitation a été remplacée par le barbotage de l'air dans la solution.

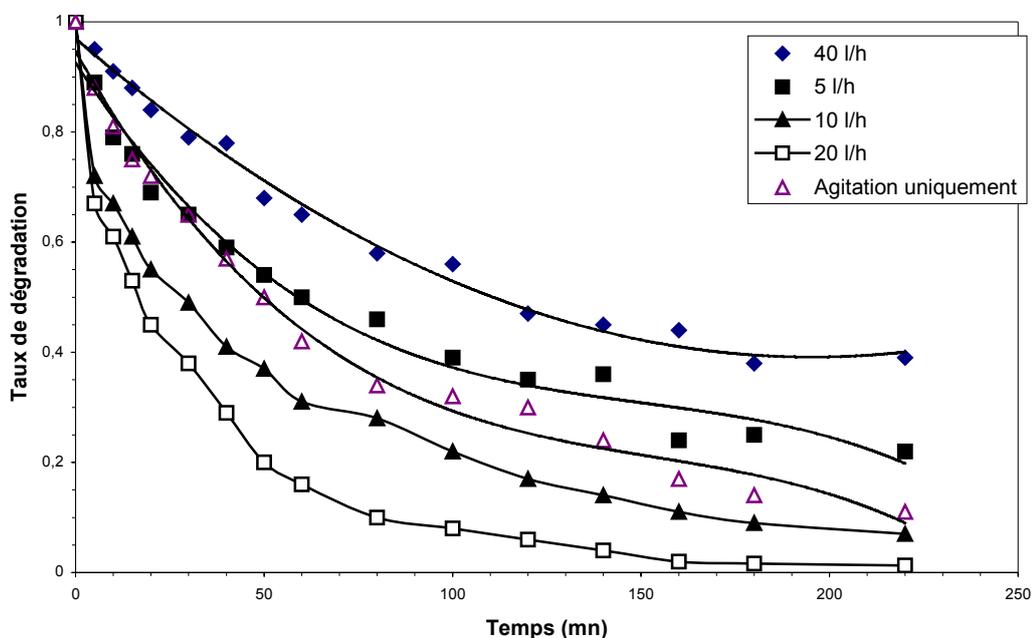
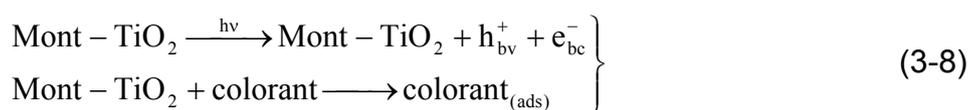


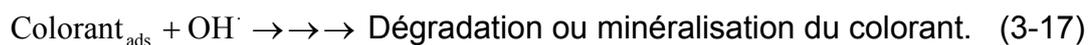
Figure 3-18-a : Effet du débit d'air sur le taux de dégradation

Le taux de dégradation du colorant augmente proportionnellement avec l'augmentation du débit d'oxygène, à titre d'exemple à $t = 220$ min le taux atteint 85% et 95% pour 5 et 10 litres par heure respectivement.

Le barbotage de l'oxygène dans la suspension aqueuse permet l'adsorption d'une plus grande quantité d'oxygène par le catalyseur, provoquant une accélération de la réaction d'oxydation. Le dioxygène (accepteur d'électron) réagit avec les électrons pour former les radicaux superoxyde O_2^- . Cette réaction limite la recombinaison des charges.

Le mécanisme expérimental de la réaction peut être représenté dans l'arrangement suivant:





Les radicaux hydroxyles (OH^{\cdot}) sont considérés comme les principales espèces réactives responsables des réactions de dégradation.

La figure 3-18-b représente l'évolution du taux de dégradation du colorant au bout de 220 min pour les différents débits d'air.

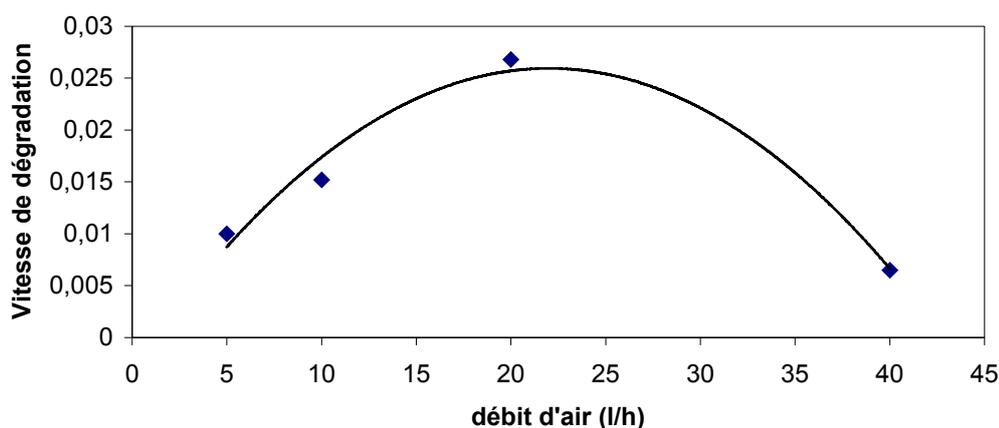


Figure 3-18-b: Vitesse de dégradation en fonction du débit d'air

L'augmentation du débit d'oxygène n'implique pas systématiquement l'augmentation du taux de dégradation car à 20 et 40 litres d'air/h, le taux d'élimination était de 91% et 50% respectivement, ceci est dû au fait que l'excès d'air entraîne le dégazage de la solution. La vitesse de dégradation la plus élevée correspond à un débit d'air de 10 l/h.

3-5-4-2-. Influence du pH sur le processus de photocatalyse

nous avons étudié l'influence du pH de la solution à traiter sur le taux de dégradation du colorant en gardant les autres paramètres constants :

- volume de la solution à traiter 100 ml.
- concentration en colorant 100 mg/l.
- charge en photocatalyseur 50 mg/l.

le pH est fixé par des solutions d'acide chlorhydrique et de soude molaires. les résultats sont reportés sur le graphe (3-19).

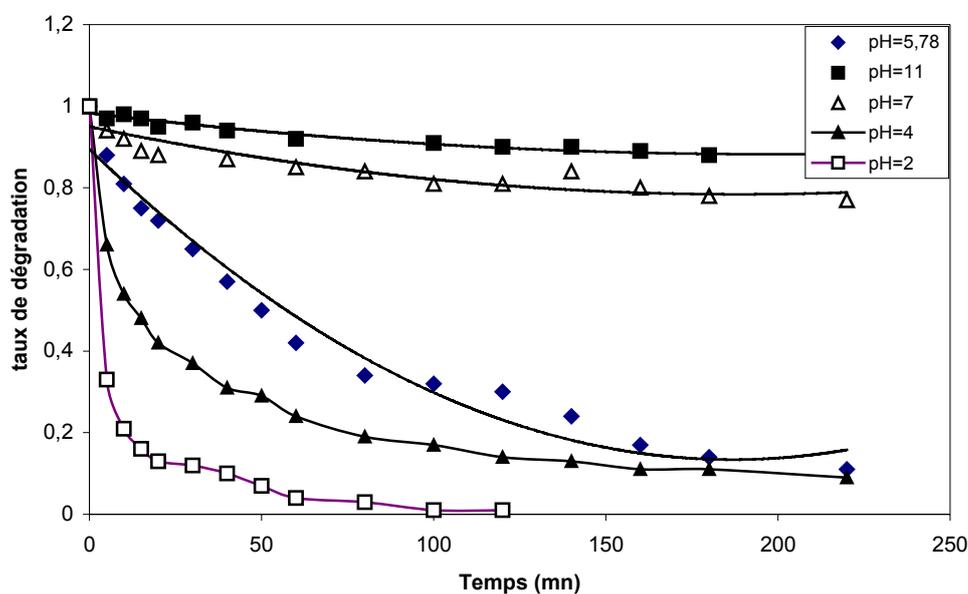


Figure 3-19: Influence du pH sur le Taux de dégradation

La valeur du pH a un effet sur la cinétique de la réaction. D'après la figure (3-19), le meilleur taux de dégradation est obtenu à pH = 2 (99,89%), à pH = 4 la dégradation était 96,1% et pour pH = 5,78 (pH naturel), la dégradation était de l'ordre de 95%, chaque expérience ayant durée 3 heures et 30min, par contre à pH=7 et 11, la dégradation du colorant était très faible (15%) et (13%) respectivement. Ces résultats sont bien expliqués par le schéma III-3 qui montre les espèces en présence à différents pH [80],

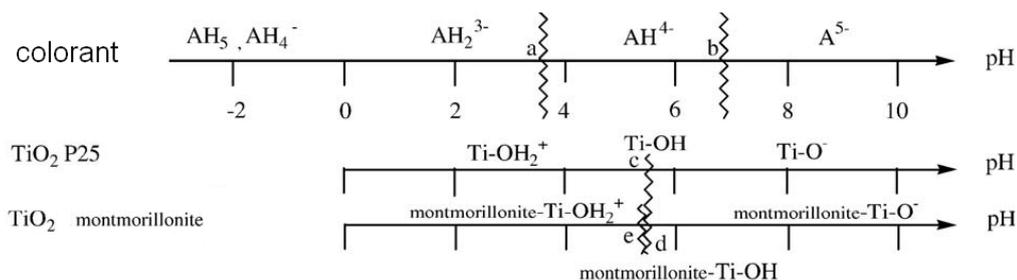


Schéma 3-3 : schéma de prédominance des espèces

Cet effet explique que les propriétés d'absorption des particules Bent-TiO₂ dépendent fortement du pH de solution.

La dégradation catalytique des molécules du polluant (rouge solophényl) dans leur forme anionique (chargés négativement) sont plus facilement dégradées à une basse valeur de pH quand la surface des particules photocatalytiques est positivement chargée.

A pH alcalin, la dégradation photocatalytique est favorable pour des molécules présentes dans leur forme cationique (positivement chargée).

Bien qu'à pH =2 (très acide) la photodégradation soit complète, nous ne travaillons pas dans ces conditions afin d'éviter d'avoir des rejets acides dans la nature. Donc nous avons préféré travailler à pH de rejet de l'unité qui est de 5,8.

3-5-4-3- Influence de la concentration initiale du catalyseur.

L'étude a été menée sur quatre essais de 0,5 à 5 g/l. la concentration du colorant est fixée à 100 mg/l (voisine de la concentration du rejet de l'unité textile prise comme pilote) et le pH à 5,8 qui est le pH de rejet des eaux usées. nous avons suivi l'évolution de la concentration résiduelle par rapport à la concentration initiale en fonction du temps d'irradiation (figure 3-20).

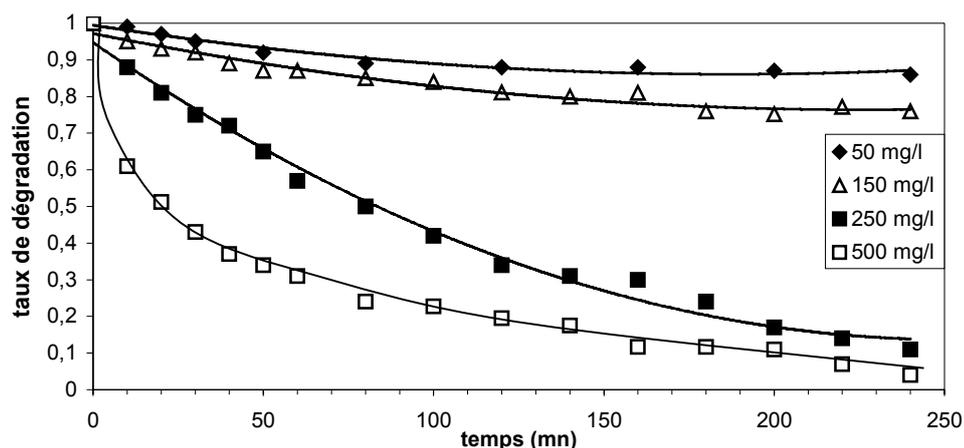


Figure 3-20: Influence de la concentration initiale du photocatalyseur

Pour une masse de 50, 150, et 250 mg de Mont-TiO₂, le taux de dégradation est de 18%, 28% et 91% respectivement, le meilleur pourcentage d'élimination 98,2% est obtenue pour une masse de 500 mg du catalyseur pendant 220 min d'irradiation.

Ainsi, beaucoup de travaux signalent qu'une augmentation de la constante apparente de dégradation (k_{app}) ainsi qu'une augmentation de la charge du photocatalyseur (de 0.1 à 1 g.L⁻¹) est observée juste avant que le k_{app} n'atteigne un plateau dans la gamme de 2 à 3 g.L⁻¹ [81] [82] [83].

La courbe (3-21) montre qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration du catalyseur, la vitesse initiale de dégradation devient de plus en plus grande, mais à 5 g/l cette vitesse s'atténue, dans notre cas, nous n'avons pas observé de palier dû à l'effet d'écran des particules solides en suspensions.

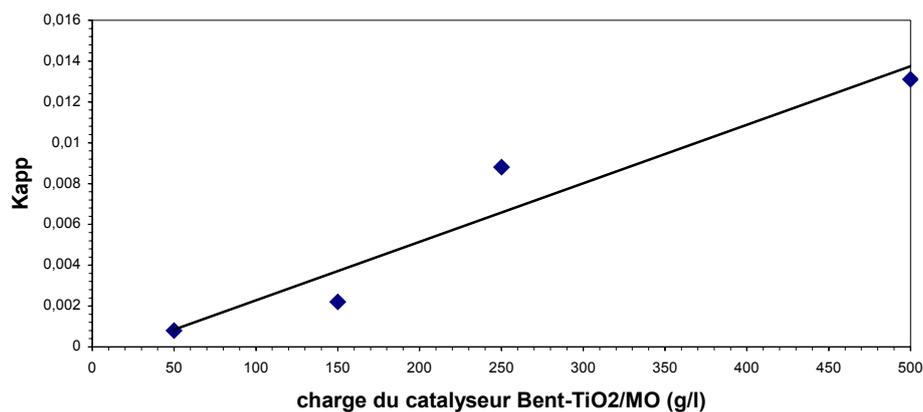


Figure 3-21: Evolution de la constante de dégradation en fonction de la charge du catalyseur

3-5-4-4- Influence du type de calcination du catalyseur.

L'étude comparative entre différents catalyseurs :

1. Calcination conventionnelle (au four 400°C).
2. Calcination au micro-onde.

La courbe donnant la dégradation photocatalytique (figure 3-22) du colorant RS3BL montre une vitesse apparente de dégradation de pseudo premier ordre selon l'équation (3-18), comme prévu par Bahnemann, [84] et Konstantinou, [85], applicable aux faibles concentrations

$$\ln \left(\frac{C}{C_0} \right) = k_{app} \cdot t \quad (3-18)$$

où K_{app} est la constante de vitesse apparente de pseudo premier ordre, cette dernière est fonction du type de préparation du photocatalyseur.

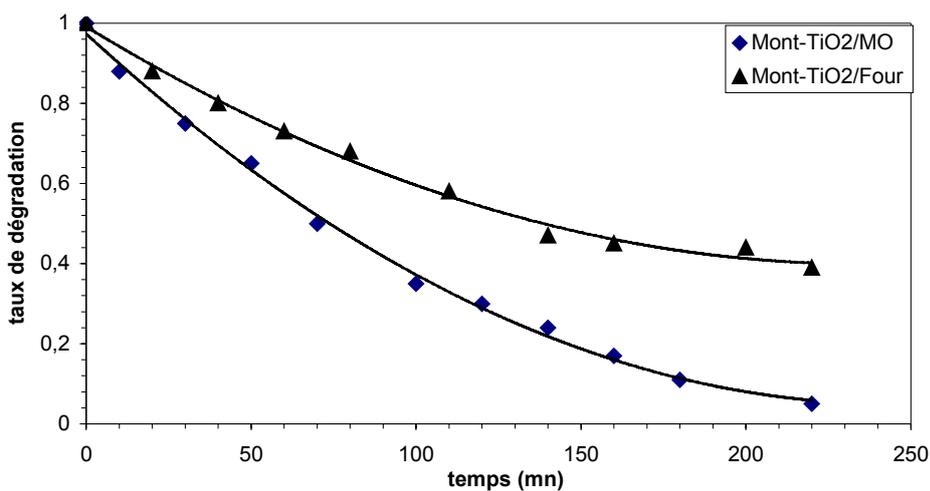


Figure 3-22: Effet du type de calcination

Le matériaux préparé par micro-onde a donné de meilleurs résultats par rapport à celui préparé par la méthode conventionnelle à savoir calcination au four à moufle, les constantes de dégradation de pseudo premier ordre sont respectivement égales à 0,01 et 0,004 mn⁻¹.

3-5-4-5- Photodégradation du colorant en présence du dioxyde de titane (P25 Dégussa).

Pour être dans les mêmes conditions opératoires nous avons estimé la quantité de TiO₂ présente dans la masse de photocatalyseur Bent-TiO₂ utilisée dans la manipulation à 1,2 g/l. L'utilisation du dioxyde de titane (P25) comme photocatalyseur pour la dégradation du rouge solophényl a permis d'obtenir un rendement d'oxydation de 95% après 220 min d'irradiation (figure 3-23)

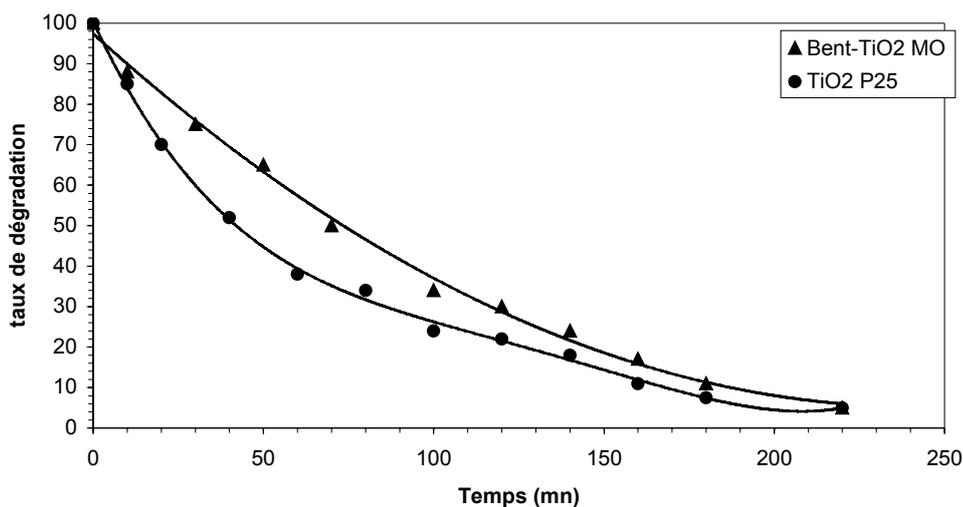


Figure 3-23 : Comparaison entre le photocatalyseur synthétisé et TiO₂-P25 Dégussa à pH=5,78

Nous avons noté que la séparation de l'oxyde de titane du milieu réactionnel était très difficile, ce qui nous a obligé à répéter la microfiltration de l'échantillon à analyser plusieurs fois avant de mesurer son absorbance.

L'étude comparative entre l'activité photocatalytique du TiO₂-P25 avec le catalyseur préparé, montre que les taux de décoloration pour les deux catalyseurs sont égaux (95%) après une durée de 3 heures et 30mins. La figure III-23 montre que la cinétique de dégradation du TiO₂-P25 est plus rapide à celle du catalyseur préparé, ceci est dû probablement à une plus grande concentration réelle du P25 en solution, en ce qui concerne le photocatalyseur Bent-TiO₂ nous ne pouvons qu'estimer approximativement la quantité d'oxyde de titane qui s'est ponté sur la bentonite.

La figure (3-24) présente l'étude comparative entre le TiO₂-P25 et Bent-TiO₂/MO pontée à pH= 4.

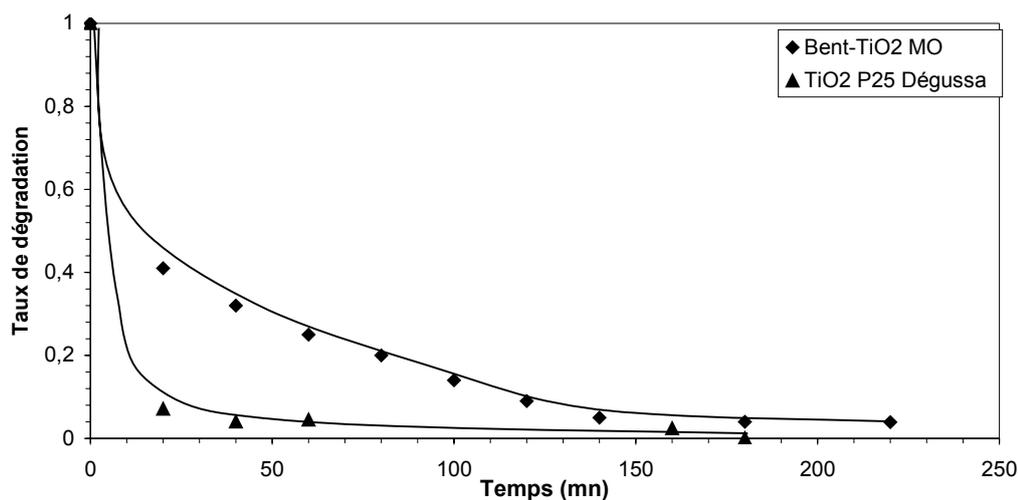


Figure 3-24: Etude comparative entre TiO2 P25 Dégussa et Bent-TiO2 MO à pH=4

Le taux d'élimination de rouge solophényl est de 96,1% après 220 min en utilisant le catalyseur préparé et une minéralisation totale après 180 min en utilisant le P25.

Cette étude a prouvé que la cinétique de la réaction, à pH très acide, en employant le dioxyde de titane P25 Dégussa est plus rapide que celle du photocatalyseur Bent- TiO₂/MO.

Le pH en solution aqueuse affecte énormément le TiO₂ sur sa charge de surface et ses propriétés adsorptives. Les molécules de rouge solophényl chargées négativement (SO_3^-) sont favorisées par la dégradation catalytique à bas pH quand la surface du photocatalyseur est positivement chargée.

l'effet d'écran n'a pas été clairement atteint par les deux photocatalyseurs (figure 3-25). Il n'existe pas de palier franc pour les deux courbes. D'un autre côté, la photoactivité du photocatalyseur TiO₂-P25 est sensiblement plus élevée par rapport à celle du photocatalyseur synthétisé Bent-TiO₂.

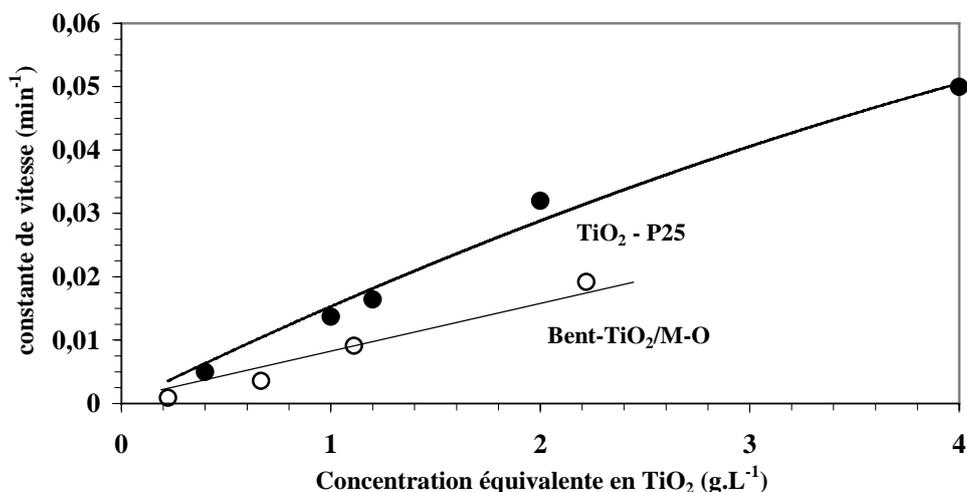


figure 3-25: Evolution de la constante de vitesse en fonction de la charge du photocatalyseur

3-5-5- Réacteur sun-test

3-5-5-1- Détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène

la mesure de la concentration du peroxyde d'hydrogène dans le sun-test en présence d'eau et sans photocatalyseur et pour deux puissances différentes de la lampe 750 et 500 Watts, (figure III-26) n'a donné aucun résultat, la lumière seule ne produit pas suffisamment de radicaux libres capables de dégrader les polluants. La concentration en peroxyde d'hydrogène atteint 4,5 $\mu\text{mole/l}$ au bout de 7 mn, puis elle diminue par recombinaison de ces derniers. La seconde puissance de travail a donné une concentration plus faible en peroxyde d'hydrogène, cette concentration est maximale au bout d'un temps de 27 mn, puis elle décroît comme pour la première puissance.

Pour le reste de notre travail, nous avons opté pour la puissance de 750 Watts vu que la production des radicaux libres est plus importante sous cette puissance.

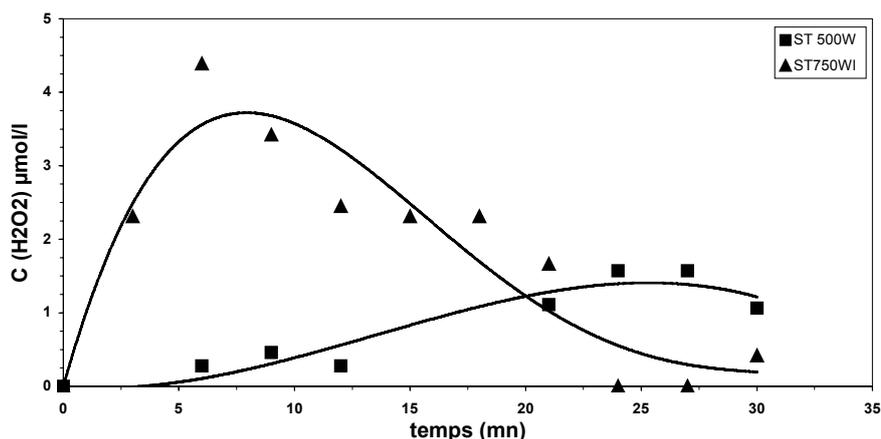


Figure 3-26: Concentration du peroxyde d'hydrogène dans le SunTest

Le dosage du peroxyde d'hydrogène dans le sun-test dans les mêmes conditions et en présence du photocatalyseur Bent-TiO₂ à 2,5 g/l calciné au micro-ondes (figure 3-27), donne pour la première puissance 750 W une concentration en OH[•] de 8,5 µmole/l au bout 80 mn.

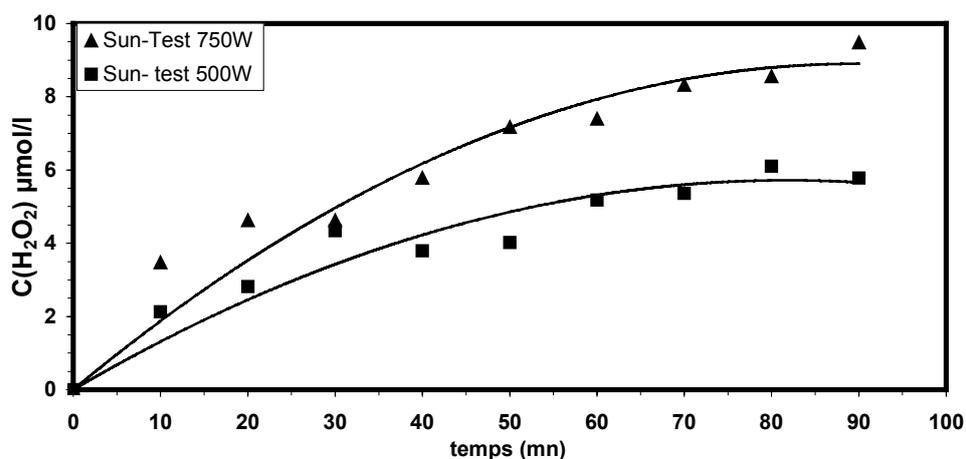


Figure 3-27: dosage du peroxyde d'hydrogène dans Sun-Test (Bent-Tio₂ 2,5 g/l)

La détermination de la concentration de tous les radicaux (hydroxyde, radicaux issus des nitrites et nitrates) par dosage de I₃⁻ représenté sur la figure (3-28) montre la présence en solution d'un grand nombre de radicaux issus de la dissociation du peroxyde d'hydrogène, de l'eau, des nitrates et nitrites. La concentration en radicaux libres augmente jusqu'à 75 µmol/l au bout d'un temps égale à 30 mn, la vitesse d'apparition des radicaux libres par l'effet combiné irradiation / particules du photocatalyseur étant supérieur à celle de leur disparition

par l'effet de l'irradiation seule. Au-delà de 30 mn, la courbe tend vers un palier ceci correspond à l'égalité entre les deux vitesses de production et de disparition des radicaux

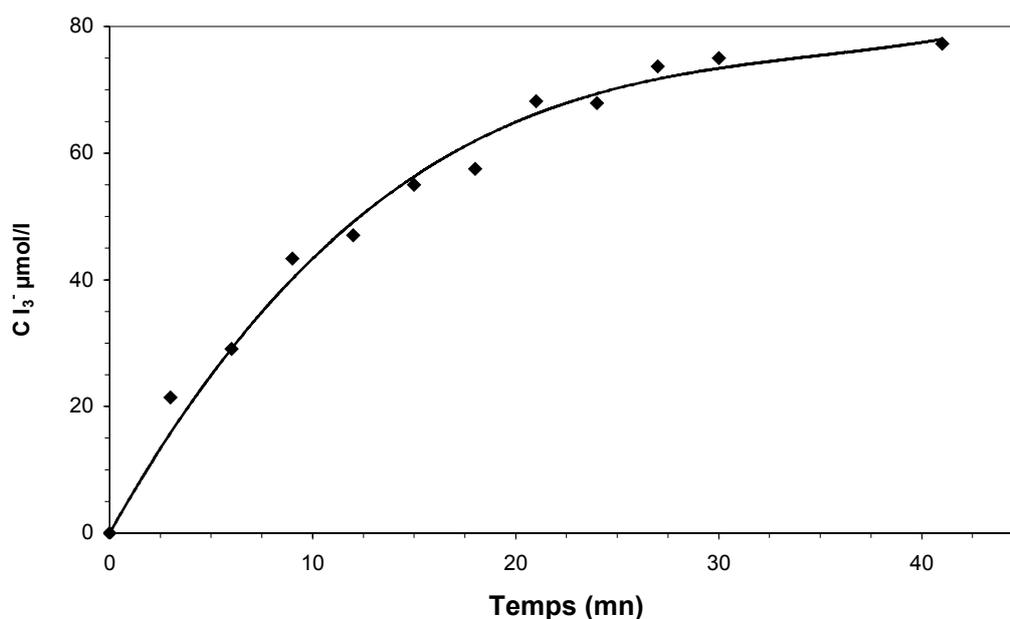


Figure 3-28: Concentration en I₃⁻ dans le Sun-Test avec Bent-TiO₂ à 2,5 g/l (puissance 750 W)

3-5-5-2- Dégradation du rouge solophenyl 3BL au sun-test.

La photodécomposition directe ($\lambda \geq 310$ nm) du colorant (100 mg/l⁻¹) (sans photocatalyseur) peut être négligée puisque nous n'avons observé aucune dégradation après 4 heures d'irradiation.

La photoégradation du polluant a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres, nous avons ensuite comparé les performances du photocatalyseur avec les résultats obtenus avec le dioxyde de titane TiO₂-P25 Dégussa.. Le suivi de la dégradation du colorant RS3BL a été mené à pH 5,8 pour une concentration en polluant de 100 mg/l et une charge en Bent- TiO₂/MO de 2,5 g/l. (figure 3-29).. le colorant s'est dégradé complètement au bout de 100 mn avec une constante de pseudo premier ordre de dégradation de 0,0306 mn⁻¹ (Figure 3-30), ce résultat

nous paraît en conformité avec celui donné par la détermination des radicaux libres.

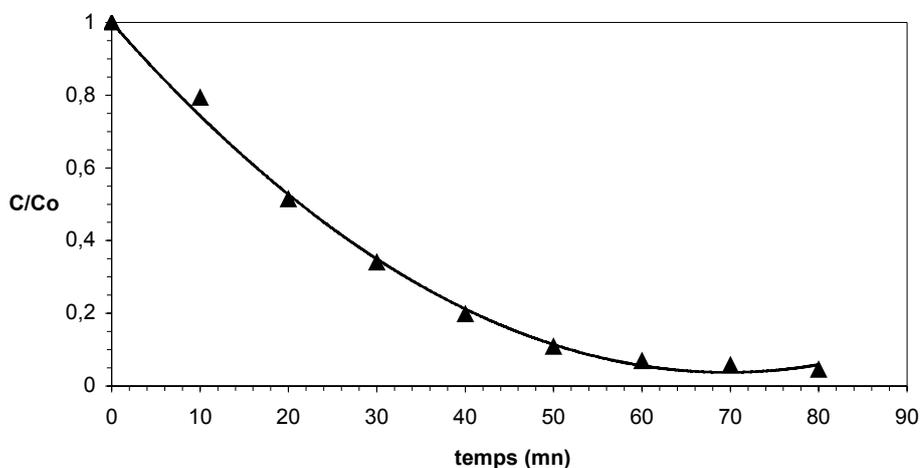


Figure 3-29: courbe de photodégradation du colorant rouge solophényl dans le réacteur 750 W.

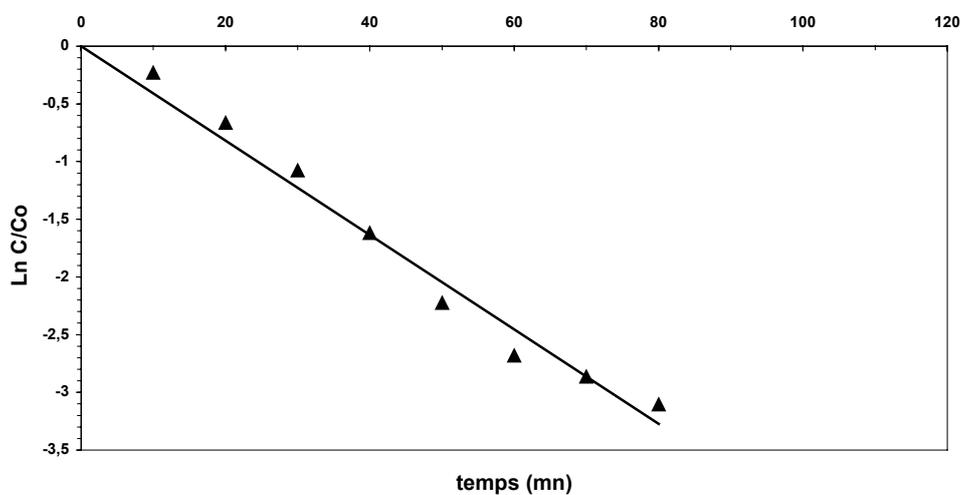


Figure 3-30: Linéarisation de la courbe de dégradation

3-5-5-3- Mécanisme de dégradation.

nous avons étudié le mécanisme de dégradation du colorant RS3BL dans le suntest. Cette dégradation se fait selon deux voies :

Mécanisme de dégradation photocatalytique sous la lumière UV : il est étudié par ajout dans le réacteur d'un piègeur de radicaux OH° qui sont générés par le rayonnement UV. Nous avons utilisé le terbutanol connu pour sa grande capacité de piègeur de radicaux libres, [86].

Oxydation photosensibilisée sous la lumière visible : elle est étudiée en couvrant le réacteur avec un filtre jaune qui va bloquer les rayonnements UV et ne laisser passer que les longueurs d'ondes dans le domaine du visible.

3-5-5-3-1- Mécanisme de dégradation photocatalytique sous la lumière UV .

L'expérience est conduite à pH = 5,8 dans un réacteur de volume 200 ml contenant la solution à traiter à 100 mg/l et le catalyseur de concentration 2,5 g/l. la concentration en terbutanol est de 70 µmol/l. la figure (3-31) donne l'évolution de la concentration en colorant avec et sans terbutanol. Nous remarquons que jusqu'à 10 mn l'allure des deux courbes est identique, au delà de 10 mn, la courbe avec le terbutanol fléchit moins indiquant une vitesse de dégradation plus petite du colorant (figure 3-32). A 100 mn, la totalité de colorant a été dégradée pour la solution sans terbutanol, alors que la concentration résiduelle C/Co pour la solution avec piègeur de radicaux est de 0,245.

L'excitation UV directe du dioxyde de titane par l'intermédiaire de l'équation (3-19) est efficace, puisque les dispersions aqueuses absorbent dans la gamme 310 - 400 nm.



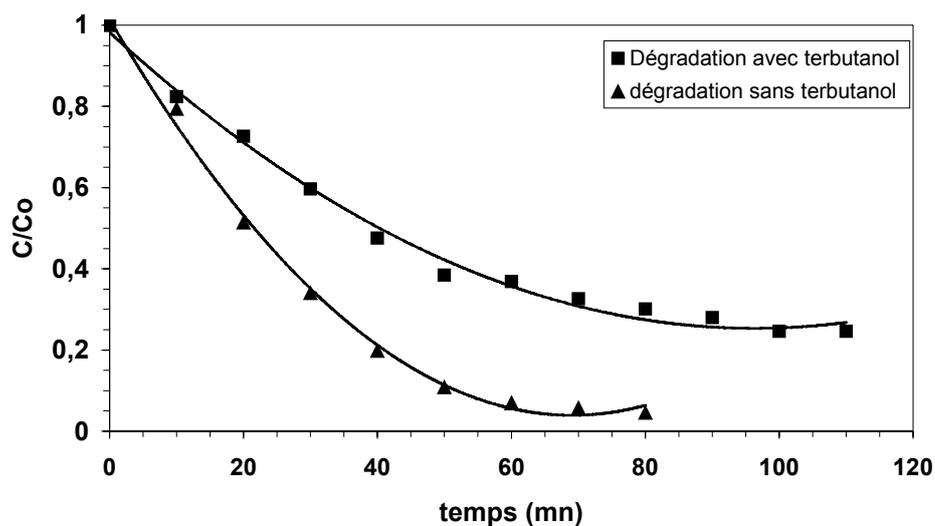


Figure 3-31: photodégradation du RS3BL avec et sans terbutanol

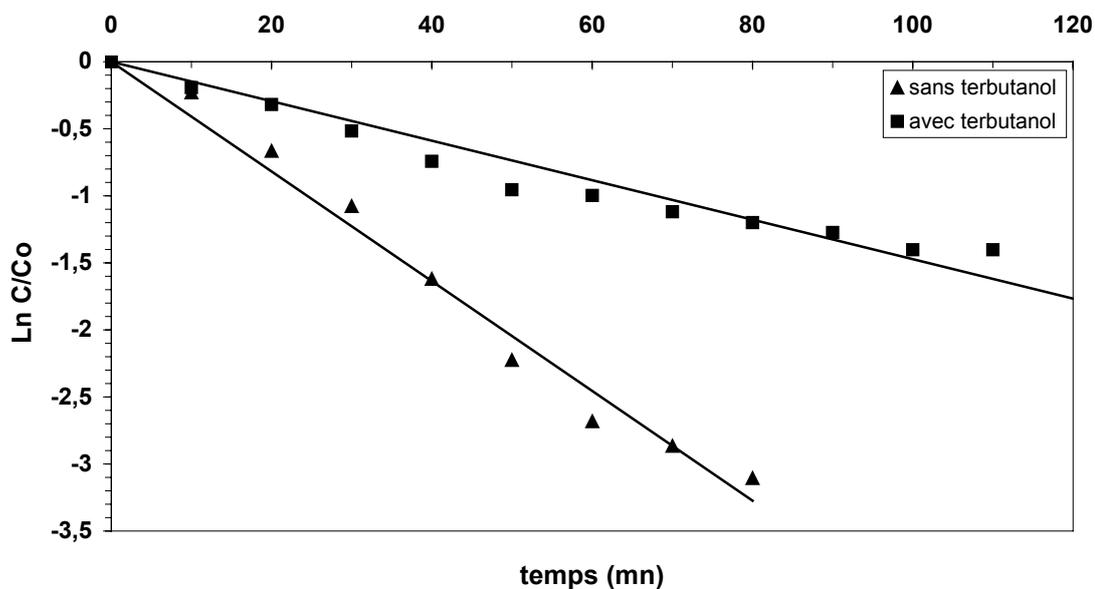
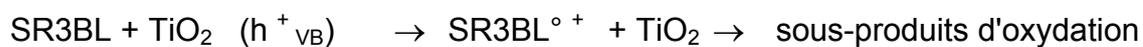
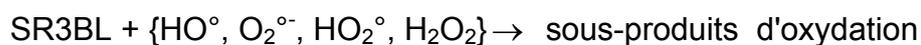
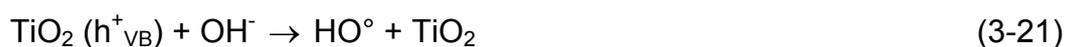


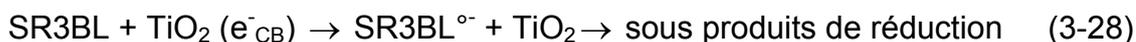
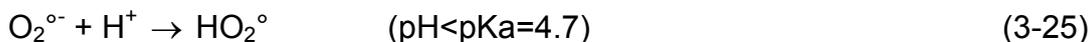
Figure 3-32: linéarisation des courbe de dégradations

Les différentes réactions d'oxydoréduction qui ont lieu sont :

Réactions d'oxydation :



Réactions de réduction:



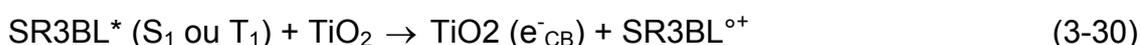
HO° a principalement été généré par les réactions d'oxydation (3-20) et (3-21) et partiellement par la réaction (3-27). En supposant que HO° eut le temps de se recombinaison en donnant H₂O₂. En utilisant le terbutanol comme piègeur de HO°, le procédé de réduction du colorant a été empêché (équation (3-28)). Par conséquent, environ 25 % de la quantité dégradée de colorant s'est produite par l'intermédiaire du O₂^{°-} et du TiO₂ (e⁻_{CB}). Comme mentionné par Vinodgopal et autres [87]. Sur ce que nous venons de voir, nous pouvons déduire que 80 % du taux de dégradation du colorant est produite par les rayonnement UV.

3-5-5-3-2- Oxydation photosensibilisée sous la lumière visible :

Dans un mécanisme de photosensibilisation, le transfert électronique se produit

entre le colorant à l'état excité et la bande conduction de TiO₂. Toutes les réactions qui font intervenir TiO₂ (H_{BV}⁺) ne se produisent pas sous les longueurs d'ondes visibles. Ainsi, la quantité d'espèce de HO° générée par le rayonnement visible est très faible comparé à l'irradiation par le rayonnement UV.

L'étude de la dégradation par photosensibilisation du colorant est réalisé par utilisation d'un réacteur de 200 ml recouvert par un filtre jaune dont le spectre de transmittance présenté dans le graphe (3-32) montre que les rayonnements au dessous de la longueur d'onde 450 nm sont stoppés. les autres conditions opératoires sont restées les mêmes. Les réactions mises en jeu sont :



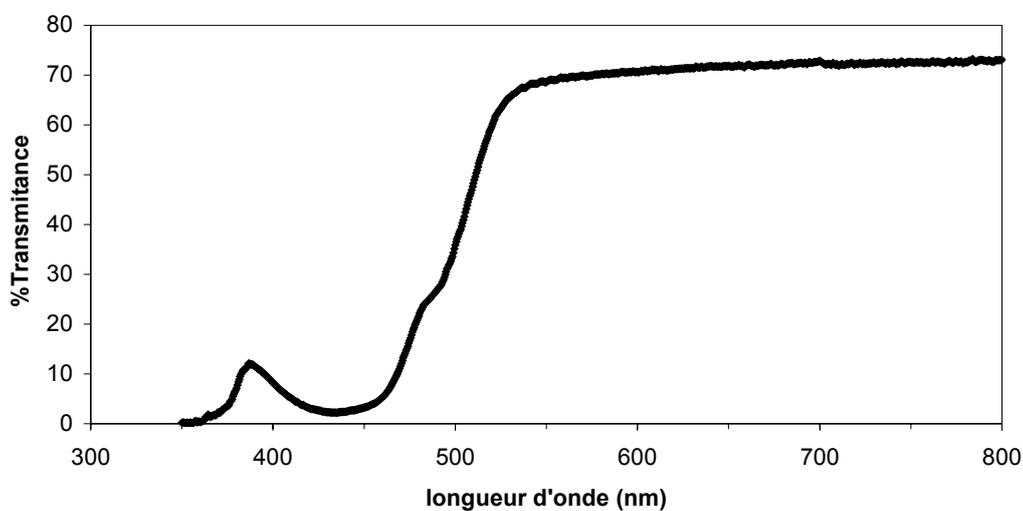
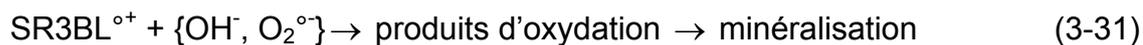


Figure 3-33: spectre transmittance du filtre jaune

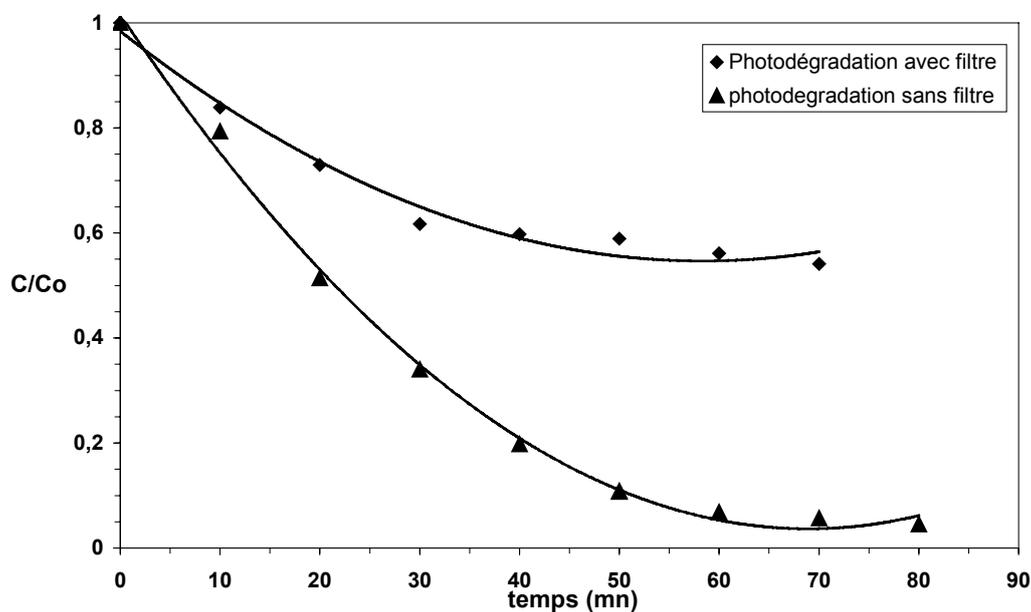


Figure 3-34: courbes de photodégradation du colorant dans un réacteur recouvert avec un filtre jaune et sans filtre

avec une constante de dégradation de 0,0105 pour le filtre et 0,0409 sans, nous remarquons que le taux de dégradation par photosensibilisation n'excède pas 20 % sous la lumière visible. En conclusion la dégradation du colorant s'effectue

sous les deux modes : par photosensibilisation du colorant à hauteur de 20% et par photoexcitation directe de l'oxyde de titane à hauteur de 80%.

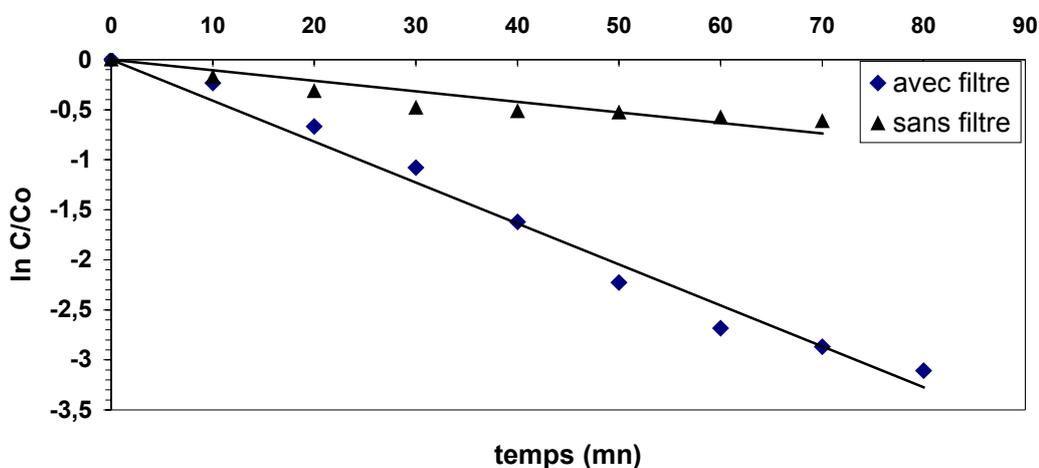


Figure 3-35: Détermination des constantes de dégradation du colorant

3-5-6- Réutilisation du photocatalyseur

Nous avons testé si le matériaux préparé peut être réutilisé dans d'autre opérations de dégradation de polluant. Nous avons donc récupéré par filtration le catalyseur, et après lavage à l'eau distillée et séchage nous l'avons utilisé dans d'autres expériences.

Afin d'être dans les mêmes conditions opératoires, nous avons récupéré le photocatalyseur après décoloration totale du solide, ceci nous a permis également de constater que la photodégradation du colorant rouge solophényl continue bien après la décoloration de la solution. (Figures (3-36-a) et (3-36-b))

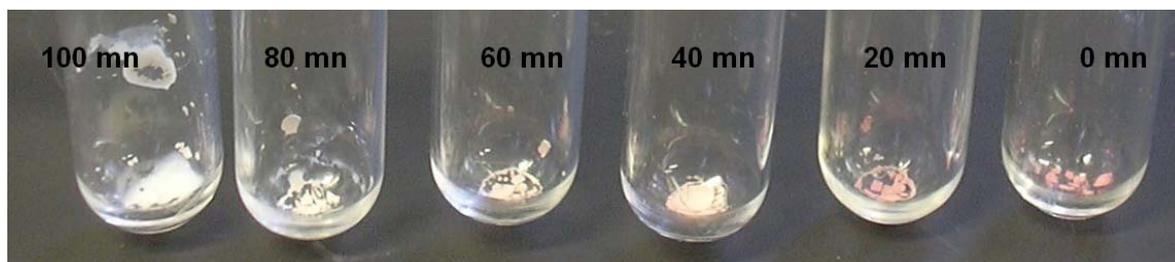


Figure 3-36-a : état du solide en fonction après décoloration totale de la solution (vue de face des tubes à essais)

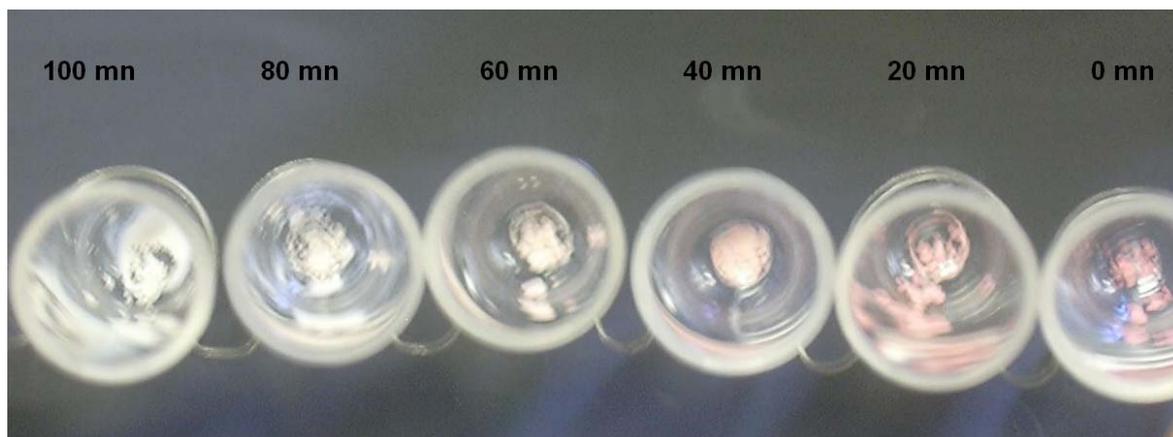


Figure 3-36-b : état du solide en fonction du temps après décoloration totale de la solution (vue de dessus des tubes à essais)

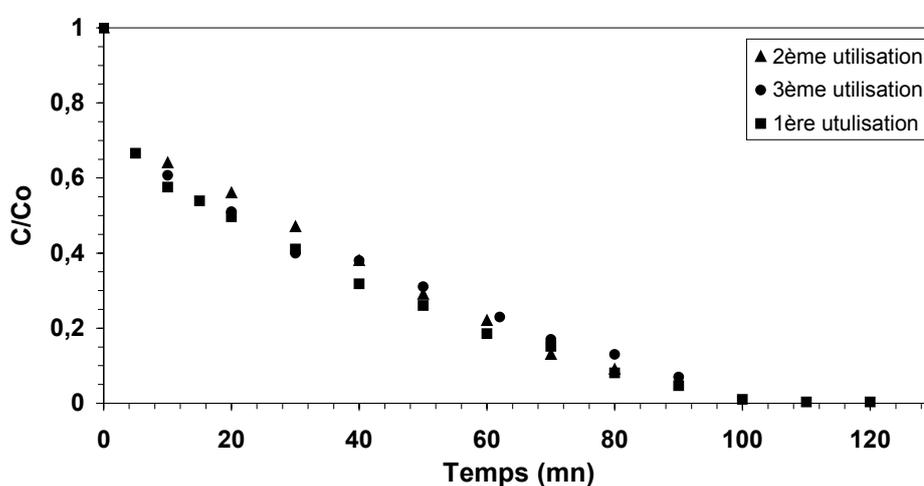


Figure 3-36-c. Réutilisation du catalyseur

nous avons déjà vu que le photocatalyseur ne s'effrite pas durant les essais de dégradation du colorant, nous remarquons également que son activité catalytique (figure 3-36-c), reste presque inchangée durant au moins trois essais.

3-7- Dégradation du colorant rouge solophényl sous ultrason.

Dans cette partie nous allons décrire les réacteurs à ultrasons utilisés pour les réactions sonochimiques en milieu aqueux et les dégradations du polluant., ainsi que la méthode calorimétrique utilisée pour évaluer la puissance ultrasonore.

3-7-1- Les réacteurs à ultrason.

Le réacteur à ultrasons est composé d'un système émetteur fixé dans un bloc en téflon s'ajustant à la base d'une double enveloppe réfrigérante. La température du liquide à l'intérieur du réacteur est maintenue constante à l'aide d'un cryostat.

3-7-1-1- Le système opérant à basse fréquence

L'émetteur est constitué d'un transducteur (fréquence 20 kHz) couplé à une sonde en alliage à base de titane d'un diamètre de 25 mm (figure 3-37). La transmission des vibrations mécaniques est assurée par la sonde qui évite la dispersion de l'énergie ultrasonore. La sonde possède un module d'élasticité important, elle est chimiquement inerte et est toujours en contact direct avec le milieu réactionnel. Les caractéristiques géométriques de la sonde (d et D) déterminent le degré d'amplification des ultrasons. L'érosion de la sonde sous l'action des ondes ultrasonores est importante et la surface doit être régulièrement polie. Le générateur est un modèle VIBRA CELL 72408 de bioblock

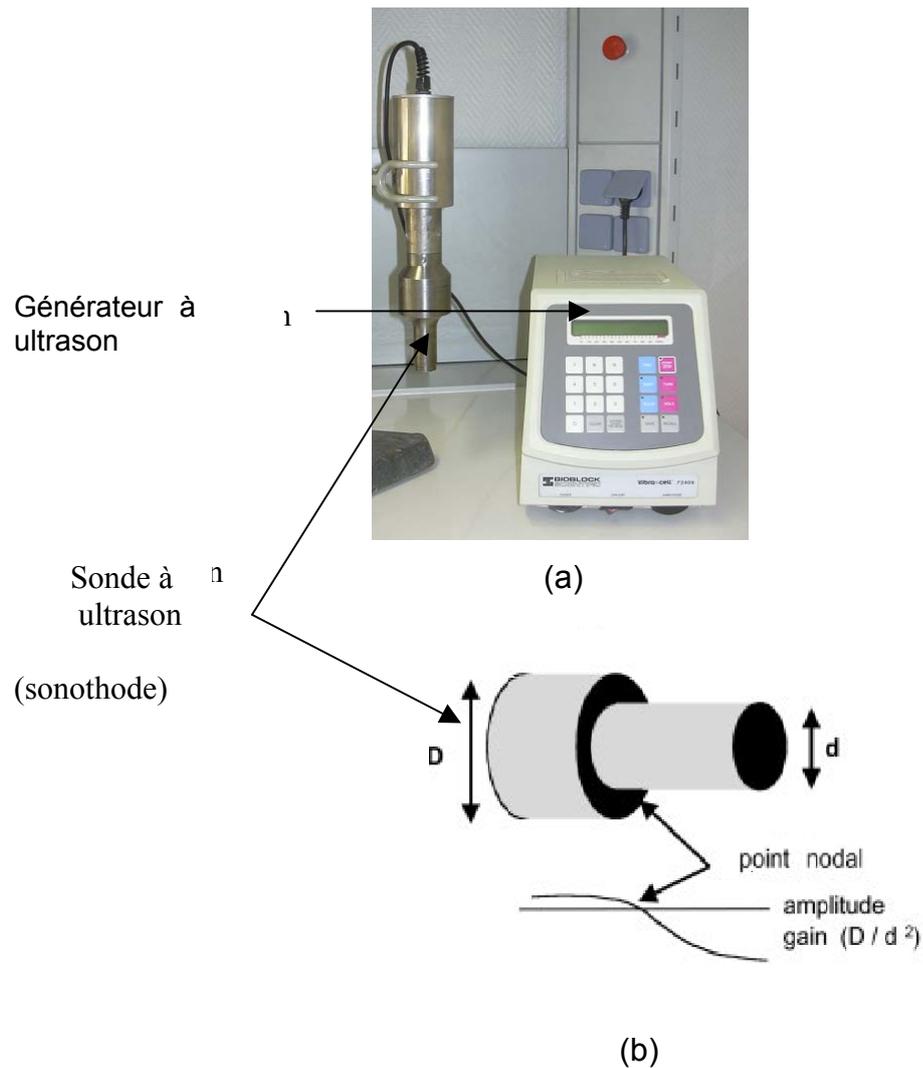


Figure 3-37 (a) montage ultrasonore et (b) sonde 20 kHz

3-7-1-2- Le système opérant à haute fréquence

L'émetteur à haute fréquence est constitué par une céramique piézo-électrique en titanate-zirconate de plomb (Quartz et Silice P 7/62) de 25 mm de diamètre, collée sous une plaque métallique de 50 mm de diamètre (figure 3-38), l'épaisseur (e) appropriée de la plaque d'acier inoxydable permet la transmissions des ondes ultrasonores à la solution, l'épaisseur correspondant à la demi longueur d'onde de propagation dans le milieu (équation 3-32):

$$e = \frac{\lambda}{2} = \frac{c}{2f} \quad (3-32)$$

pour une plaque en acier inoxydable : $c = 5790 \text{ ms}^{-1}$, pour un transducteur de 500 kHz, l'épaisseur de la plaque d'acier inoxydable doit être de 5,79 mm.

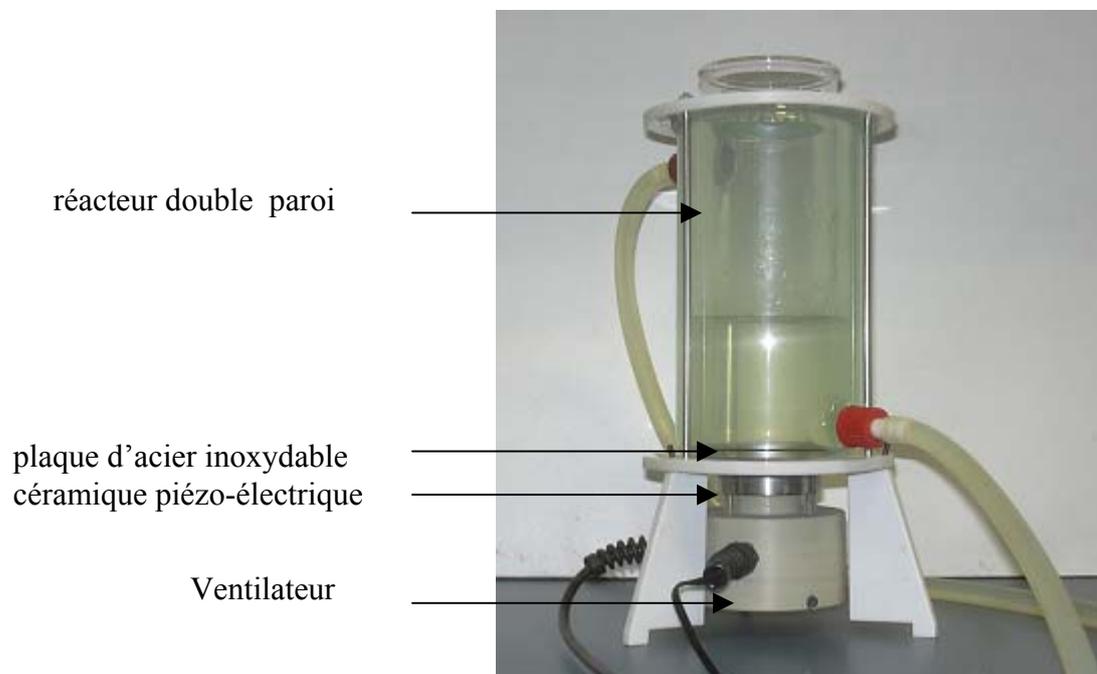


Figure 3-38 : Schéma réacteur 500 kHz

3-7-2- Mesure de la puissance ultrasonore par la méthode calorimétrique

L'activité ultrasonore peut être mesuré par divers méthodes (physiques ou chimiques) , nous avons choisi de nous référer à la méthode calorimétrique décrite par Mason et al [69]. Elle consiste en la mesure de l'échauffement global de la solution pour déterminer l'énergie dissipée dans le milieu réactionnel et estimer la puissance acoustique globale reçue. Cette méthode facile à mettre en œuvre permet de travailler avec la même activité ultrasonore dans chaque réacteur.

3-7-2-1- Mode opératoire.

Un thermocouple plongé dans la solution est relié à un enregistreur qui trace l'évolution de la température en fonction du temps. Un volume d'eau (égal au

volume de la solution irradiée pour les dégradations) est placé dans le réacteur à ultrasons. La température de l'eau à l'intérieur du réacteur est stabilisée d'abord à 20°C. on arrête ensuite la circulation d'eau dans la double paroi pour soumettre la solution à l'irradiation ultrasonore à la fréquence et à la puissance électrique de travail. L'évolution de la température en fonction du temps est tracée pendant cinq minutes .

L'évolution de la température en fonction du temps est linéaire pendant les premières minutes de l'irradiation ultrasonore. Quand la température est trop élevée ($\geq 30^\circ\text{C}$), les résultats sont inexploitable. En effet, la céramique chauffe sans réfrigération et sans refroidissement de la céramique par air son rendement est abaissé. La puissance thermique est déterminée par la relation (3-33) :

$$P_{\text{thermique}} = m C_P \left(\frac{dT}{dt} \right) \quad (3-33)$$

$P_{\text{thermique}}$: puissance thermique (W)

C_P : capacité calorifique de l'eau ($\text{JKg}^{-1}\text{K}^{-1}$)

m : masse d'eau (Kg)

la puissance déterminée par la méthode calorimétrique est considérée comme équivalente à la puissance acoustique. L'intensité acoustique peut être déduite en divisant la puissance par l'aire du transducteur ultrasonore.

3-7-2-2- Mesure de la puissance calorimétrique du réacteur

Les figures (3-39) et (3-40) illustrent les évolutions de la puissance thermique en fonction de la puissance électrique à basse fréquence (20 kHz) et haute fréquence (500 kHz). Dans ce cas un volume de 200 ml d'eau est soumis à l'action d'onde ultrasonore pendant cinq minutes. L'opération est répétée en faisant varier la puissance électrique fournie par le générateur.

Cet étalonnage va nous permettre d'effectuer le réglages des générateurs à ultrasons à 30 W calorimétriques afin de travailler dans les mêmes conditions.

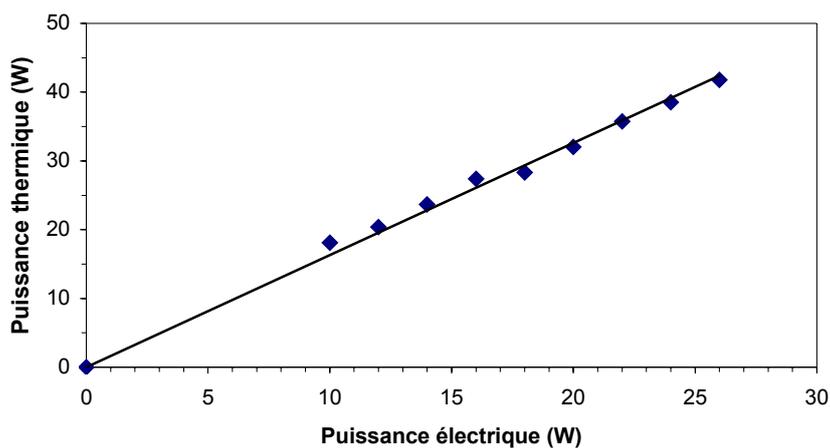


Figure 3-39: Evolution de la puissance thermique en fonction de la puissance électrique à basse fréquence (20 kHz)

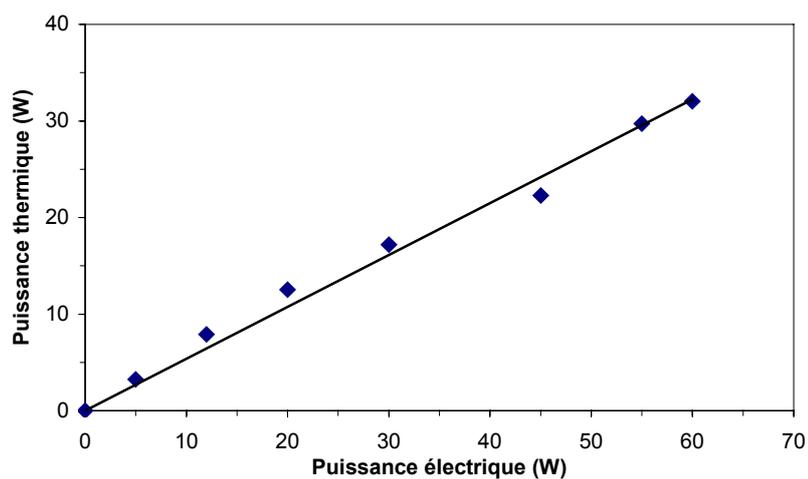


Figure 3I-40: Evolution de la puissance thermique en fonction de la puissance électrique à haute fréquence (500 kHz)

sur la base des performances du matériel sur lequel nous avons travaillé, toutes les expériences ont été menées à 30 W calorimétrique qui correspond à un réglage du générateur ultrason basse fréquence (20 KHz) à 19 W électrique et le réglage du générateur ultrason haute fréquence (500 KHz) à 55 W électrique.

3-7-2-3- Détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène

La détermination de la concentration en peroxyde d'hydrogène est faite sur la base d'un volume de 200 ml égale donc au volume de la solution à traiter. La courbe (3-41) montre la formation d'une plus grande quantité de radicaux OH° libres. dans le réacteur haute fréquence. Au bout de trente (30) minutes, la concentration en peroxyde d'hydrogène est égale à $72 \mu\text{mol/l}$ dans le réacteur haute fréquence alors qu'elle n'atteint que $7,8 \mu\text{mol/l}$ dans le réacteur basse fréquence atteignant ainsi un rapport d'approximativement 1/10

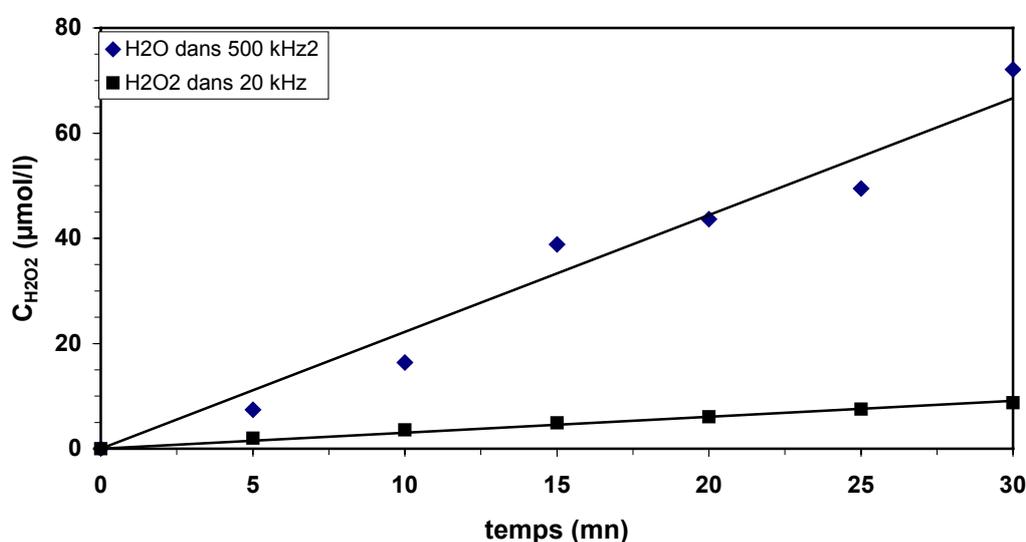


Figure 3-41: Dosage H_2O_2 dans les réacteurs à ultra-son (500KHz;30 W) et (20 kHz;30 W)

3-7-2-4-Détermination de la concentration en I_3^-

Le dosage iodométrique a donné les résultats présentés dans la figure (3-42). Dans ce cas également la concentration en radicaux totaux dans le réacteur haute fréquence est plus grande que dans le réacteur basse fréquence. Ainsi, la concentration en I_3^- dans le réacteur haute fréquence atteint, au bout de 30 mn de réaction, $127 \mu\text{mol/l}$, alors que dans le réacteur basse fréquence, pour le même temps de réaction, elle n'est que de $12,7 \mu\text{mol/l}$, le rapport entre concentrations atteint 1/10.

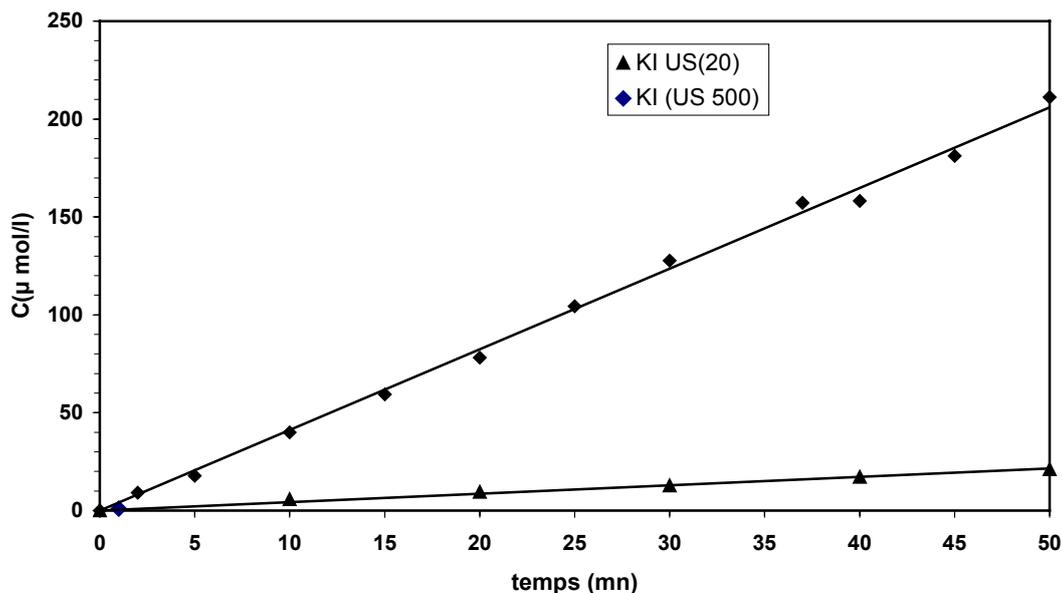


Figure 3-42: Dosage au KI dans US(500 KHz;30 w) et US(20 KHz;30 w)

3-7-3-Dégradation du colorant sous ultrason

L'étude de la dégradation du rouge solophényl par ultrason (20kHz ;30W) et (500 kHz :30W) a été faite dans les mêmes conditions opératoires à savoir :

- Puissance calorifique = 30 W
- Volume de la solution = 200 ml
- Charge en catalyseur = 2,5 g/l
- Concentration initiale en polluant = 100 mg/l
- pH de travail = pH du rejet = 5,8

le graphe (3-43) indique que la dégradation sous ultrason 500 kHz est meilleure que sous 20 kHz, ce résultat est conforme avec le rapport en radicaux libre trouvé lors du dosage de H_2O_2 et de KI. Au bout de 120 mn de dégradation, la concentration résiduelle en colorant est respectivement égale à 90 mg/l pour le 20 kHz et 55 mg/l pour le 500 kHz. Les constantes de dégradations ont été trouvées égales à $0,014 \text{ mn}^{-1}$ et $0,086 \text{ mn}^{-1}$ (figure 3-44)

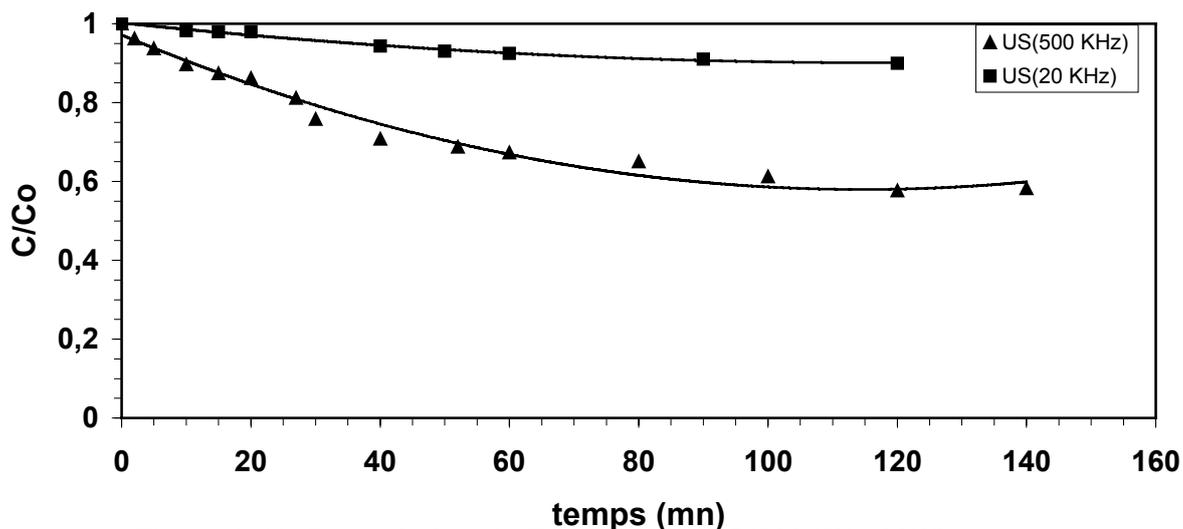


Figure 3-43: Dégradation du RS3BL sous US(500 KHz;30W) et US(20 KHz;30 W)

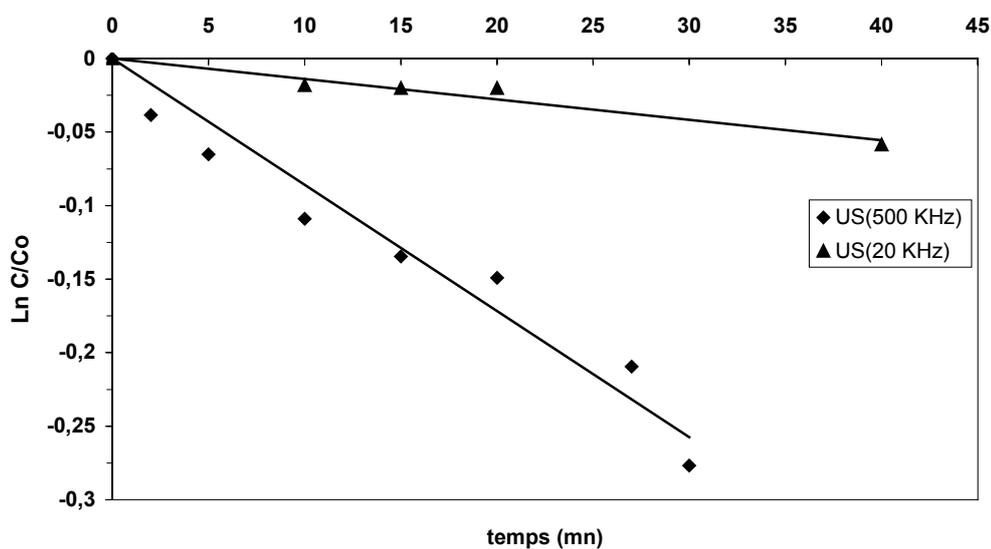


Figure 3-44: constantes de dégradation dans les réacteurs 20 kHz et 500 KHz

Afin d'étudier l'influence des particules solides sur la dégradation ultrasonore, nous avons réalisé la dégradation du colorant rouge solophényl sous ultrason (20 KHz) et en présence du photocatalyseur à 2,5 g/l sans irradiation UV-visible (figure III-45). Avec une constante de dégradation de $0,0223 \text{ mn}^{-1}$, nous remarquons que l'apport de particule en solution a beaucoup amélioré le processus de dégradation par rapport aux ultrasons seuls ($K_{app} = 0,0014 \text{ mn}^{-1}$), ce phénomène a été reporté par Masaki Kubo et al [89]

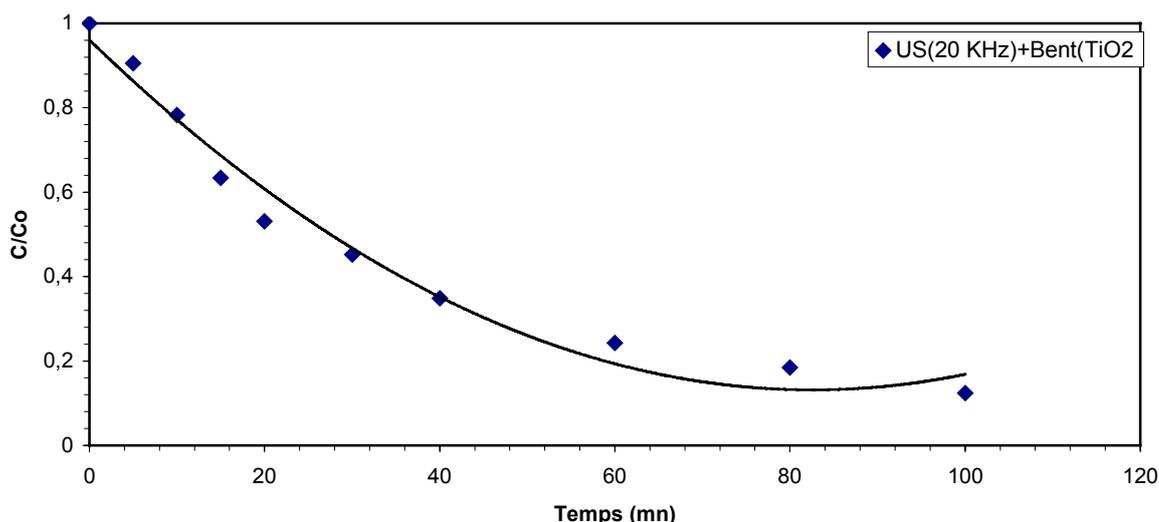


Figure 3-45: Dégradation du colorant sous ultrason et photocatalyseur sans irradiation UV-Visible.

3-8- Dégradation mixte photocatalyse - Ultrason

Nous avons voulu voir l'éventuel existence d'une synergie de dégradation en utilisant simultanément les ultrasons avec la photocatalyse. La première étape de notre travail est la détermination de la concentration des radicaux générés en solution. le mode choisi est le traitement simultané, dans ce cas le réacteur à ultrason est placé à l'intérieur du suntest, les deux appareils sont mis en marches en même temps.

3-8-1-dosage du peroxyde d'hydrogène

Le dosage du peroxyde d'hydrogène a été effectué dans un réacteur soumis en même temps aux ultrasons et au rayonnement visible. Les graphes (3-46) et (3-47) donnent l'évolution de la concentration de H_2O_2 pour respectivement le 20 kHz et le 500 kHz.. nous remarquons que la production du peroxyde d'hydrogène à 20 kHz est légèrement supérieure à la quantité produite dans le système mixte, puis à partir de 10 mn de traitement la différence s'accroît, la courbe ultrason(20 kHz ; 30 W) couplés aux irradiations visibles devient constante. La vitesse d'apparition des radicaux OH° à partir des ultrasons couplés aux irradiations visibles devient égale à la constante de

disparition des radicaux OH° par les irradiations visibles. Ce phénomène n'est pas observé à 500 kHz, la vitesse d'apparition des OH° par les ultrasons étant très supérieur par rapport à la vitesse de disparition des OH° par le rayonnement UV-visible.

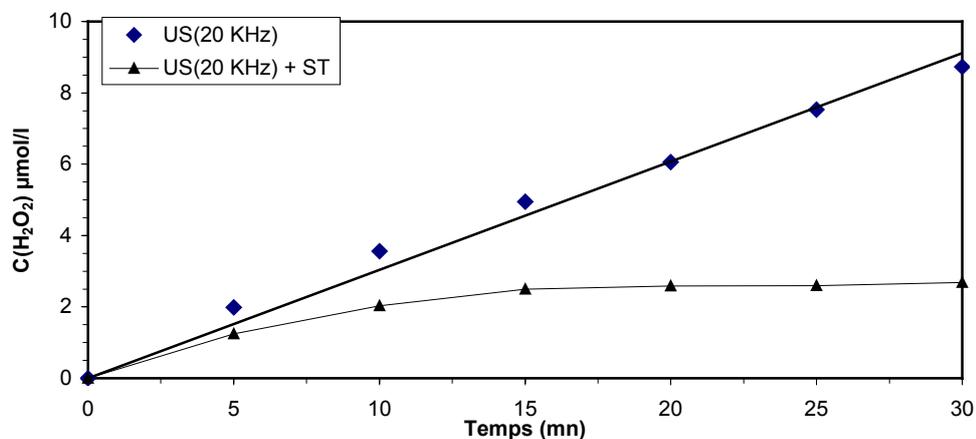


Fig 3-46: Dosage H_2O_2 US(20 KHz; 30W) et US(20KHz;30W)+irradiation visible

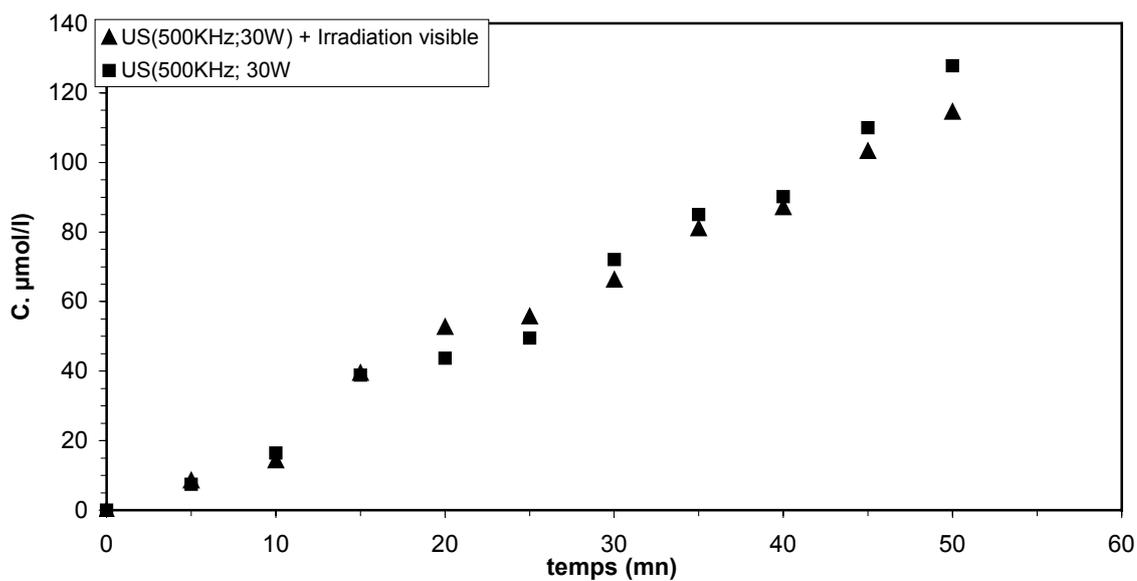


Figure 3-47: Dosage H_2O_2 dans le réacteur US(500 KHz;30W) + Irradiation visible

3-8-2-Dosage au KI

le dosage au KI a été également effectué pour les deux systèmes. L'évolution de la concentration en I_3^- dans le réacteur ultrason (20 kHz ;30 W) et ultrason (20 kHz ;30 W) couplé au suntest (figure III-48) montre une même évolution de la concentration. Dans le réacteur 500 KHz,30 W) (figure 3-49), la production des radicaux libres est plus importante que dans le mode couplé 500 KHz,30 W) avec suntest, en présence du rayonnement UV-visible la consommation des radicaux est plus importantes.

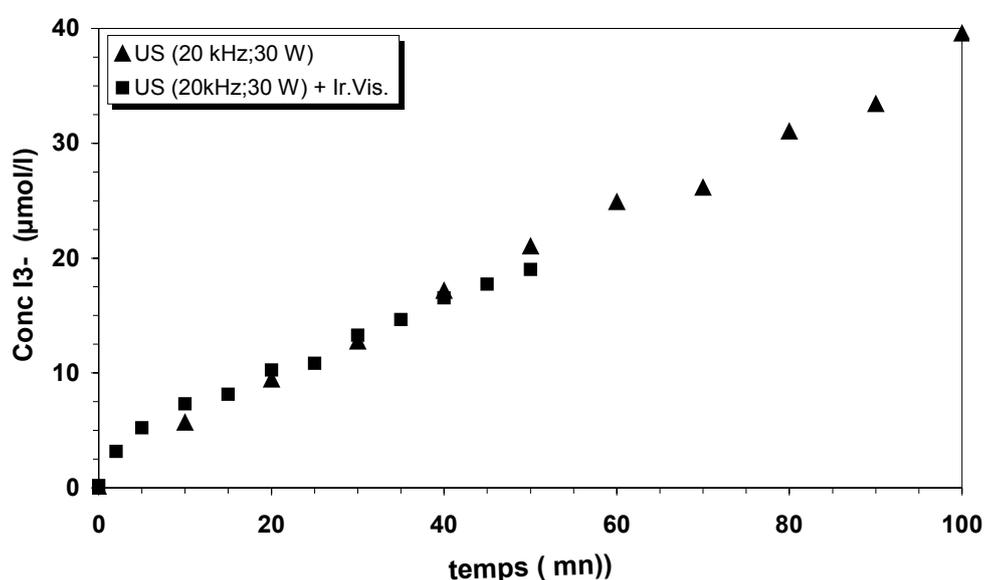


Figure 3-48. Conc I_3^- en fonction du temps sous US(20 KHz; 30 W) et US(20 KHz; 30 W) +Irradiation. Visible

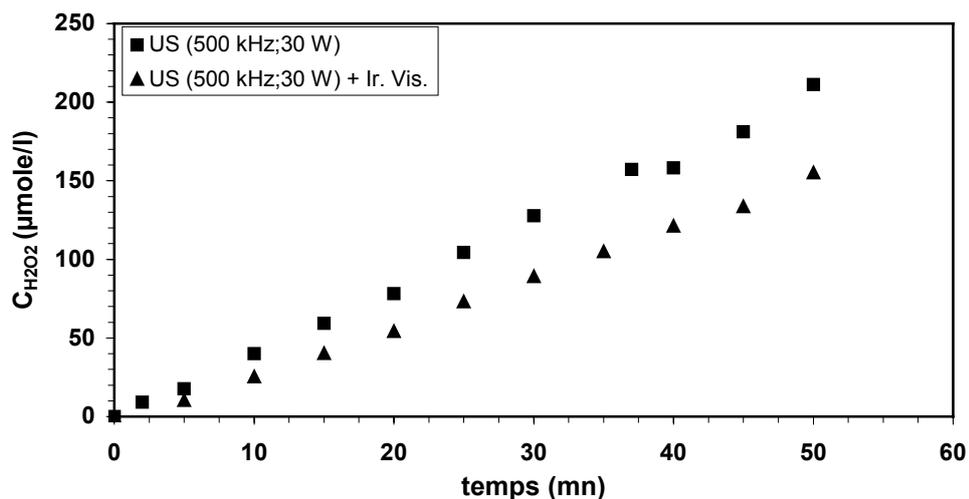


Figure 3-49 Concentration en I3- dans US(500 KHz; 30 w) et US(500 KHz; 30 w) + Irradiation Visible

3-8-3- Dégradation mixte sous Sun-Test et ultrason 20 KHz

L'étude de la sono-photodégradation du colorant à 20 KHz pour différentes charges en Bent-TiO₂/M-O a montré qu'au fur et à mesure de l'augmentation de la masse du solide en solution le taux de dégradation augmente (figure 3-50). Le temps nécessaire à la dégradation totale du polluant a considérablement diminué atteignant 80 mn.

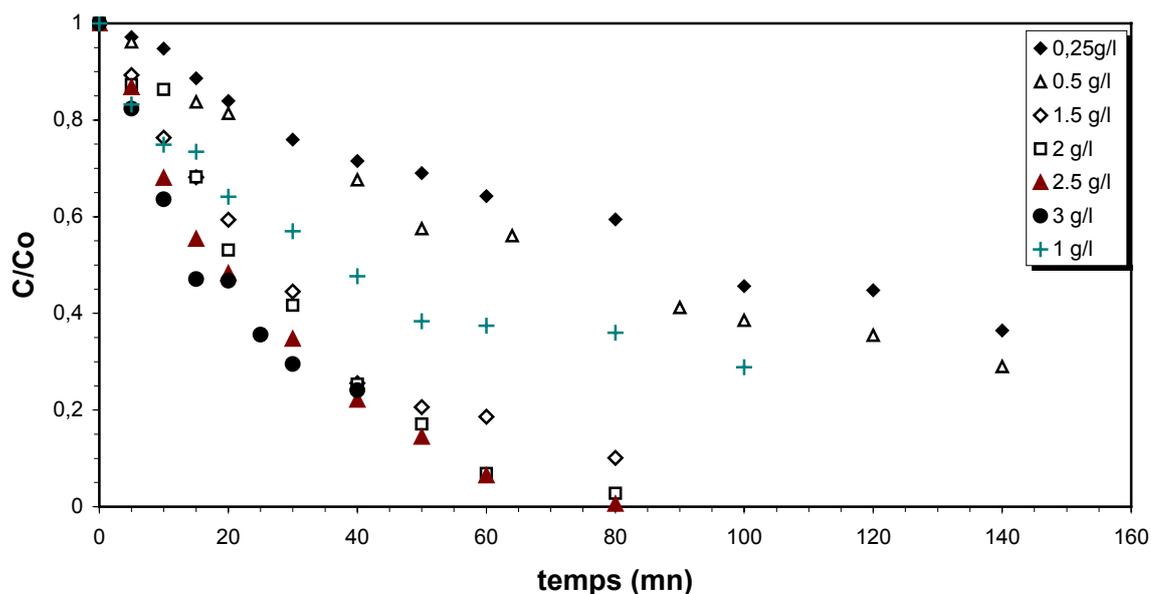


Figure 3-50: Sono-photodégradation sous 20 KHz du RS3BL en fonction de la charge de Bent-TiO₂/MW

Nous avons également tracé l'évolution des constantes de dégradation de pseudo premier ordre, déterminées à partir du graphe (3-51) en fonction de la charge de Bent-TiO₂/M-O en solution, la courbe (3-52) montre que le taux de dégradation augmente jusqu'à une valeur maximale de la charge égale à 2 g/l puis il y a un léger fléchissement de la courbe. La présence des particules en solution aide à la formation de bulles de cavitations qui après implosions, génèrent les radicaux libres responsables de la dégradation sonochimique du colorant. Quand le nombre de particule atteint un certain seuil, l'effet escompté n'est pas atteint, de plus, une partie du solide se dépose sur le fond du réacteur. L'agitation engendrée par les ultrasons n'étant plus suffisante pour maintenir les particules en suspension.

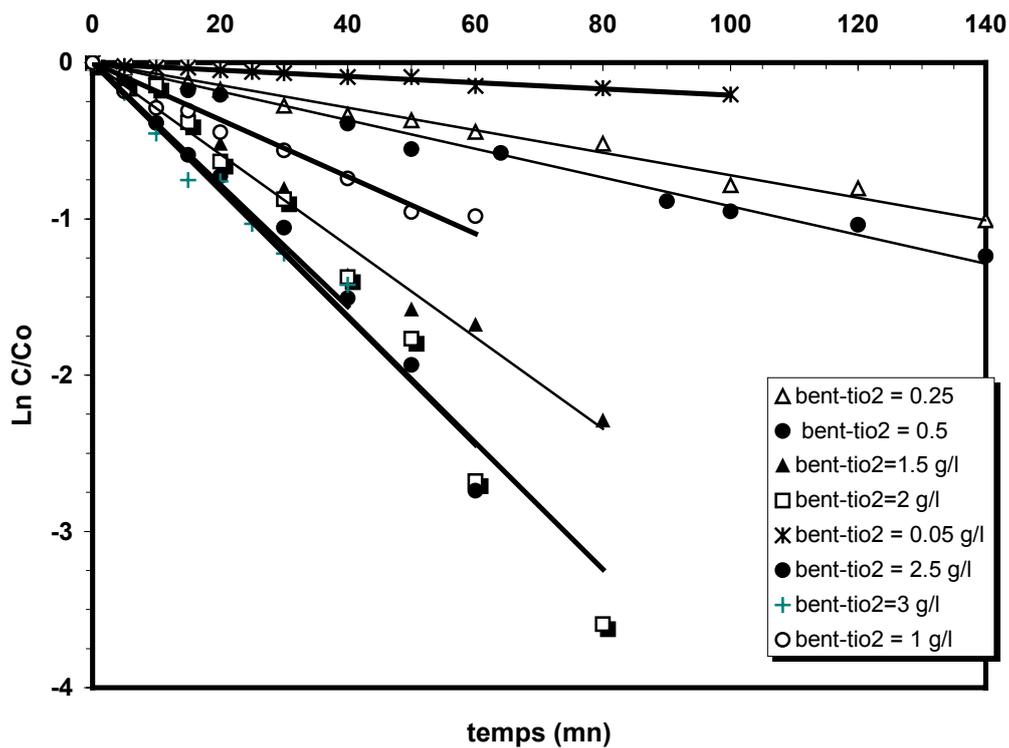


Figure 3- 51: Ln C/Co fonction du temps pour différentes charges

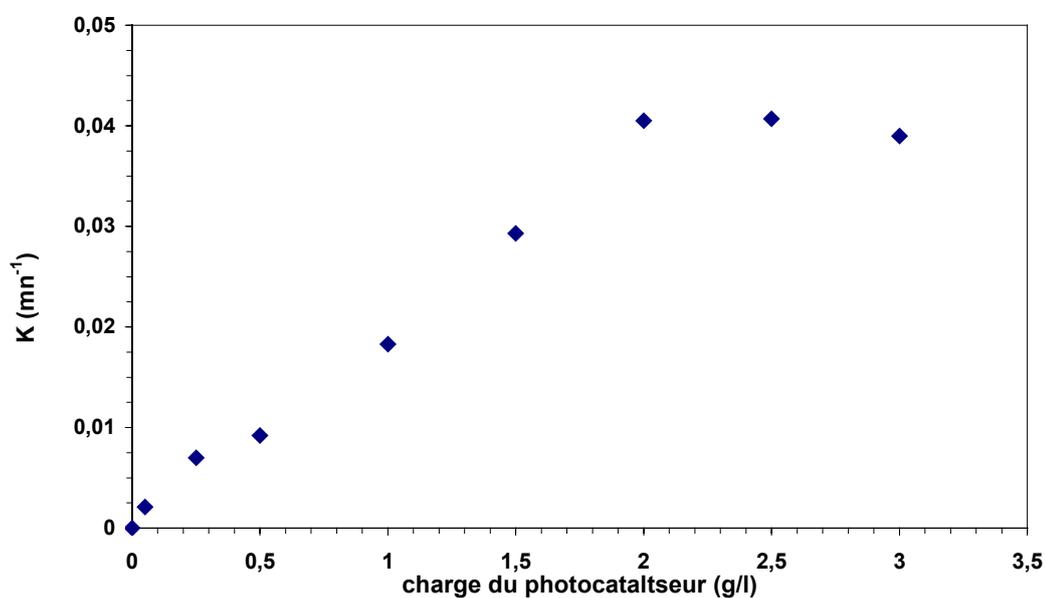


Figure 3-52. Tracé de la constante de dégradation K du colorant en fonction de la charge du photocatalyseur

Nous regroupons dans le tableau 3-3 les valeurs des constantes de dégradation pour les différents modes de traitements afin d'étudier l'existence d'une synergie

entre les deux procédés d'oxydations avancées qui se base sur l'égalité entre les constantes de dégradations selon l'équation (3-34) [88]. Le même auteur présente une seconde définition de la synergie comme étant la somme des constantes de pseudo premiers des deux procédés (équation 3-35).

$$\text{Synergie} = \frac{K_{\text{US} + \text{pho} + \text{TiO}_2} - (K_{\text{US} + \text{TiO}_2} + K_{\text{pho} + \text{TiO}_2})}{K_{\text{US} + \text{pho} + \text{TiO}_2}} \quad (3-34)$$

$$K_{\text{US} + \text{pho}} = K_{\text{US}} + K_{\text{pho}} \quad (3-35)$$

Tableau 3-3 : Constante de dégradation du colorant pour différent mode de traitement

| mode de traitement | photocatalyse | ultrason | photocatalyse + ultrason | ultrason + photocatalyse sans irradiation UV-visible |
|---|---------------|----------|--------------------------|--|
| concentration Bent-TiO ₂ (g/l) | 2,5 | — | 2,5 | 2,5 |
| Kapp (mn ⁻¹) | 0,0409 | 0,0014 | 0,0407 | 0,0223 |

La valeur de $K_{\text{US} + \text{pho} + \text{TiO}_2}$ étant inférieure à la somme de $(K_{\text{US} + \text{TiO}_2} + K_{\text{pho} + \text{TiO}_2})$, nous pouvons conclure que pour nos conditions opératoires, il n'existe pas de synergie entre la photocatalyse et les sonolyse à 20 Khz.

3-8-4-Dégradation du colorant en présence de TiO_2 P25 Dégussa

L'utilisation du photocatalyseur de référence le TiO_2 - P25 a donné de bons résultats comparativement au photocatalyseur synthétisé. A partir d'une charge de 0,6 g/l en catalyseur, le temps nécessaire à la dégradation totale du polluant (figure 3- 53) ne dépasse pas 70 mn. Les constantes de dégradations déterminées par linéarisation (figure III-54) des courbes de dégradations sont importants.

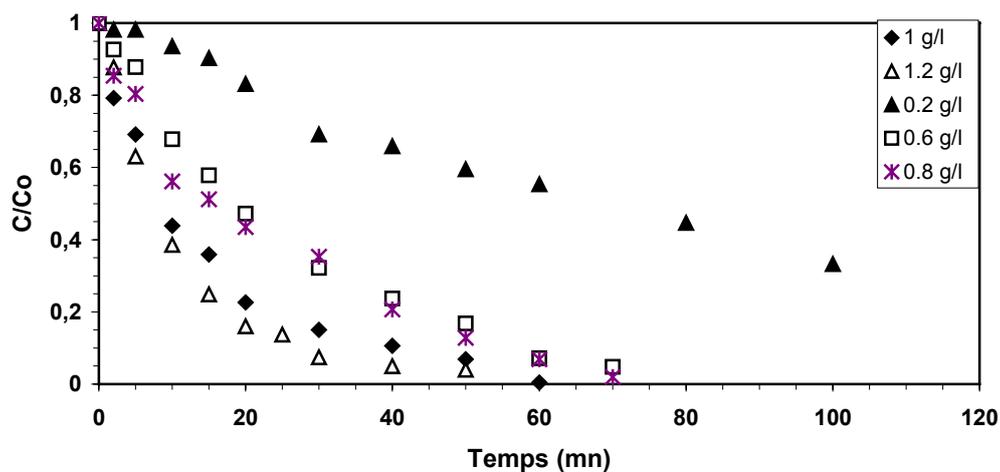


Figure 3-53: Sono-photo-dégradation US(20KHz;30W) + ST(TiO_2 Dégussa)

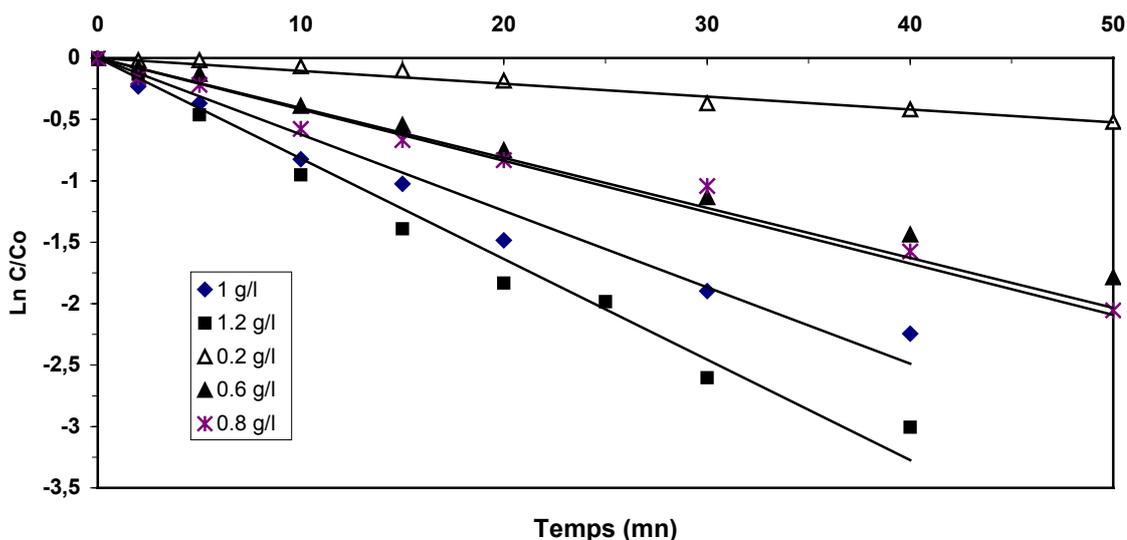


Figure 3-54 Ln C/Co fonction du temps pour US(20 KHz;30W)
+ST(TiO₂ Dég)

le tracé de la courbe constante de dégradation en fonction de la charge en TiO₂- P25 (figure 3-55) montre que l'évolution est croissante et linéaire. Jusqu'à une concentration en catalyseur de 1,2 g/l. L'opacification de la solution par les particules solides n'est pas observée.

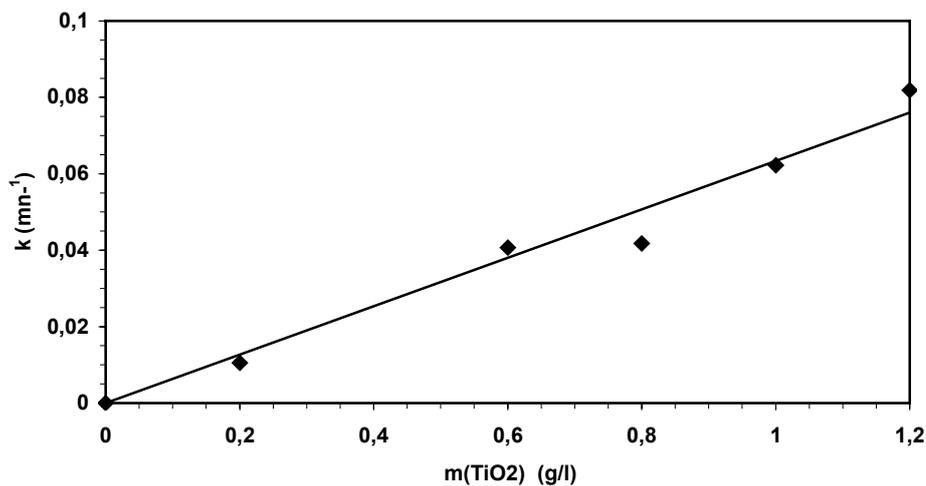


Figure 3-55: Constante de dégradation du colorant en
fonction de la charge en TiO₂ Dégussa dans US(20
KHz;30W)+ST

3-8-5- Dégradation sous Sun-Test et ultrason 500 KHz

La dégradation mixte du colorant sous ultrason (500 KHz) et Sun-Test (figure 3-56) a donné des résultats mitigés par rapport aux résultats du 20 KHz bien que la concentration des radicaux libres générés soit plus importante.

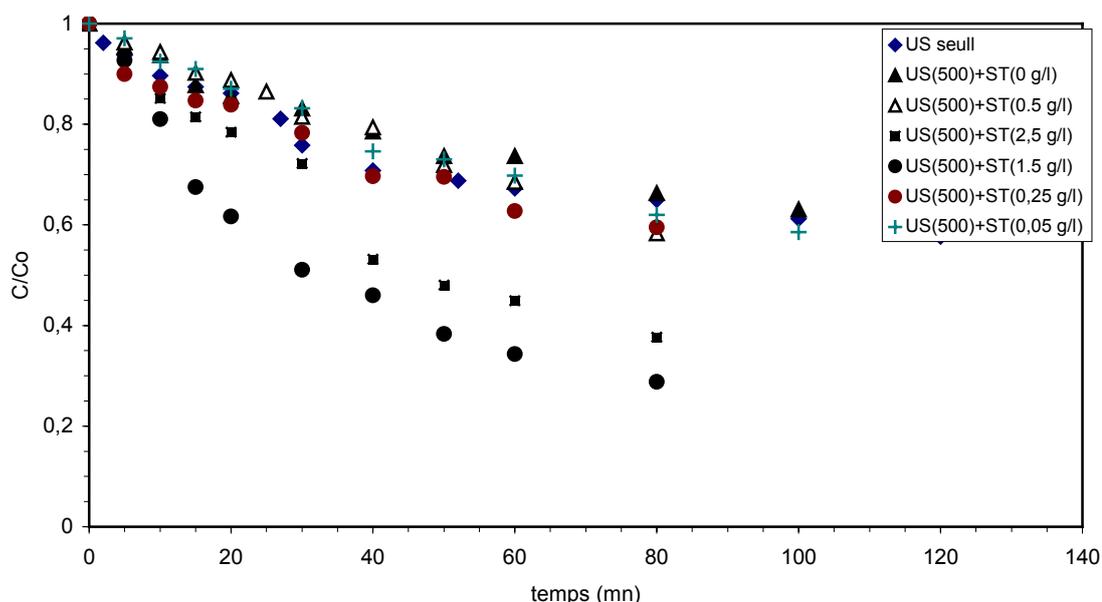


Figure 3-56: Sono-dégradation du RS3BL sous US(500 KHz;30W) couplé au Sun-Test

Les constantes de dégradations (figure 3-57) sont plus faibles . la dégradation médiocre du colorant dans le réacteur US(500 KHz) couplé au Sun-Test est due à la géométrie du réacteur et à la concentration importante des particules présentes qui se déposent sur la céramique l'empêchant de vibrer et absorbent une partie de l'énergie acoustique.

le tracé de la courbe donnant l'évolution de la constante de dégradation en fonction de la charge du catalyseur (figure 3-57) indique que le taux de dégradation du colorant augmente jusqu'à la composition de 1,5 g/l en Bent-TiO₂ puis diminue.

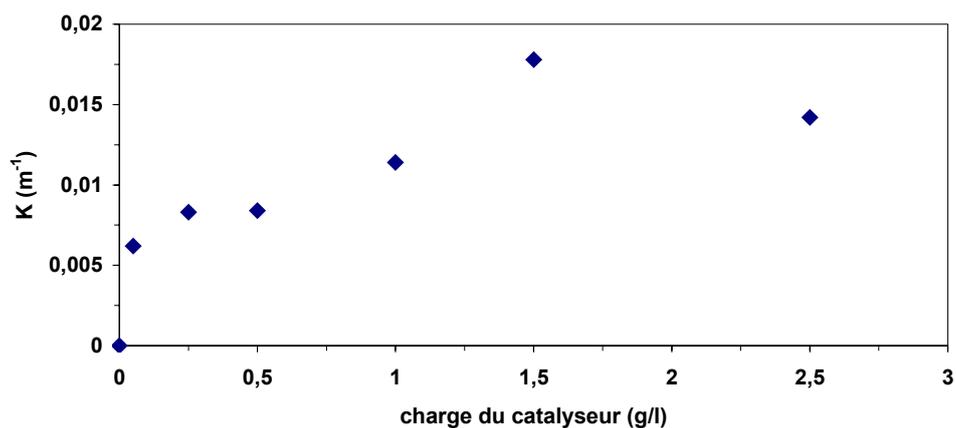


Figure 3- 57: Constante de dégradation fonction de la charge du catalyseur dans US(500 KHz) couplé au Suntest

Vu la faible valeur de la constante de dégradation du mode photocatalyse + ultrason, il est évident qu'il n'existe pas de synergie entre ces deux modes de traitements pour nos conditions opératoires.

CONCLUSION

nous avons synthétisé un nouveau photocatalyseur à base de bentonite et d'oxyde de titane. le polymère de titane a été préparé par la méthode sol-gel et après intercalation de celui-ci dans la bentonite, nous l'avons calciné par micro-onde.

les rayons X, ont montré l'intercalation des piliers de l'oxyde de titane dans la bentonite, le titane est essentiellement sous forme amorphe et constitué principalement par l'anatase formé grâce à une calcination sous micro onde qui diminue le temps de séjour sous haute température. le microscope électronique à balayage a montré la répartition du titane à la surface de la bentonite avec une bonne concentration comme l'a montré l'analyse superficielle avec le spectromètre à dispersion d'énergie.

l'analyse granulométrique, avec un diamètre moyen des grains de bentonite sodique inférieur à 6 μm a montré que la purification s'est effectuée dans de bonnes conditions. Après calcination et broyage, le photocatalyseur obtenu a un diamètre moyen de 160 μm , suffisamment grand pour faciliter sa filtration du milieu réactionnel. nous avons également montré que les grains du photocatalyseur ne s'effritent pas en contact de l'agitation, ils gardent donc la même surface spécifique.

avec une surface spécifique de 151 m^2/g , le matériaux synthétisé a présenté une bonne capacité d'adsorption du colorant rouge solophényl dans le domaine acide et une capacité moyenne d'adsorption à pH neutre.

les tests photocatalytiques dans les différents réacteurs ont montré que cette méthode d'oxydation avancée est bien adaptée à dégrader le colorant textile rouge solophényl.

l'étude de l'influence de différents paramètres a été réalisée. L'augmentation de la charge du catalyseur améliore la dégradation, l'effet d'écran des particules n'a pas été mis en évidence

Les performances du photocatalyseur préparé par la nouvelle méthode qui est la calcination au micro onde ont été comparées avec celles du photocatalyseur préparé par la méthode conventionnelle calcination au four à moufle, nous avons trouvé que le matériaux préparé par micro-onde a donné de meilleurs résultats par rapport à celui préparé par la méthode conventionnelle, les constantes de

dégradation de pseudo premier ordre sont respectivement égales à $0,01 \text{ mn}^{-1}$ et $0,004 \text{ mn}^{-1}$. Cette différence est probablement dû à la faible réactivité photocatalytique du catalyseur calcinée à haute température (calcination conventionnelle) qui peut être expliqué par une déshydratation irréversible de la surface du catalyseur, diminuant la production des radicaux (OH°), donc diminuant la vitesse de dégradation, d'un autre côté lors de la calcination, le produit étant resté longtemps à haute température, il y a eu la formation également de l'autre variété allotropique du titane qui est le rutile une variété moins active que l'anatase.

Le réacteur à lampe à mercure haute pression HQL 250 W a donné de bons résultats de dégradation bien que le flux lumineux soit très faible. ceci s'est traduit par des tests photocatalytiques qui durent plus de trois heures. Ce problème a été surmonté par l'utilisation d'un réacteur qui simule la lumière solaire (suntest) et donc débite un flux photonique plus important. Il nous a permis de réaliser la dégradation du colorant plus rapidement avec un temps ne dépassant pas 80 mn et une constante de vitesse de $0,0306 \text{ mn}^{-1}$.

Nous avons étudié l'influence d'un certains nombres de paramètres physico-chimiques sur la dégradation du colorant textile. l'augmentation de la charge du photocatalyseur améliore le rendement de dégradation. Nous n'avons pas observé une limite de concentration à partir de laquelle la solution devient opaque comme cela a été observée pour les particules d'oxyde de titane –P25. Le pH influe directement sur l'état de surface du photocatalyseur et sur la forme moléculaire du polluant, un pH acide induit une surface du photocatalyseur chargée positivement et le colorant rouge solophényl chargé négativement comme cela a été montré par les mesures de PZC pour le catalyseur et de pKa pour le colorant. Enfin l'introduction de l'oxygène dans la solution fait augmenter le taux de dégradation par augmentation de radicaux libres OH° , mais au delà d'un débit d'air de 20 l/h ce taux diminue, l'excès d'air entraine le dégazage de la solution.

l'étude du mécanisme de dégradation a été faite en utilisant le réacteur suntest qui simule les rayonnements solaire. Cette étude s'est faite en deux partie, étude de la photoexcitation directe du photocatalyseur Bent-TiO₂ en ajoutant dans la solution 2 μl de terbutanol connu pour être un piègeur de radicaux OH° . Il a été montré que la dégradation se fait à 80 % par les rayonnement UV qui excitent directement l'oxyde de titane. La seconde partie de cette étude fut consacrée à

l'étude du mécanisme de photosensibilisation du colorant, réalisée en couvrant le réacteur par un filtre qui ne laisse passer que les longueurs d'ondes supérieures à 450 μm . La lumière visible participe à 20 % de la dégradation du colorant.

un second procédé d'oxydation avancée a été étudié afin de voir la possibilité d'existence d'une synergie entre ces deux techniques. Les réacteurs à ultrasons utilisés (20 KHz et 500 KHz) ont donné de bons résultats de dégradation. L'introduction des particules solides en solution peut avoir deux effets, quand ils sont en très faibles concentrations ils sont bénéfiques pour le traitement en jouant le rôle de précurseur des bulles de cavitations qui sont responsables de la formation des radicaux par rupture homolytique de l'eau. L'augmentation de la concentration des particules dans la solution entraîne l'absorption par les particules de l'énergie acoustique ce qui entraîne une diminution du nombre des bulles de cavitation.

il serait intéressant d'approfondir cette étude en se focalisant sur la géométrie du réacteur afin d'assurer une bonne agitation des particules et limiter les effets de parois.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1- Houas, A., Lachheb, H., Ksibi, M., Elaloui, E., Guillard, C., Herrmann, J-M., 2001. Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water. *Appl.Catal. B: Environ.* 31, 145-157.
- 2- Spadaro J. T., Isabelle, L., Renganathan, V., 1994. Hydroxyl radical mediated degradation of azo dyes: evidence for benzene generation. *Environ. Sci. Technol.* 28, 1389-1393.
- 3- Brown, D., Laboureur, P., 1983. The degradation of dyestuffs: Part I Primary biodegradation under anaerobic conditions. *Chemosphere*, 12, 397-404.
- 4- Robinson, T., McMullan, G., Marchant, R., Nigam P., 2001. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology*;77, 3, 247-255.
- 5- Lin, S. H., Lin, C. M., 1993. Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation. *Water Research* 27, 12, 1743-1748.
- 6- Bahnemann, D.W., 1999. Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, pp 285-351.
- 7- Konstantinou, I.K., Albanis, T.A., 2004. TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: A review. *Appl.Catal. B: Environ.* 49, 1-14.
- 8- Calza, P., Pelizzetti, E., Mogyorósi, K., Kun, R., Dékány, I., 2007. Size dependent photocatalytic activity of hydrothermally crystallized titania nanoparticles on poorly adsorbing phenol in absence and presence of fluoride ion. *Applied Catalysis B: Environmental* 72, 314-321.
- 9- Zhiyong, Y., Keppner, H., Laub, D., Mielczarski, E., Mielczarski, J., Kiwi-Minsker, L., Renken, A., Kiwi, J., 2008. Photocatalytic discoloration of Methyl Orange on innovative parylene–TiO₂ flexible thin films under simulated sunlight. *Appl. Catal. B: Environ.* 79, 63-71.
- 10- Yang, P.D., Zhao, D.Y., Margolese, D.I., Chmelka, B.F., Stucky, G.D., 1998. Generalized syntheses of large-pore mesoporous metal oxides with semicrystalline frameworks. *Nature* 396, 152-155.
- 11- Mogyorósi, K., Dékány, I., Fendler, J.H., 2003. Preparation and characterization of clay mineral intercalated titanium dioxide nanoparticles. *Langmuir* 19, 2938-2946.
- 12- Valverde, J.L., Sanchez, P., Dorado, F., Molina, C.B., Romero, A., 2002. Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays

using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent. *Microporous and Mesoporous Materials* 54, 155-165.

13- Vicente, M. A.; Bañares-Muñoz, M. A., Gandia, L. M., Gil, A., 2001. On the structural changes of a saponite intercalated with various polycations upon thermal treatments. *Applied Catalysis A: General* 217, 191–204.

14 Mogyorósi, K., Farkas, A., Dékány, I., Ilisz, I., Dombi, A., 2002. TiO₂ based photocatalytic degradation of 2-chlorophenol adsorbed on hydrophobic clay. *Environ. Sci. and Technol.* 36, 3618-3624.

15- Grzechulska, J., Morawski, A.W., 2002. Photocatalytic decomposition of azo dye acid Black 1 in water over modified titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 45-51.

16- Ooka, C., Yoshida, H., Horio, M., Suzuki, K., Hattori, T., 2003. Adsorptive and photocatalytic performance of TiO₂ pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity. *Appl. Catal. B: Environ.* 41, 313-321.

17- Zhu, H.Y., Li, J.-Y., Zhao, J.-C., Churchman, G.J., 2005. Photocatalysts prepared from layered clays and titanium hydrate for degradation of organic pollutants in water. *Applied Clay science* 28, 79-88.

18- Li G., Zhao X. S., Ray M. B., 2007, Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃, *Separation and purification technology* 55, 91-97.

19- Hermann, J., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today* 53 (1999) 115-129.

20- Zhang, F., Zhao, J., Shen, T., Hidaka, H., Pelizzetti E., Serpone, N., 1998. TiO₂-assisted photodegradation of dye pollutants II. Adsorption and degradation kinetics of eosin in TiO₂ dispersions under visible light irradiation. *Appl. Catal. B: Environ.* 15, 147-156.

21-Tariq, M.A., Faisal, M., Muneer, M., Bahnemann, D., 2007. Photochemical reactions of a few selected pesticide derivatives and other priority organic pollutants in aqueous dispersions of titanium dioxide. *J. Mol. Catal., A Chem.* 265 (1–2), 231–236.

22- Vinodgopal, K., Bedja, I., Hotchandani, S., Kamat, P.V., 1994. A photocatalytic approach for the reductive decolorization of textile azo dyes in colloidal semiconductor dispersions. *Langmuir* 10, 1767–1771.

- 23- Parra, S., Olivero, J., Pulgarin, C., 2002. Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO₂ dispersion. *Appl. Catal., B. Environ.* 36, 75–85.
- 24- Grzechulska, J., Morawski, A.W., 2002. Photocatalytic decomposition of azo dye acid Black 1 in water over modified titanium dioxide. *Appl. Catal. B: Environ.* 36, 45–51.
- 25- C. Anderson, A.J. Bord, *J.Phys.Chem.* 99(1995)9882
- 26- N. Takeda, M. Ohtani, T. Terimoto, S. Kuwabate, H. Yoneyama, *J.Phys.Chem.* 101(1997)2664
- 27- Ding, Z., Zhu, H.Y., Lu, G.Q., Greenfield, P.F., 1999. Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods. *J. Colloid Interface Sci.* 209, 193–199.
- 28- Zhu, H.Y., Li, J.-Y., Zhao, J.-C., Churchman, G.J., 2005. Photocatalysts prepared from layered clays and titanium hydrate for degradation of organic pollutants in water. *Appl. Clay Sci.* 28, 79–88.
- 29- C. Galindo, A. Kalt; UV–H₂O₂ oxidation of monoazo dyes in aqueous media: a kinetic study; *Dyes and pigments*, 40 (1999) 27-35.
- 30- Tang, W. Z. and C. P. Huang. Inhibitory Effect of Thioacetamide on CdS Dissolution During Photocatalytic Oxidation of 2,4-Dichlorophenol. *Chemosphere*, 30(7): 1385-1399 (1995)
- 31- Chang, J-S., Lin, Y-C., 2000. Fed-batch bioreactor strategies for microbial decolorization of azo dye using a *Pseudomonas luteola* strain. *Biotechnology Progress* 16, 979-985.
- 32- S.S. Patil, V.M. Shinde, *Environ. Sci. Technol.* 23(1998)1160
- 33- I. Arslan, I. Akmehmet Balcioglu, Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study; *Dyes and pigments* 43(1999)95-108
- 34- Van Der Bruggen ; L. Lejon ; C. Vandercastele ; *Environ. Sci. Techn.* 37 (17) (2003) 3733-3738
- 35- Matsuda H.; Ose Y.; Sato T.; Nagase H.; Kito H.; Sumida L.; *Sci. Total Environ.*; 1992, 117/118, 521.
- 36- International Agency for Research on cancer, Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemical to human 29 (1982) Lyon, France.

- 37- C. Yatome, T. Ogawa, D. Koda, E. Idaka, J. Soc. Dyers Colour 97 (1981) 166-168.
- 38- Colour Index, The Society of Dyers and Colourists Revised third edition, U.K., 1975.
- 39- Danish Environmental Protection Agency, Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- 40- J. X. Zhan, G. Yang, S. D. Li, Y. Xie, W. C. Yu, Y. Qian, Synthesis of Nanocrystalline Cobalt Selenide in Nonaqueous Solvent, Journal of Solid State Chemistry, Volume 152, Issue 2, July 2000, Pages 537-539
- 41- Jiangning Wu, Tingwei Wang, Ozonation of aqueous azo dye in a semi-batch reactor, Water Research, Volume 35, Issue 4, March 2001, Pages 1093-1099
- 42- M. Kurtoglu, N. Birbiçer, U. Kimyongen, S. Serin, Determination of pKa of some azo dyes in acetonitrile with perchloric acid, Dyes and Pigments, Volume 41, Issues 1-2, February 1999, Pages 143-147.
- 43- V. Sarria, S. Parra, M. Invernizzi, P. Perringu, C. Pulgarin, Water Sci. Technol. 44 (2001) 93.
- 44- P. Peralta-Zamora, S. G. de Moraes, J. Reyes, N. Dwan, Environ. Technol. 18 (1997)
- 45- J.F. Montoya, J. Peral, P. Salvador, Comments on the published article "Effects of hydroxyl radicals and oxygen species on the 4-chlorophenol degradation by photoelectrocatalytic reactions with TiO₂-film electrodes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 210, Issues 2-3, 25 February 2010, Pages 215-216
- 46- Mangalampalli V. Phanikrishna Sharma, Gullapelli Sadanandam, Ajarapu Ratnamala, Valluri Durga Kumari, Machiraju Subrahmanyam, An efficient and novel porous nanosilica supported TiO₂ photocatalyst for Pesticide degradation using solar Journal of Hazardous Materials, Volume 171, Issues 1-3, 15 November 2009, Pages 626-633
- 47- O. Prieto, J. Feroso, Y. Nuñez, J.L. del Valle, R. Irusta, Decolouration of textile dyes in wastewaters by photocatalysis with TiO₂, Solar Energy, Volume 79, Issue 4, October 2005, Pages 376-383
- 48- G. Li, X.S. Zhao, Madhumita B. Ray, Advanced oxidation of orange II using TiO₂ supported on porous adsorbents: The role of pH, H₂O₂ and O₃, Separation and Purification Technology, Volume 55, Issue 1, 15 May 2007, Pages 91-97.

- 49- P. Baskaralingam, M. Pulikesi, V. Ramamurthi, S. Sivanesan, Modified hectorites and adsorption studies of a reactive dye, *Applied Clay Science*, Volume 37, Issues 1-2, June 2007, Pages 207-214.
- 50- A. Bhattacharyya, S. Kawi, M.B. Ray, Photocatalytic degradation of orange II by TiO_2 catalysts supported on adsorbents, *Catalysis Today*, Volume 98, Issue 3, 1 December 2004, Pages 431-439
- 51- T. J. Mason, " Sonochemistry": The uses of ultrasound in chemistry, Royal Society of Chemistry, Cambridge (1990).
- 52- A.Kotronarou, G. Mills, M. R. Hoffman, *Environ. Sci. Technol.*, 26, 1460 (1992)
- 53- Yi Jiang, Christian Pétrier, T. David Waite, Kinetics and mechanisms of ultrasonic degradation of volatile chlorinated aromatics in aqueous solutions, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 9, Issue 6, November 2002, Pages 317-323
- 54- Bernard David, Sonochemical degradation of PAH in aqueous solution. Part I: Monocomponent PAH solution, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 16, Issue 2, February 2009, Pages 260-265
- 55- Ajay Kumar, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit, Mapping the efficacy of new designs for large scale sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 14, Issue 5, July 2007, Pages 538-544
- 56- Toru Tuziuli, Shin-ichi Hatanaka, Kyuichi Yasui, Teruyuki Kozuka, Hideto Mitome, Influence of dissolved oxygen content on multibubble sonoluminescence with ambient-pressure reduction, *Ultrasonics*, Volume 40, Issues 1-8, May 2002, Pages 651-654
- 57- N. Gondrexon, V. Renaudin, C. Petrier, M. Clement, P. Boldo, Y. Gonthier, Experimental Study of the Hydrodynamic Behavior of a high frequency ultrasonic reactor, *ultrasonics sonochemistry* 5 (1998) 1-6.
- 58- Timothy J. Mason, John Philip Lorimer, *Applied Sonochemistry uses Ultrasound in Chemistry and Processing*, Copyright © 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, ISBNs 3-527-30205-0 (Hardback); 3-527-60054-X (Electronic)
- 59- Yusuf G. Adewuyi, Sonochemistry in Environmental Remediation. 1. Combinative and Hybrid Sonophotochemical Oxidation Processes for the treatment of pollutants in Water, *Environmental Science and Technology*, Vol. 39, N° 10, 2005
- 60- Hydrodynamic cavitation for sonochemical effects, V. S. Moholkar, P. Senthil Kumar, A. B. Pandit, *Ultrasonics Sonochemistry*, Volume 6, Issues 1-2, March 1999, Pages 53-65

- 61- J. Hartmann, P. Bartels, U. Mau, M. Witter, W.v. Tümping, J. Hofmann, E. Nietzschmann, Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts , *Chemosphere*, Volume 70, Issue 3, January 2008, Pages 453-461
- 62- Javier Raso, Pilar manas, Rafael Pagan, Francisco J. Sala, Influence of different factors on the output power transferred into medium by ultrasound , *Ultrasonics Sonochemistry* , Volume 5, Issue 4, January 1999, Pages 157-162
- 63- Terese M Olson , Philippe F Barbier, Oxidation kinetics of natural organic matter by sonolysis and ozone, *Water Research*, Volume 28, Issue 6, June 1994, Pages 1383-1391
- 64- J. L. Luche, Developments of the new 'experimental theory' of sonochemistry initiated in Grenoble , *Ultrasonics*, Volume 30, Issue 3, 1992, Pages 156-162
- 65- J. L Luche, Effect of ultrasound on heterogeneous systems, *Ultrasonic sonochemistry* Volume 1, Issue 2, 1994, Pages S111-S118
- 66- Timothy J. Mason, Sonochemistry and sonoprocessing: the link, the trends and (probably) the future , *Ultrasonic sonochemistry*, Volume 10, Issues 4-5, July 2003, Pages 175-179
- 67- Ratoarinoro F. Contamine, A. M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas, Activation of a solid-liquid chemical reaction by ultrasound , *Chemical Engineering Science*, Volume 50, Issue 3, February 1995, Pages 554-558
- 68- F. Contamine, F. Faid, A.M. Wilhelm, J. Berlan, H. Delmas, Chemical reactions under ultrasound: discrimination of chemical and physical effects , *Chemical Engineering Science*, Volume 49, Issue 24, Part 2, December 1994, Pages 5865-5873
- 69- Timothy J. Mason, An Introduction to sonochemistry, *Endeavour*, Volume 13, Issue 3, 1989, Pages 123-128
- 70- H. Khalaf, O. Bouras, V. Perrichon, Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Materials*, Volume 8, Issues 3-4, February 1997, Pages 141-150
- 71- D.P. Partlow, B.E. Yoldas, Colloidal versus polymer gels and monolithic transformation in glass-forming systems, *Journal of Non-Crystalline Solids*, Volume 46, Issue 2, November 1981, Pages 153-161
- 72- Sterte J., 1986, Synthesis and properties of Titanium Oxide cross limited montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 34 (6), 658-664.

- 73- R. Jenkins, R. L. Snyder, *X-Ray Powder Diffractometry*, éd. Wiley - Interscience, 1996, pp 89–91
- 74- E.L Charsley, P.G. Laye and M.E. Brown, Chapter 14 Pyrotechnics, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, Volume 2, 2003, Pages 777-815
- 75- Hendershot W.H., Lavkulich L.M., 1978, The use of zero point charge (zpc), to assess edogenic development. *Soil Science of American journal* 42, 468-472.
- 76- Drits V. A., Tchoubar C., 1990, *X-Ray Diffraction by disordred Lamellar Structures, Theory and applications to microdivided silicates and carbon*, Springer Verlag, Berlin, pp 305-358.
- 77- H. L. Del Castillo, A. Gil, P. Grange, Influence of the nature of titanium alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titanium-pillared montmorillonites, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Volume 58, Issue 7, July 1997, Pages 1053-1062.
- 78- V. Belessi, D. Lambropoulou, I. Konstantinou, A. Katsoulidis, P. Pomonis, D. Petridis, T. Albanis, Structure and photocatalytic performance of TiO₂/clay nanocomposites for the degradation of dimethachlor, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 73, Issues 3-4, 11 May 2007, Pages 292-299
- 79- Claudius Kormann, Delief W. Bahnemann, and Michael R. Hoffmann, Photocatalytic production of H₂O₂ and organic peroxides in aqueous suspensions of TiO₂, ZnO and desert sand, *Environ. Sci. Technol.*, 1988, 22, 798-806.
- 80- Boualem Damardji, Hussein Khalaf, Laurent Duclaux, Bernard David, Preparation of TiO₂-pillared montmorillonite as photocatalyst Part II: Photocatalytic degradation of a textile azo, *Applied Clay Science*, Volume 45, Issues 1-2, June 2009, Pages 98-104
- 81- Joanna Grzechulska, Antoni Waldemar Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 36, Issue 1, 8 February 2002, Pages 45-51
- 82- Hermann J. M., 1995, Heterogeneous photocatalysis: an emerging discipline involving multiphase system. *Catal. today* 24, 157-164.
- 83- Hermann J. M., 1999, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. today* 53, 115-129
- 84- Bahnemann D. W., 1999, Photocatalytic detoxification of polluted dynamics at TiO₂ particles: Reactivity of free and trapped holes. *J; Phys. Chem. B* 101 (21), 4265-4275.

- 85- Konstantinou I. K., Albanis T. A., 2004, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations: a review. *Appl. Catal., B Environ.* 49,1-14.
- 86- Robert A. Crowell, Rui Lian, Myran C. Sauer Jr., Dmitri A. Oulianov, Ilya Shkrob, Geminate recombination of hydroxyl radicals generated in 200 nm photodissociation of aqueous hydrogen peroxide, *Chemical Physics Letters*, Volume 383, Issues 5-6, 15 January 2004, Pages 481-485
- 87- K. Vinodgopal, Prashant V. Kamat, Photochemistry of textile azo dyes. Spectral characterization of excited state, reduced and oxidized forms of Acid Orange 7, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 83, Issue 2, 4 October 1994, Pages 141-146
- 88- Yusuf G., Adewuyi, Sonochemistry in Environmental Remediation. 2. Heterogeneous Sonophotocatalytic Oxidation processes for the Treatment of Pollutants in Water, *Environ. Sci. Technol.* 2005, 39, 8557-8570.
- 89- Masaki Kubo, Hiroto Fukuda, Xin Juan, Chua, and Toshikuni Yonemoto, Kinetics of Ultrasonic Degradation of Phenol in the Presence of Composite Particles of Titanium Dioxide and Activated Carbon, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2007, 46, 699-704.