

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des sciences de l'ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

**MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie de l'Environnement

ETUDE DE LA PHOTOSENSIBILISATION DE DIOXYDE DE TITANE PAR  
COLORANT ORGANIQUE

Par

**Tahar GACEMI**

Devant le Jury composé de :

<b>A. KHELIFA</b>	Professeur	USDB	Président
<b>H. BOUTOUMI</b>	MCA	USDB	Examineur
<b>A. HADJ ZIANE</b>	MCA	USDB	Examinatrice
<b>D. HADJ BACHIR</b>	MAA	USDB	Invitée
<b>H. KHALAF</b>	Professeur	USDB	Rapporteur

Blida, juin 2012

## RESUME

Cette étude porte sur la préparation d'une argile pontée au  $\text{TiO}_2$  et la photosensibilisation de ces piliers par intercalation d'un colorant (le bleu de méthylène) entre les feuillets argileux dans le but de son application à l'élimination d'un herbicide type phynilurée (linuron) par l'un des procédés d'oxydation avancée (photocatalyse hétérogène). Les paramètres physico-chimiques pouvant influencer l'efficacité du procédé ont été mis en évidence ; un pH naturel (pH=4,63), une concentration du catalyseur de 2,5 g/l et une concentration initiale du polluant de  $4,02 \cdot 10^{-2}$  mM apparaissent comme des valeurs optimales.

Le suivi de la dégradation du linuron par analyse spectrophotométrie UV-vis a montré que le catalyseur à pilier de titane photosensibilisé par le bleu de méthylène est plus efficace que l'argile pontée au titane seul.

## ABSTRACT

This study concerns the preparation of  $\text{TiO}_2$  pillared clay and photosensibilization of these pillars by intercalation of dye (methylene blue) between the clay sheets in order to applicate it in to the elimination of a phenylurea herbicide (linuron) by one of advanced oxidation process (heterogeneous photocatalysis). The physico-chemical parameters witch can influence the efficiency of process have been studied: a natural pH (pH=4,63), concentration of the catalyst of 2,5 g/l and concentration of pollutant  $4,02 \cdot 10^{-2}$  mM appears as optimal values. The following of the degradation by UV-vis spectrophotometric analysis showed that  $\text{TiO}_2$  pillars clay photosensitized by methylene blue is very efficient than  $\text{TiO}_2$  pillar clay alow.

**Mot clés :** Argiles pontées, adsorption, procédés d'oxydation avancées, photosensibilisation, pesticide, bleu de méthylène.

## ملخص

ترتكز هذه الدراسة على إعداد الطين المعمد بصفائح  $TiO_2$  وتحفيز هذه الأعمدة بالضوء وذلك بإقحام أزرق الميثيلين بين صفائح الطين من أجل القضاء على بقايا مبيدات الأعشاب (Linuron) وهذا باستعمال إحدى التقنيات المعروفة باسم الأكسدة المتقدمة (تحفيز ضوئي غير متجانس). المعايير الفيزيوكيميائية التي يمكنها أن تؤثر على كفاءة هذه العملية هي درجة حموضة الوسط التفاعلي (pH=4,63)، تركيز المحفز (2,5g/l) والتركيز الابتدائي للمادة المراد تنقيتها ( $4,02.10^{-2}mM$ )، وقد أثبتت التجارب التي قمنا بها على أن هذه القيم هي قيم مثلى في عملية القضاء على مبيد الأعشاب المدروس.

مراقبة تفكك مبيد الأعشاب (Linuron) عن طريق التحليل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية أظهر أن الطين المعمد بصفائح  $TiO_2$  والمحفز بواسطة أزرق الميثيلين أكثر فعالية من الطين المعمد بصفائح  $TiO_2$  لوحده.

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de génie chimique département de chimie industrielle, faculté des sciences de l'ingénieur, université de Blida sous la Direction de Monsieur H. KHALAF, professeur à l'Université Saad Dahlab de Blida.

Je tiens à remercier tout d'abord mon Directeur, professeur H. KHALAF, d'avoir accepté de m'encadrer, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et sincère gratitude.

Que Madame D.J HADJ BACHIR, Maître assistant à l'Université de Blida, trouve ici l'expression de ma respectueuse reconnaissance pour ces conseils précieux qu'elle m'a prodigué tout au long de ce travail. Qu'elle trouve ici mes vifs remerciements et mon profond respect.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'université de Blida, en acceptant de présider le jury d'évaluation de ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Mes reconnaissances vont aussi à Monsieur H. BOUTOUMI et Madame A. HADJ ZIANE, Maîtres de conférences à l'Université de Blida, d'avoir acceptés d'être membres de ce jury. Qu'ils trouvent ici l'expression de mes vifs remerciements.

Un grand merci aux membres du laboratoire de génie chimique sans distinction. Mes remerciements vont également à mes amies de post-graduation, aux techniciens du département de chimie industrielle, pour leur aide.

Un immense merci à ma femme, ma mère et mes frères, d'avoir toujours été là à mes côtés, de m'avoir soutenu et encouragé tout au long de la réalisation de mon mémoire.

Enfin, que mes Professeurs trouvent ici le témoignage de mes remerciements et de ma gratitude, pour leur contribution à ma formation durant toutes mes études universitaires.

## TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX	
INTRODUCTION	9
CHAPITRE 1 : LES PESTICIDES DANS LE MILIEU NATUREL	
1.1 Généralité sur les pesticides	12
1.2 Classification des pesticides	12
1.2.1 Les herbicides	13
1.2.2 Les insecticides	13
1.2.3 Les fongicides	13
1.3 Toxicité des pesticides	13
1.4 Persistance des pesticides dans le sol	13
1.4.1 Les phénomènes de dégradation dans le sol	14
1.5 Le cycle de contamination atmosphérique par les pesticides	14
1.6 Contamination des eaux par les pesticides	16
1.7 Usage et propriétés des herbicides type chlorophénylurées	17
1.7.1 Structure chimique des herbicides phénylurées	17
1.7.2 Mode d'action des phénylurées	19
1.7.3 Choix du linuron	19
1.7.4 Propriétés physico-chimiques et toxicité du linuron	19
1.8 Elimination des pesticides	20
1.8.1 Traitement biologiques	21
1.8.2 Traitement physiques	21
1.8.2.1 Adsorption sur charbon actif et autres matériaux	21
1.8.2.2 Filtration sur membrane	22
1.8.3 Traitement physico-chimique (coagulation – floculation)	22
1.8.4 Traitement chimiques	22
CHAPITRE 2 : LES PROCEDES D'OXYDATIONS AVANCEES	
2.1 Introduction	24
2.2 Réactivité des radicaux HO <sup>•</sup>	25
2.2.1 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles	26
2.3 Principe de fonctionnement des procédés d'oxydation avancée	27
2.3.1 Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	27
2.3.2 Procédés photochimiques	28

2.3.2.1	Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> / UV)	28
2.3.2.2	Photolyse de l'ozone (O <sub>3</sub> / UV)	28
2.3..2.3	Photo-peroxonation O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /UV	29
2.3.3	Photocatalyse homogène (procédé Photo-Fenton)	29
2.3.4	Sonolyse (irradiation avec les ultrasons)	30
2.3.5	Procédés électrochimiques	31
2.3.5.1	Electrochimie directe	31
2.3.5.2	Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton	31
2.3.6	Photocatalyse hétérogène	32
2.3.6.1	Principe de la photocatalyse hétérogène	33
2.3.6.2	Le photocatalyseur TiO <sub>2</sub>	36
2.3.7	Principaux paramètres influençant l'activité photocatalytique	37
2.3.7.1	Influence de la surface spécifique	37
2.3.7.2	Influence du pH	37
2.3.7.3	Influence de la concentration initiale en polluant (Modèle de Langmuir –Hinshelwood)	38
2.3.7.4	Influence du flux lumineux	39
2.3.7.5	Influence de la température	40
2.4	Avantages et inconvénients de la photocatalyse	40
2.5	Applications de la photocatalyse	40

### CHAPITRE 3 : LES ARGILE ET LA PHOTOSENSIBILISATION

3.1	Introduction	43
3.2	Matériaux argileux	44
3.3	Classification des minéraux argileux	46
3.3.1	Kaolinite	47
3.3.2	Illite	48
3.3.3	Chlorite	48
3.3.4	Smectites	48
3.4	Argiles pontées	50
3.4.1	Argiles pontées au titane	51
3..5	La photosensibilisation	52
3.5.1	Définition	52
3.5.2	Principe de la photosensibilisation	52
3.5.3	Exemple de réaction photoinduite	53
3.5.4	Colorants photosensibilisateurs	54
3.5.4.1	Les complexes métalliques	55
3.5.4.2	Les porphyrines et phtalocyanines	58
3.5.4.3	Colorants organiques	60
3.5.4.4	Les colorants basiques ou cationiques	61
3.5.5	Propriétés de l'oxygène singulet	62
3.5.5.1	Intérêt de l'oxygène singulet	62

3.6	Intercalation des colorants dans les argiles	63
3.6.1	Modes d'accrochage du photosensibilisateur au TiO <sub>2</sub>	64

## CHAPITRE 4 : MATERIELS ET METHODOLOGIE EXPERIMENTALS

4.1	Introduction	66
4.2	Produits et appareillage	66
4.2.1	Produits	66
4.2.2	Appareillage	67
4.3	Préparation du catalyseur à base d'argile	67
4.3.1	Purification de la bentonite	67
4.3.2	Pontage de la Mont-Na par le polycation de Titane	69
4.3.2.1	Préparation de la solution d'intercalation	69
4.3.2.2	Intercalation du polycation de titane entre les feuillets argileux	69
4.3.3	Intercalation du bleu de méthylène dans la montmorillonite pontée au titane	71
4.4	Méthodes d'analyse	72
4.4.1	Méthodes de caractérisation des produits argileux	72
4.4.1.1	Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IR-TF)	72
4.4.1.2	Diffraction Des Rayons X (DRX)	73
4.4.1.3	Spectroscopie de Fluorescence X (FX)	74
4.4.2	Spectrophotomètre UV-Visible	74
4.5	Description de l'installation de la photodégradation	75
4.6	Herbicide étudié	76
4.7	Photolyse du linuron	77
4.8	Photodégradation du linuron en présence de la Mont-Ti et de la Mont-Ti-BM	77
4.8.1	Effet des paramètres opératoires	78
4.8.1.1	Effet de la concentration du catalyseur (Mont-Ti, ou Mont-Ti-BM)	78
4.8.1.2	Effet de la concentration de la solution polluante	78
4.8.1.3	Effet du pH de la solution	78

## CHAPITRE 5 : RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1	Introduction	79
5.2	Caractérisation des produits argileux (argile sodique, argile pontée au titane et argile pontée au titane et photosensibilisée)	79
5.2.1	5.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier	79
5.2.2	La diffraction de rayons X (DRX)	82
5.2.2.1	DRX de la montmorillonite sodique (Mont-Na)	82
5.2.2.2	DRX de la montmorillonite ponté au titane (Mont-Ti)	83
5.2.2.3	DRX de la montmorillonite pontée au titane et photosensibilisé par le bleu de méthylène (Mont-Ti-BM)	83
5.2.3	Spectroscopie de Fluorescence X (FX)	84
5.4	Application des catalyseurs préparés à la photodégradation du linuron (LIN)	87

5.4.1	Spectre d'absorption UV du linuron et du bleu de méthylène	87
5.4.2	Courbe d'étalonnage du linuron	88
5.5	Test de photolyse	89
5.6	Photodégradation du linuron en présence de la montmorillonite pontée au titane (Mont-Ti)	90
5.6.1	Effet de la concentration du catalyseur	90
5.6.2	Effet du pH de la solution	91
5.6.3	Effet de la concentration initiale du polluant	93
5.7	Photodégradation du linuron en présence de l'argile pontée au Titane photosensibilisé au bleu de méthylène (Mont-Ti-BM)	94
5.7.1	Effet de la concentration en catalyseur photosensibilisé (Mont-Ti-BM)	94
5.7.2	Effet du pH de la solution	95
5.7.3	Effet de la concentration initiale du polluant	98
	CONCLUSION GENERALE	101
	REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Cycle de contamination de l'environnement	16
Figure 1.2	Structure chimique des phénylurées	18
Figure 2.1	Principaux procédés d'oxydation avancée (POA) produisant les radicaux hydroxyles.	25
Figure 2.2	Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que le $TiO_2$	34
Figure 2.3	Modification de la charge de surface du $TiO_2$ en fonction du pH	38
Figure 3.1	Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique	44
Figure 3.2	Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique	44
Figure 3.3	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1.	45
Figure 3.4	Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet de phyllosilicates 2 :1	46
Figure 3.5	Exemple de minéral argileux à structure 1/1, Kaolinite	48
Figure 3.6	Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite	50
Figure 3.7	Processus de préparation des argiles pontées	51
Figure 3.8	Semi-conducteur photosensibilisé par un colorant organique	52
Figure 3.9	Réaction photocatalytiques de type I et II du photosensibilisateur.	53
Figure 3.10	Chimisorption du colorant sur le dioxyde de titane	55
Figure 3.11	Adsorption du colorant RuN3 sur une surface de $TiO_2$	57
Figure 3.12	Structures chimiques de quelques colorants photosensibilisateurs à base de ruthénium (TBA c'est le cation tetrabutylammonium, $(C_4H_9)_4N^+$ et L, c'est 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ou RuN3)	58
Figure 3.13	Quelques sensibilisateurs à base de porphyrines (A) et phtalocyanines (B)	60
Figure 3.14	Illustration de la structure générale des sensibilisateurs organiques	61
Figure 3.15	Motifs de base des colorants organiques	62
Figure 3.16	Structure moléculaire du bleu de méthylène	62
Figure 3.17	schéma représentant l'intercalation de quelques colorants dans les argiles (bleu de méthylène à gauche et thionine à droite (A) et la pyronine (B).	64
Figure 1.18	Représentation des différents modes d'accrochage d'un groupe COOH sur un oxyde de métal tel que le $TiO_2$	65
Figure 4.1	Protocole de purification de la bentonite	68

Figure 4.2	différentes étapes de préparation de l'argile à pilier de titane.	70
Figure 4.3	Différentes étapes d'intercalation du bleu de méthylène dans l'argile pontée au titane.	72
Figure 4.4	présentation schématique du photoréacteur	76
Figure 5.1	Spectre IR de l'argile sodique (Mont-Na)	80
Figure 5.2	Spectre IR de la montmorillonite pontée (Mont-Ti)	81
Figure 5.3	Spectre IR de la Mont-Ti photosensibilisée par le bleu de méthylène Mont-Ti-BM	81
Figure 5.4	Diffractogramme de Mont-Na	82
Figure 5.5	diffractogramme de la montmorillonite pontée au titane (Mont-Ti)	83
Figure 5.6	Diffractogramme de la montmorillonite pontée au titane et photosensibilisée au bleu de méthylène (Mont-Ti-BM)	84
Figure 5.7	Spectre d'absorption UV du linuron	87
Figure 5.8	Spectre d'absorption UV du bleu de méthylène	88
Figure 5.9	Courbe d'étalonnage du linuron	88
Figure 5.10	Dégradation du LIN par photolyse (en absence du catalyseur)	89
Figure 5.11	Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur. pH=4,63 ; [LIN]=0,04mM	91
Figure 5.12	Dégradation du LIN en fonction du temps à différents pH ; [Mont-Ti]=2,5g/l ; [LIN]=0,04mM	92
Figure 5.13	Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations. [Mont-Ti]=2,5g/l ; pH=4,63	93
Figure 5.14	Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur photosensibilisé. pH = 4,63 ; [Polluant] = 0,04mM	94
Figure 5.15	Liaison entre le BM et la surface du semi-conducteur	95
Figure 5.16	Dégradation du LIN en fonction du temps à différents pH ; [Mont-Ti-BM] = 2,5 g/l ; [LIN] = 0,04 mM	96
Figure 5.17	Processus d'excitation du bleu de méthylène	98
Figure 5.18	Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations. [Mont-Ti-BM]=2,5g/l ; pH=4,63	98
Tableau 1.1	Structure des pesticides de la famille phénylurées	18
Tableau 1.2	Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du Linuron	20
Tableau 2.1	Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau	26
Tableau 2.1	Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1	36
Tableau 3.1	Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1	47
Tableau 4.1	Propriétés physicochimiques du linuron	77
Tableau 5.1.	Composition chimique de l'argile sodique et l'argile pontée au titane	84



## INTRODUCTION

Avec la prise de conscience croissante des risques qu'ils peuvent générer pour l'environnement (eaux, sols, air, denrées alimentaires etc.) et la santé de l'homme, l'utilisation systématique et à grande échelle des produits phytosanitaires ou des pesticides est remise en question.

Depuis plus de soixante ans, les premiers pesticides ont été utilisés dans le monde, avec un bon effet sur l'augmentation des rendements agricoles. Vingt ans après, les premières accusations d'atteinte à la santé humaine et à l'environnement se firent entendre [1-3]. Depuis quelques décennies après, la présence des pesticides est recherchée dans les eaux destinées à la consommation humaine. De très nombreux travaux de recherche ont été faits pour connaître les effets des pesticides sur l'environnement, ainsi que leur caractérisation toxicologique. Par ailleurs, en plus de leur rémanence dans les sols, les pesticides génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois plus toxiques que la molécule mère.

Dans des pays en voie de développement et en Afrique particulièrement, leur utilisation est plus récente, mais certes beaucoup plus inquiétante que partout ailleurs dans le monde. Vu l'ignorance des conséquences néfastes de l'utilisation abusive des pesticides et les conditions climatiques très particulières pour certains pays

A l'échelle nationale, l'usage des pesticides, fait partie intégrante de la pratique agricole [4]. Il est devenu une nécessité pour améliorer les rendements et la qualité d'une part, et réduire les pertes après récolte d'autre part, surtout que le secteur agricole est un des principaux piliers de l'économie algérienne.

Qu'ils soient introduits à la terre ou pulvérisés sur les feuilles, les pesticides se retrouvent en totalité ou en partie dans le sol, et contaminent par la suite les eaux de surface et souterraines [5,6].

Les directives réglementaires appliquées, dans ce domaine, dans le sens de réduire, les taux de présence de ces contaminants, à des limites admissibles deviennent de plus en plus sévères et rigoureuses [7]. De nombreuses techniques d'épuration telle que, physique et physico-chimique (adsorption, filtration, floculation, coagulation), chimique (oxydation, réduction, électrolyse, précipitation), biologique (dégradation aérobie et anaérobie), sont utilisées pour répondre à ces exigences. Toutefois, leur mise en œuvre reste difficile, leur coût élevé et nécessite une main d'œuvre très qualifiée, en particulier dans des pays comme l'Algérie où les matériaux sont peu disponibles (tels que charbon actif) et les produits suffisamment coûteux (méthodes physicochimique utilisent beaucoup d'agents oxydants).

Un traitement adéquat à la dépollution de l'eau est devenu de nos jours un enjeu important. La photocatalyse hétérogène, qui est l'un des Procédés d'Oxydations Avancées (POA), apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'application. Elle permet en effet de parvenir à l'oxydation complète de la plupart des polluants organiques et est réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique. Cette méthode utilise principalement comme catalyseur du  $\text{TiO}_2$  en poudre ou supporté.

L'objectif de notre travail est la préparation de deux types de catalyseurs à base d'une bentonite Algérienne :

- Le 1<sup>er</sup> type de catalyseur est une montmorillonite pontée au titane ;
- Le 2<sup>ème</sup> type de catalyseur est la montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$  et la photosensibilisation de ces piliers par intercalation du bleu de méthylène

(BM) entre les feuillets argileux, en vue de leur application dans la photodégradation d'un herbicide type phynilurée (linuron LIN) largement utilisé dans les zones agricoles algériennes [4].

L'étude de l'influence de certains paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation de ce polluant a été réalisée.

Ce mémoire est structuré en trois parties ;

Une partie théorique, sur les pesticides, Procédés Oxydation Avancées (POA), argile pontée et la photosensibilisation des semi-conducteurs.

La 2<sup>ème</sup> partie, décrira les méthodes expérimentales et les différentes techniques analytiques utilisées au cours de cette étude.

Quant à la dernière partie, elle sera consacrée à l'exploitation des résultats expérimentaux trouvés.

## CHAPITRE 1

### LES PESTICIDES DANS LE MILIEU NATUREL

#### 1.1. Généralité sur les pesticides

Le terme pesticides, littéralement qui tue les pestes, désigne généralement toutes les substances ou les préparations utilisées pour la prévention, le contrôle et/ou l'élimination d'organisme vivants (plantes, animaux, champignons ou bactéries) indésirables ou nuisibles pour les plantes, les animaux et l'homme. Ce sont ainsi des produits toxiques. Ces substances sont appelées aussi produits agro-pharmaceutiques ou phytosanitaires [8]. Les pesticides devraient, en principe, avoir les propriétés suivantes [9] :

- Une forte toxicité pour leur cible,
- Une faible toxicité pour les autres organismes,
- Une stabilité pour garantir leur efficacité,
- Une bonne capacité de dégradation pour garantir leur élimination de l'environnement

#### 1.2. Classification des pesticides

Selon la nature de l'espèce chimique nuisible que l'on veut contrôler, les produits phytosanitaires sont classés en trois principales classes : herbicides insecticides et fongicides.

### 1.2.1. Les herbicides

Les herbicides sont des substances qui permettent d'éliminer les mauvaises herbes ou les plantes accidentels des cultures en agissant par absorption foliaire ou racinaire. On en distingue deux familles : les herbicides systémiques et les herbicides de contact.

### 1.2.2. Les insecticides

Sont des substances actives destinées à protéger les cultures, la santé humaine et le bétail contre les insectes. On en distingue les insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation. C'est le groupe de pesticides qui présente le plus de risque pour l'homme.

### 1.2.3. Les fongicides

Sont des substances actives qui servent à lutter contre les maladies des plantes provoquées par les champignons, les bactéries, les virus ou les mycoplasmes. Les cultures qui consomment le plus de fongicides sont les céréales et les vignes, et ce pour combattre le mildiou.

## 1.3. Toxicité des pesticides

La toxicité des pesticides est directement liée à leur persistance dans les milieux aquatiques et dans les sols, ainsi qu'à leur bioaccumulation dans certains tissus. La durée de vie des organophosphorés et organochlorés est très longue dans les eaux et sols.

## 1.4. Persistance des pesticides dans le sol

L'adsorption sur les sols est le mécanisme de rétention le plus important. Il dépend à la fois des caractéristiques physico-chimiques du sol (pH, nature des constituants du sol) et des propriétés de la matière active, notamment de sa solubilité et de son coefficient de partition octanol-eau ( $k_{ow}$ ). Ce dernier est défini comme le rapport des concentrations d'un composé entre les deux phases eau et n-octanol. L'absorption des pesticides par les racines des plantes contribue

également à leur rétention dans les sols. Les pesticides présentant de hauts  $k_{ow}$  ou de faibles solubilités dans l'eau auront tendance à être bio concentrés [10], ce qui peut conduire peu à peu, à leur accumulation le long des chaînes trophiques.

#### 1.4.1. Les phénomènes de dégradation dans le sol

L'accumulation des pesticides provoquée par les épandages successifs peut occasionner de sérieux problèmes, aussi bien pour le devenir des écosystèmes que pour la santé humaine. En outre, certains pesticides peuvent subir des transformations menant parfois à la formation de produits intermédiaires plus toxiques [10]. Ainsi de nombreuses études abordent ce sujet sous forme d'essais au laboratoire et/ou en plein champ, cherchant à identifier les principales voies de dégradation pour chaque type de famille de pesticides et à les intégrer dans les modélisations sur le devenir des polluants dans l'environnement.

La réaction de dégradation chimique prédominante est l'hydrolyse, en phase aqueuse mais surtout au niveau des surfaces des constituants du sol [10]. Elle peut être liée au pH ou catalysée par les systèmes d'oxydoréduction du sol.

Les mécanismes de dégradation microbienne, qui peuvent être aérobies ou anaérobies, dépendent du pH, de la température, de l'aération et de l'humidité. La présence de matières organiques, qui en outre participent à la rétention des produits, joue un rôle essentiel dans cette dégradation biotique.

La photodégradation des pesticides retenus dans le sol peut avoir lieu par les rayonnements solaires.

#### 1.5. Le cycle de contamination atmosphérique par les pesticides

Lors de l'application des pesticides qui s'effectue généralement par pulvérisation, une fraction importante des produits phytosanitaires déposés sur les plantes ou le sol ruisselle puis s'infiltre pour atteindre et contaminer respectivement les eaux de surface puis souterraines (Figure 1.1).

Une part importante de pesticides se retrouve dans l'atmosphère sous l'action de divers phénomènes physico-chimiques ou climatiques :

- la dérive par le vent lors de l'application, ce phénomène est lié essentiellement au mode d'application. Lors d'un épandage par avion par exemple, jusqu'à la moitié du produit peut être ainsi entraînée par le vent hors de la zone à traiter [11];

- la volatilisation après le traitement, c'est une des causes principales de fuite des pesticides hors de la zone cible, notamment quand les traitements visent la surface du sol ou celle des végétaux.

- l'érosion éolienne des particules de sol en suspension sur lesquelles les pesticides sont adsorbés, elle concerne une faible proportion des quantités appliquées.

Avant de retomber sur le sol, les produits phytosanitaires peuvent être en partie décomposés dans l'air par des réactions de photolyse sous l'action des rayons ultraviolets ou par des réactions d'oxydation initiées par différents oxydants tels que les radicaux libres (radicaux hydroxyles  $\text{HO}^\cdot$ ) ou l'ozone. Si certains pesticides peuvent avoir une durée de vie de quelques jours, d'autres sont très stables. Certaines molécules peuvent effectuer plusieurs centaines de kilomètres avant de retomber sur la lithosphère, soit par redéposition sèche qui est négligeable [9], soit par lessivage de l'atmosphère par les précipitations.

L'eau peut provoquer la dispersion des pesticides par lavage des feuilles, ruissellement et lixiviation. Le ruissellement est défini comme étant le mouvement à la surface des sols, de l'eau et des matières dissoutes qu'elle contient. Il dépend de la pente et des précipitations, et peut entraîner des pesticides dissous ou adsorbés sur les sédiments. La lixiviation représente le mouvement, à travers le sol, des pesticides dissous dans l'eau. Son importance dépend, entre autres, des propriétés du pesticide, de celles du sol, de la vitesse d'infiltration et de l'épaisseur de la zone non saturée [9].

Le cycle de contamination de l'environnement est représenté par la figure 1.1.

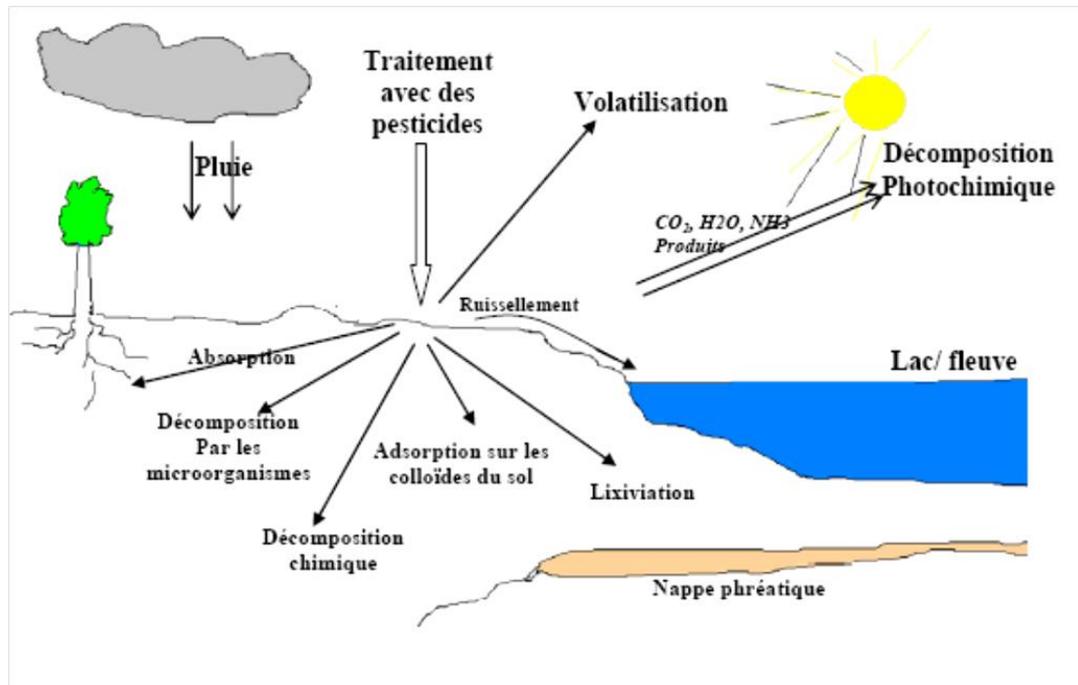


Figure 1.1 : Cycle de contamination de l'environnement.

### 1.6. Contamination des eaux par les pesticides

De nombreuses études ont été menées afin d'évaluer la présence de pesticides dans les eaux. Au total, des centaines de molécules ont ainsi été détectées à des teneurs et des fréquences variables [12]. Il est cependant difficile de dire si les pesticides les plus fréquemment détectés dans les eaux au cours de ce genre d'étude sont réellement les plus importants, ou s'ils sont simplement les plus recherchés. De même, il est impossible d'assurer que les composés non signalés ne sont pas présents. Ils peuvent en effet être non recherchés pour des raisons de difficultés analytiques ou un faible intérêt public.

Les teneurs en pesticides sont moins élevées dans les eaux souterraines, par contre on y relève de nombreux produits de dégradation. En effet ceux-ci sont généralement plus polaires que les molécules mères et sont entraînés plus

facilement par les eaux de ruissellement à la surface des sols ou par lixiviation et atteignent les eaux profondes [12].

Les eaux de pluie également sont chargées de pesticides. Une synthèse de quelques études menées dans des pays européens révèle que la moitié des pesticides recherchés a été détectée dans les eaux de pluies. Mais seules quelques molécules ont été retrouvées à des teneurs supérieures à 0,1 µg/L [13]. Des substances actives sont détectées dans les eaux de pluies loin des lieux de leurs épandages, et ce à cause d'un entraînement par les vents, c'est le cas en particulier des organochlorés qui ont une forte pression de vapeur saturante et une faible solubilité.

### 1.7 Usage et propriétés des herbicides type phénylurées

Les herbicides à base de phénylurées, comme matière active, sont utilisés pour le désherbage des bordures de voirie ou des voies ferrées et aussi utilisés par les agriculteurs [14]. Leurs présences ont été mises en évidence dans les eaux de surface et de ruissellement urbaines, parfois à des concentrations de plusieurs microgrammes par litre [15]. Etant donné la toxicité potentielle de ces herbicides et de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelles s'avère une réelle nécessité.

#### 1.7.1. Structure chimique des herbicides phénylurées

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ( $\text{H}_2\text{N-CO-NH}_2$ ). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique

Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction *N*-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (Tableau 1.1)

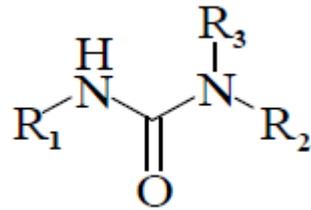
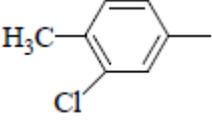
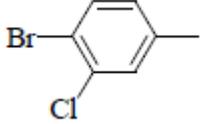


Figure 1.2 : Structure chimique des phénylurées

Tableau 1.1 : Structure des pesticides de la famille phénylurées

Herbicides	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
Linuron		Cl	H
Diuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Fénuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Chloroxuron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Méthabenzthiazuron	CH <sub>3</sub>		CH <sub>3</sub>
Isoproturon		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Métobromuron		H <sub>3</sub> O-C	CH <sub>3</sub>

Chlortoluron		CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
Chlorobromuron		H <sub>3</sub> O-C	CH <sub>3</sub>

### 1.7.2. Mode d'action des phénylurées

Les phénylurées sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse. Absorbées par les racines de la plante, les molécules de pesticides migrent ensuite par la sève jusqu'aux feuilles. Elles pénètrent alors dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème [14].

### 1.7.3. Choix du linuron

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un herbicide phénylurée très utilisé dans l'agriculture algérienne. Il est aussi employé à des taux de l'ordre du kilogramme par hectare de cultures [16], sur des viticultures et des cultures légumières c'est le linuron.

### 1.7.4. Propriétés physico-chimiques et toxicité du linuron

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques du linuron faisant l'objet de cette étude sont regroupées dans le Tableau 1.2.

Tableau 1.2 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du  
Linuron

Formule brute	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$
Masse moléculaire	249,1 g/mol
Solubilité dans l'eau	63 mg/L à 25°C
densité	1,49
Log $K_{oct-eau}$	3,2
Pression de vapeur	0,019 mPa à 25°C
KOC	555 à 987 cm <sup>3</sup> /g
DL50 rat ingestion	3400 mg/kg
DJA	2 µg/kg/j

### 1.8. Elimination des pesticides

Ces molécules, fruit de la synthèse chimique, utilisées pour améliorer les rendements agricoles, terminent souvent leur cycle dans les eaux brutes (surtout les eaux de surface).

L'élimination des pesticides représente aujourd'hui un enjeu major pour préserver la qualité de l'eau. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive. Lorsqu'un herbicide est dégradé dans l'environnement, il génère plusieurs sous-produits. Ces derniers possèdent leurs propres propriétés chimiques incluant toxicité, capacité d'absorption et résistance à la dégradation ; dans les métabolites ils peuvent être plus toxiques que le pesticide lui-même.

De nombreuses techniques de traitement sont aujourd'hui bien maîtrisées à l'échelle du laboratoire et appliquées à grande échelle incluant les traitements biologiques et physico-chimiques.

### 1.8.1. Traitement biologique

La présence dans les eaux ou dans le sol, de polluants organiques a toujours existé. Leur élimination par des microorganismes constitue le moyen biologique que la nature a utilisé pour l'épuration des milieux naturels.

En effet, ces procédés de traitement sont communément utilisés pour le traitement des eaux résiduaires urbaines, ils ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans ce cas, la meilleure approche est de prétraiter partiellement ces effluents par des technologies d'oxydations pour produire des intermédiaires qui sont plus facilement biodégradables parmi lesquelles on peut citer les procédés de dégradation photochimique (UV/O<sub>3</sub>, UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), photocatalytique (argile pontée au titane /UV, TiO<sub>2</sub>/UV) et l'oxydation chimique (O<sub>3</sub>, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup>) [15].

### 1.8.2. Traitement physique

#### 1.8.2.1. Adsorption sur charbon actif et autres matériaux

L'adsorption est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquide que gazeux. Plusieurs modèles théoriques ont été élaborés pour décrire les mécanismes de ce phénomène.

Par ce procédé, le polluant est transféré de la phase fluide vers la surface du solide. Même avec le charbon actif considéré comme l'adsorbant le plus efficace, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de tous les polluants [17].

### 1.8.2.2. Filtration sur membrane

Dans ce procédé, les polluants sont retenus par une membrane semi perméable dont le diamètre des pores est inférieur à celui des molécules à éliminer. Cette technique est largement utilisée dans le dessalement de l'eau de mer. Selon la qualité de l'eau désirée, on distingue la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [17].

### 1.8.3. Traitement physico-chimique (coagulation – floculation)

Sous le terme de coagulation–floculation, on entend tous les processus physicochimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en fines suspensions sont transformées par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont ensuite séparés par décantation et filtration puis évacués [18].

D'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé ; leur régénération ou réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires.

### 1.8.4. Traitement chimiques

Les techniques d'oxydation chimiques sont généralement appliquées pour

- le traitement des produits organiques dangereux présents en faibles concentrations ;
- en prétraitement avant les procédés biologiques pour diminuer la charge polluante ;
- le traitement des eaux usées chargées de constituants résistants aux méthodes de biodégradation ;
- en post-traitement pour réduire la toxicité aquatique [18].

Les réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygénée ( $H_2O_2$ ) et le chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie.

Toutes ces techniques paraissent inefficaces à la dégradation de certains polluants, ce qui a conduit les chercheurs à développer d'autres procédés de traitement plus efficaces et économiques : Les procédés d'oxydations avancées permettant l'élimination des polluants organiques présents en faibles quantités.

## CHAPITRE 2

### LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

#### 2.1. Introduction

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins coûteuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des  $\text{HO}^\bullet$ . Les radicaux libres  $\text{HO}_2^\bullet$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faible que les radicaux hydroxyles [19].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- Ne pas induire de pollution secondaire;
- Ne pas être toxique;
- Ne pas être corrosif pour les équipements;

- Être le plus rentable possible;
- Être relativement simple à manipuler.

Les principaux POA utilisés sont représentés par la figure 2.1.

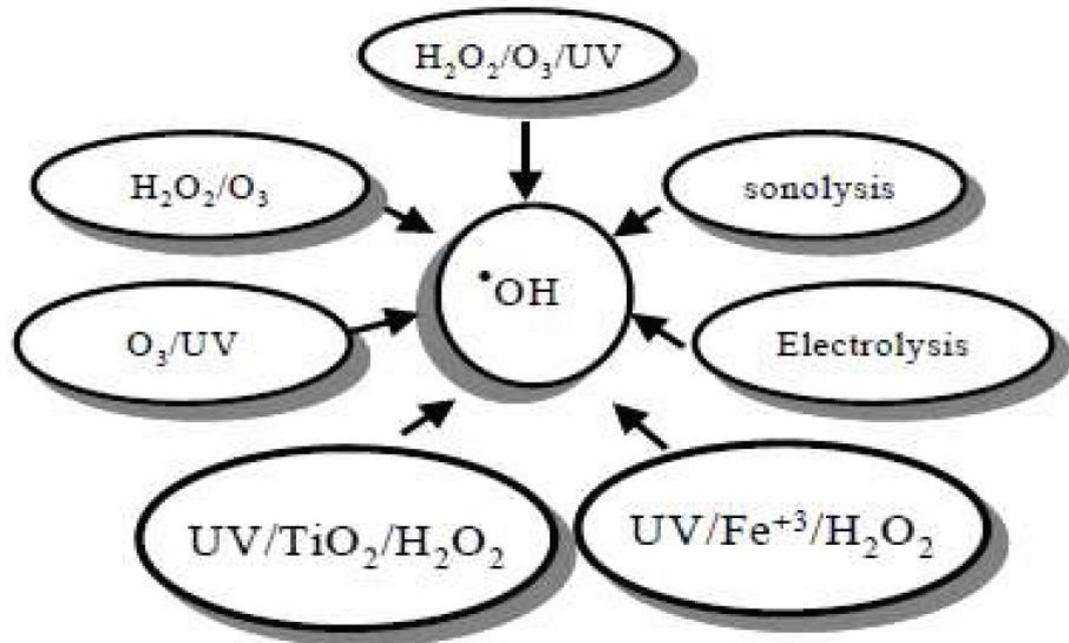


Figure 2.1 : Principaux POA produisant les radicaux hydroxyles [20].

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte.

## 2.2. Réactivité des radicaux HO•

Le radical HO• est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (Tableau 2.1). C'est pourquoi l'oxydation par HO• a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

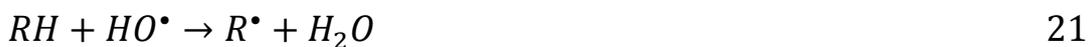
Tableau 2.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau [19]

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
HO <sup>•</sup>	2,8
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1,70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

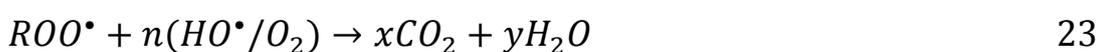
### 2.2.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle HO<sup>•</sup> est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques. Ces radicaux peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par 3 mécanismes différents :

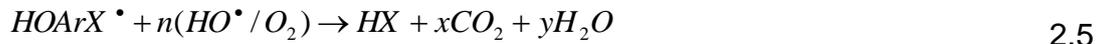
- Par abstraction d'un atome d'hydrogène :



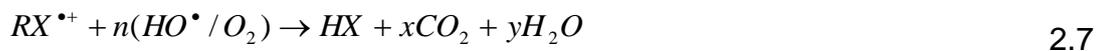
Le radical libre R<sup>•</sup> réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxy ROO<sup>•</sup>, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant [21] :



➤ Par addition électrophyle sur la double liaison :



➤ Par transfert d'électrons :



Les radicaux hydroxyles peuvent aussi attaquer les cycles aromatiques dans les positions occupés par des halogènes, conduisant à la génération des phénols correspondant.

### 2.3. Principe de fonctionnement des procédés d'oxydation avancée

#### 2.3.1. Procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement des eaux [22,23].

C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir d' $H_2O_2$  et de  $Fe^{2+}$



Les radicaux  $HO^{\bullet}$  générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par une réaction d'oxydoréduction classique. Ce procédé est attractif car il a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu chers et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part la génération de boues ferrugineuses et d'autre part la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

### 2.3.2. Procédés photochimiques

#### 2.3.2.1. Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV)

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter, le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC (≈254nm) [24] ou de l'UVA (≈365 nm) [25]. Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C [23]. Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [23] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en milieu acides [26]. Le procédé est donc très dépendant du pH.

Le principal inconvénient de ce procédé est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en deux radicaux HO<sup>•</sup>.

#### 2.3.2.2. Photolyse de l'ozone (O<sub>3</sub> / UV)

Ce procédé est, un peu complexe, il produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O<sub>3</sub> / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV. La

production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sous l'effet du rayonnement UV.

L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [27]. Ce procédé semble être de nos jours le plus fréquemment utilisé pour dégrader une large gamme de polluants dans les eaux, notamment pour éliminer les composés organiques réfractaires et toxiques, les bactéries et les virus.

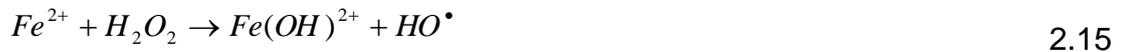
#### 2.3.2.3. Photo-peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz  $\text{O}_3$  dans la solution aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

#### 2.3.3. Photocatalyse homogène (procédé Photo-Fenton)

Dans le cas du réactif de Fenton, les données bibliographiques indiquent que l'irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation [28-30]. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à la production du radical hydroxyle.

Dans les conditions optimales de pH (pH = 3-4), l'ion fer(III) se trouve en grande partie sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , cette espèce absorbe la lumière UV dans la région  $250 < \lambda < 400 \text{ nm}$  nettement mieux que l'ion  $\text{Fe}^{3+}$ . La réduction photochimique de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  en solution aqueuse permet d'une part de produire des  $\text{HO}^\bullet$  supplémentaire et d'autre part, de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  :



La vitesse de photoréduction de  $Fe^{3+}$  ainsi que la vitesse de production du radical  $HO^\bullet$  dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer  $Fe^{3+}$  ne présente pas la même photo-réactivité.

#### 2.3.4. Sonolyse (irradiation avec les ultrasons)

L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques [31]:

- des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de la matière.
- des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés  $HO^\bullet$ ,  $HOO^\bullet$

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- pyrolyse dans les bulles de cavitation
- oxydation par les radicaux  $HO^\bullet$  formés lors de la sonolyse de l'eau :



### 2.3.5. Procédés électrochimiques

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et électrochimie indirecte (Electro-Fenton).

#### 2.3.5.1. Electrochimie directe

Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau.

L'oxydation anodique [32,33] est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé (HO<sup>•</sup>) sur la surface de l'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande surtension d'oxygène



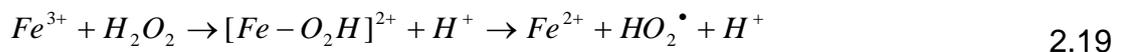
La plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluée utilisant des anodes comme le Pt, PbO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> dopé, SnO<sub>2</sub> dopé et IrO<sub>2</sub> [33-35], à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables. Gherardini et al. [32] ont trouvé que le 4-chlorophénol, et les acides carboxyliques comme les acides acétiques, formique et oxalique sont rapidement et complètement minéralisés en utilisant une anode plus efficace constituée de couches minces de diamant dopé au bore.

#### 2.3.5.2. Electrochimie indirecte : procédé Electro-Fenton

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électrogénération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été développées [36-38]. Ces méthodes sont basées sur la production continue de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution par réduction de l'oxygène moléculaire sur une cathode de : graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène.



En milieu acide, le pouvoir oxydant de  $H_2O_2$  est nettement amélioré en ajoutant le  $Fe^{2+}$  dans la solution à traiter, parce que ce système ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) conduit à la formation des  $HO^\bullet$  suivant la réaction classique de Fenton (réaction 2.8). Les ions ferriques  $Fe^{3+}$  générés par cette réaction peuvent se réduire en  $Fe^{2+}$  par différents procédés [39], mettant en jeu  $H_2O_2$  (2.19),  $HO_2^\bullet$  (2.20) et/ou les radicaux organiques intermédiaires  $R^\bullet$  (2.22), en même temps que la réduction cathodique directe de  $Fe^{3+}$  (2.21) :



Toutes ces réactions permettent la régénération catalytique du fer ferreux  $Fe^{2+}$ . Il faut noter que la régénération en milieu homogène est lente.

### 2.3.6. Photocatalyse hétérogène

Cette technique compte parmi les procédés les plus étudiés ces vingt dernières années. Son application à grande échelle n'a cessé de se développer. Comme, nous le verrons juste après, l'entité qui absorberait la lumière est un semi-conducteur caractérisé par une bande interdite relativement faible. Plusieurs photocatalyseurs ont été testés:  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $CeO_2$ ,  $BaTiO_3$ ,  $CdS$ ,  $ZnS$ , etc. [40].

Le dioxyde de Titane ( $TiO_2$ ) est de loin le plus étudié, car il présente une stabilité photochimique et une activité photocatalytique dans un large domaine de pH. Il a permis entre autre de conduire à la dégradation d'un certain nombre de molécules les plus diverses et notamment des colorants [41]. Ce solide photo-actif est utilisé soit sous forme de poudre soit supporté sur différents matériaux [42,43].

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur solide. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va alors interagir avec le catalyseur, ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ainsi il est photoexcité, il réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [44].

#### 2.3.6.1. Principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est fondée sur l'absorption, par un semi-conducteur, de photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite ( $E_c - E_v$ ), permettent de faire passer des électrons de la bande de valence ( $E_v$ ), à la bande de conduction ( $E_c$ ). Des lacunes électroniques, communément appelées trous ( $h^+$ ) sont ainsi générées dans la bande de valence, et un système oxydo-réducteur est créé. Si leur durée de vie le permet, les électrons peuvent être transférés à des accepteurs d'électron, tandis que les trous peuvent être comblés par des donneurs d'électron. Si les espèces chimiques qui en résultent, réagissent avant que les transferts électroniques inverses aient lieu, des transformations chimiques dites photocatalytiques peuvent ainsi être engendrées (Figure 2.2).

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure. Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes [18].

1. Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface du catalyseur à travers la couche limite
2. Adsorption en surface de  $TiO_2$
3. Réaction de la molécule adsorbée
4. Désorption des produits de réaction
5. Transfert de produits de la couche limite vers la solution

Une réaction de photocatalyse hétérogène peut être globalement assimilée à une réaction d'oxydoréduction se produisant à la surface d'un semi-conducteur. Ce dernier est activé par des photons caractérisés par une énergie qui varie d'un semi-conducteur à l'autre.

La Figure 2.2 représente les phénomènes se produisant lors de la réaction photocatalytique.

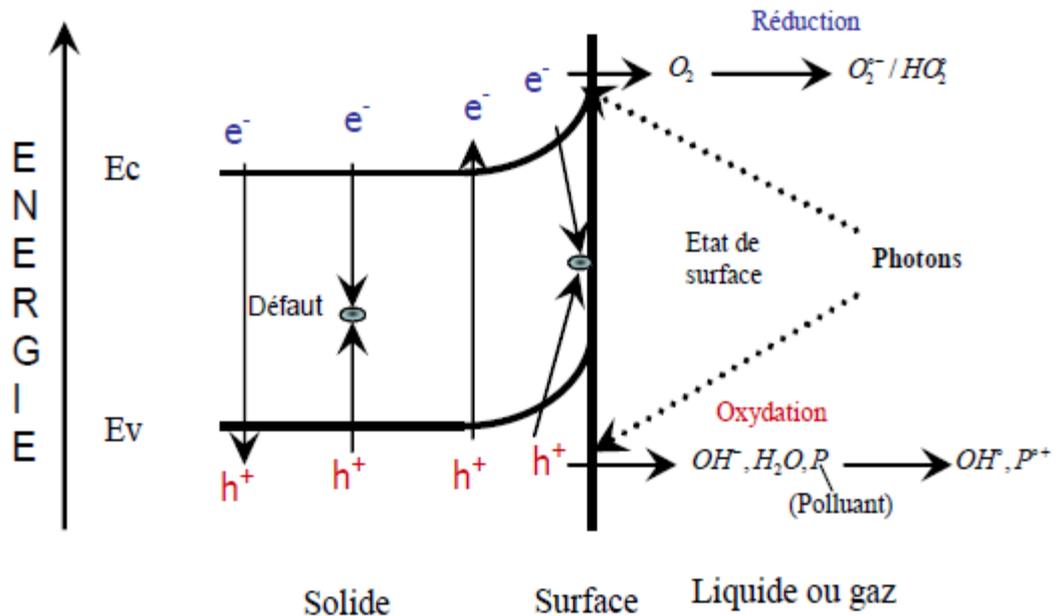


Figure 2.2 Schéma montrant les bandes d'un oxyde semi-conducteur tel que le  $\text{TiO}_2$  [45].

Sous excitation photonique, les transferts d'électrons ont lieu entre les bandes, suivis de transferts de charges ( $e^-$  ou  $h^+$ ) aux groupes superficiels et aux espèces adsorbées ou déposées.

Un électron passe alors de la bande de valence (B.V) à la bande de conduction (B.C), en créant ainsi un site d'oxydation : un trou  $h^+$ , et un site de réduction : un électron,  $e^-$ .

Ce qui peut s'écrire dans le cas de  $\text{TiO}_2$  :



Les trous  $h^+$  réagissent alors avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $OH^-$  adsorbés et des produits organiques R eux aussi adsorbés à la surface du semi-conducteur.

Les principales réactions mises en jeu pour la formation des radicaux  $HO^\bullet$  et  $R^\bullet$  sont les suivantes [46] :



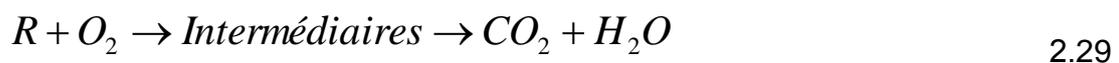
Les électrons quant à eux réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former alors des radicaux superoxydes [47]. Cette réaction (2.14) est très importante car c'est elle qui limite la recombinaison des charges :



En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste alors à la recombinaison trou/électron, cette réaction est très rapide, de l'ordre de picoseconde [44] :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [48]. La recombinaison trou/électron est donc le facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car il a été montré que la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [49]. En résumé la réaction globale de la dégradation totale d'un polluant organique, R, peut s'écrire :



Il faut donc être conscient qu'il y a la formation de produits intermédiaires de dégradation, qui, même à l'état de traces, peuvent se révéler dangereux pour

l'homme et son environnement. Les applications sont à envisager de préférence dans des milieux aérés.

### 2.3.6.2. Le photocatalyseur TiO<sub>2</sub>

Les oxydes métalliques représentent une grande partie des semi-conducteurs utilisés pour leurs propriétés photocatalytiques. La liste des principaux solides étudiés est présentée dans le tableau 2.1, avec les valeurs des potentiels de leur bande de valence (B.V.), bande de conduction (B.C.), l'énergie du gap et la longueur d'onde permettant d'activer le catalyseur [50]. Pour franchir ce gap, la radiation doit avoir une énergie supérieure ou égale à l'énergie du gap.

Tableau 2.1 : Positions des bandes de différents semi-conducteurs aux propriétés photocatalytiques en solution aqueuse à pH = 1[49].

<b>Semi-conducteur</b>	<b>B.V. (eV)</b>	<b>B.C. (eV)</b>	<b>Gap (eV)</b> $\Delta E = E_c - E_v$	<b><math>\lambda</math>(nm)</b>
TiO <sub>2</sub> anatase	+3,1	-0,1	3,2	387
SnO <sub>2</sub>	+4,1	+0,3	3,9	318
ZnO	+3,0	-0,2	3,2	387
ZnS	+1,4	-2,3	3,7	335
WO <sub>3</sub>	+3,0	+0,2	2,8	443
CdS	+2,1	-0,4	2,5	496
CdSe	+1,6	-0,1	1,7	729
GaAs	+1,0	-0,4	1,4	886
GaP	+1,3	-1,0	2,3	539

Parmi la liste des semi-conducteurs cités dans le tableau 2.1, TiO<sub>2</sub> s'est avéré le plus approprié pour la plupart des applications environnementales courantes, il est biologiquement et chimiquement inerte, résiste à la corrosion chimique et moins coûteux. D'autre part, le TiO<sub>2</sub> présente un intérêt spécial car il utilise une partie de la lumière solaire, ceci étant dû à une séparation énergétique appropriée entre la B.V. et la B.C. L'oxyde de zinc (ZnO), semble aussi utilisable que le TiO<sub>2</sub>, mais il ne résiste pas aux solutions acides. D'autres semi-conducteurs

absorbent quant à eux une grande partie du spectre de la lumière solaire mais sont dégradés durant leur utilisation au cours des cycles photocatalytiques.

### 2.3.7. Principaux paramètres influençant l'activité photocatalytique

#### 2.3.7.1. Influence de la surface spécifique

Il a été montré dans de nombreuses recherches que la vitesse de dégradation et la quantité de substrat adsorbée à la surface du catalyseur varie linéairement ; quand on augmente la surface spécifique sans changer les propriétés de la surface spécifique (aire développée par unité de masse de solide photocatalytique), sans en changer les propriétés de la surface, la vitesse de réaction entre les  $e^-$  et les  $h^+$  avec le substrat devient plus rapide du fait du nombre plus important de molécules adsorbées entourant les paires  $e^-h^+$ . Ainsi une surface spécifique plus grande permet d'envisager une activité photocatalytique plus importante [44,51].

#### 2.3.7.2. Influence du pH

L'influence du pH sur la vitesse de dégradation du polluant en photocatalyse hétérogène est souvent difficile à interpréter, car il interfère sur différents paramètres. En solution, le pH agit sur la distribution des charges à la surface du photocatalyseur et sur la taille des agrégats formés quand il s'agit de  $TiO_2$  en suspension.  $TiO_2$  est un amphotère, le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle point de charge zéro ou point isoélectrique  $pH_{PCZ}$ . Le point de charge zéro du  $TiO_2$  (dégussa) est égale à 6,8.

La surface de  $TiO_2$  est positivement chargée dans des conditions acides ( $pH < 6,8$ ), alors qu'elle est négativement chargée en milieu alcalin ( $pH > 6,8$ ). La modification de charges présentes à la surface du catalyseur influe sur l'adsorption des molécules réactives au niveau de la surface [7].

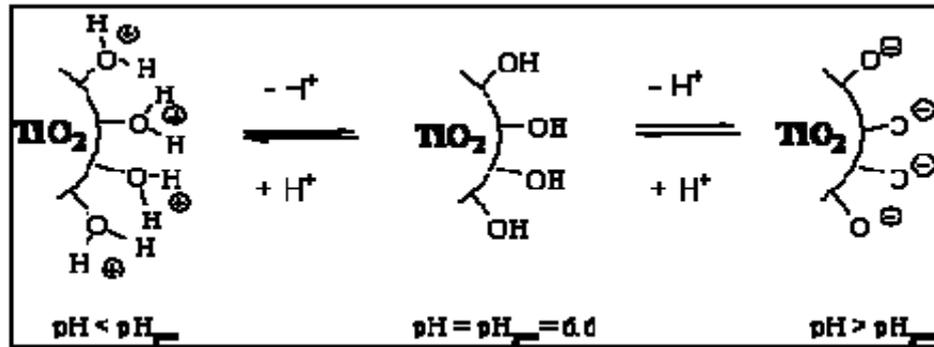


Figure 2.3 : Modification de la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  en fonction du pH

### 2.3.7.3 Influence de la concentration initiale en polluant (Modèle de Langmuir – Hinshelwood)

Pour une faible concentration initiale en polluant, de nombreux chercheurs ont largement adopté le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) [52-56]. Ce formalisme repose sur le fait que les molécules organiques avant leur dégradation photocatalytique vont s'adsorber suivant le modèle de Langmuir.

Dans le traitement des données à partir du modèle de L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur [49].

Dans ces conditions, on peut définir deux situations extrêmes pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur :

- (a) le polluant et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur,
- (b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

Si on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant. L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas :

$$\text{Cas (a)} \qquad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1+KsCs} (C_0 - C) = \frac{krK}{1+KsCs} t \qquad 2.30$$

$$\text{Cas (b)} \qquad \ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = krKt \qquad 2.31$$

Avec  $C_0$ , la concentration initiale. Si l'on considère une concentration initiale,  $C_0$ , très faible, les équations peuvent être réduites en une équation de cinétique de premier ordre:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = K't \quad 2.32$$

Avec  $k'$  la constante de vitesse apparente.

Ainsi, si l'on trace  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente  $k'$ . Pour connaître  $k_r$  et  $K$ , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations  $C_0$ .

#### 2.3.7.4. Influence du flux lumineux

Il a été établi qu'en photocatalyse, la vitesse de la réaction est proportionnelle à l'intensité du rayonnement, la relation entre l'intensité lumineuse et la constante cinétique de dégradation  $k$ , s'exprime selon l'équation suivante :

$$K = I_0^\alpha K' \quad 2.33$$

Il est souvent rapporté dans la littérature [49] que la valeur de l'exposant  $\alpha$  varie en fonction de la puissance lumineuse reçue par le catalyseur :

- Pour des intensités inférieures à  $250\text{w.m}^{-2}$  l'équation tend à être du 1<sup>er</sup> ordre.
- Pour des intensités supérieures,  $\alpha$  tend vers 0,5 [52].

Cette diminution est dû à la formation d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $HO^\bullet$ ) [53].

Plusieurs mesures expérimentales effectuées sur des réacteurs solaires, ont montrées qu'au dessus d'un certain flux de photon UV, la vitesse de réaction devient indépendante de la radiation incidente [53,54].

#### 2.3.7.5. Influence de la température

Il est généralement admis que la température joue un rôle mineur, car sa contribution énergétique à l'excitation électronique du  $\text{TiO}_2$  est faible. Cependant, importants changements de température entraîneront des modifications des propriétés adsorbants du catalyseur, ce qui est susceptible de modifier la vitesse de dégradation [18].

#### 2.4. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La protection de l'environnement requiert en particulier la purification des effluents, notamment, des eaux usées, la purification de l'air pour la santé et/ou le confort (élimination d'odeurs ou de gaz dangereux) et la protection d'objets exposés aux intempéries. La photocatalyse présente de nombreux avantages par rapport aux technologies habituellement utilisées pour le traitement de l'eau et de l'air (précipitation, adsorption sur charbon actif, réduction sélective non catalytique, électro-filtrage, etc.). En effet, elle peut être réalisée à la température ambiante, elle ne nécessite pas l'ajout d'agents chimiques oxydants ( $\text{O}_3$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et permet l'utilisation de l'énergie solaire directe ou de l'éclairage artificiel dans certaines conditions [49]. Elle permet aussi de répondre à certaines exigences dans des conditions économes en énergie (lampes UV, lumière solaire ou artificielle, présence d'air humide).

L'inconvénient major de cette méthode est la récupération du photocatalyseur, une partie est soluble dans la solution et une autre est en suspension.

#### 2.5. Applications de la photocatalyse

Il existe de nombreux exemples d'applications environnementales de la photocatalyse qui sont déjà ou sont sur le point d'être industrialisées. C'est au Japon que l'on trouve une concrétisation de la plupart de ces applications. Les champs d'application vont du revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons,...) par une couche submicronique (donc invisible) de  $\text{TiO}_2$  ce qui rend ces objets "auto-nettoyants", ils concernent aussi de nombreuses applications à l'intérieur des bâtiments, s'appuyant sur l'utilisation d'éclairage artificiel ayant une partie de leur spectre d'émission dans l'UV

typiquement, une lampe à fluorescence émet un rayonnement UV de  $0,4 \mu\text{W}\cdot\text{cm}^{-2}$  et une lampe à incandescence de puissance  $0,07 \mu\text{W}\cdot\text{m}^{-2}$  [55].

Récemment des dispositifs pour la pollution intérieure, comme dans des bâtiments, dans véhicules de transport, les tunnels, ont été développés, car les personnes passent près de 90% de leur temps dans des milieux confinés (bureau, maison, transport en commun...) [56]. Il existe depuis 2003 un dispositif qui permet de traiter des gros volumes, si les gaz polluants sont solubles dans l'eau, ou encore un système mis au point pour capter et détruire les odeurs par photocatalyse, à l'aide d'un papier enrobé de  $\text{TiO}_2$  [49, 57].

## Conclusion

Pour éviter la filtration, la recherche s'est orientée vers des systèmes à catalyseur supporté sous forme de films minces. L'immobilisation du photocatalyseur sur un support inerte présente de nombreux avantages. Elle rend flexible le transport et la recharge du photocatalyseur (sous forme de filtre, par exemple), permet un flux continu des polluants, ne nécessite pas de système de filtration, et peut être utilisé pour des applications à petite et moyenne échelle, comme les purificateurs d'air en milieu domestique, en voiture, en bus ou dans le train.

Dans notre travail nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'une argile comme support d'oxyde de Titane par intercalation d'un polycation de Titane entre les feuillets argileux et la photosensibilisation des piliers de  $\text{TiO}_2$  par un colorant (le bleu de méthylène) pour améliorer l'efficacité photocatalytique du matériau préparé.

## **CHAPITRE 3**

### **LES ARGILES ET LA PHOTOSENSIBILISATION**

#### 3.1. Introduction

L'argile qui fait l'objet de notre travail est connue sous le nom de "bentonite". Elle désigne généralement une poudre minérale constituée essentiellement de l'argile de montmorillonite (famille des smectites). Dans leur état naturel, la plupart des gisements de bentonite sont hétérogènes ; ils sont constitués de smectites mélangées ou interstratifiées avec l'illite et/ou la kaolinite et d'autres impuretés [58,59]. La bentonite est largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels (pharmacie, cosmétique, chimie, génie civil, agroalimentaire ...). Elle est utilisée sous forme pâteuse ou à l'état de poudre pour la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels et ménagers (géomembranes bentonitiques) et les déchets radioactifs (barrières ouvragées ; poudre compactées). A l'état liquide, la boue de bentonite se définit comme une suspension eau-argile. L'origine de l'usage de boue est sans aucun doute les forages pétroliers [60]. Elle permet, du fait de ses propriétés rhéologiques, de faire face aux nombreuses exigences du forage, telles que la stabilité de l'ouvrage (par imprégnation du terrain et par fabrication d'un cake pour limiter la filtration vers la paroi) et l'évacuation des déblais [60,61].

Dans ce chapitre nous présenterons, la structure et les propriétés des matériaux argileux, les argiles pontées et la photosensibilisation.

### 3.2. Matériaux argileux

Les phyllosilicates [62,63] sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels dans lesquels un atome de silicium est entouré de 4 atomes d'oxygène (Figure 3.1a). L'arrangement pseudo hexagonal de six tétraèdres ayant chacun trois sommets en commun avec les tétraèdres voisins conduit à la formation d'une couche tétraédrique (T) (Figure 3.1b).

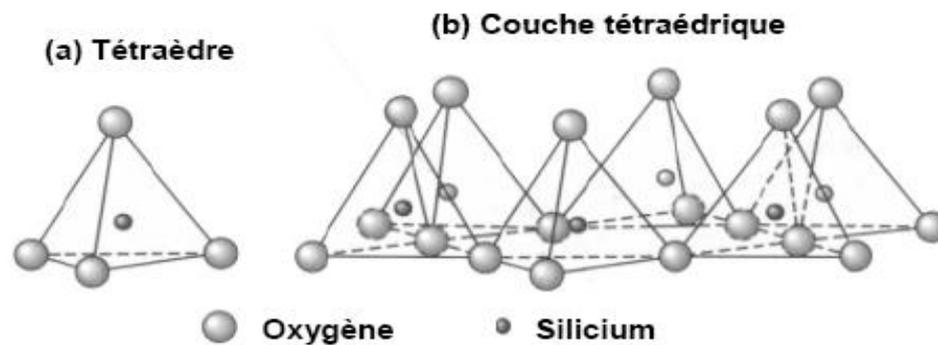


Figure 3.1 a et b: Représentation d'un tétraèdre de silicium (a) et (b) agencement de tétraèdres en couche tétraédrique [63].

La couche octaédrique des feuillets est composée majoritairement de cations  $\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$ , dont les octaèdres de coordination (Figure 3.2a) partagent uniquement des arêtes entre eux. Chaque tétraèdre des couches T partage un coin avec la couche octaédrique. Les oxygènes de la couche octaédrique qui ne partagent pas une liaison avec les tétraèdres sont protonés (Figure 3.2b).

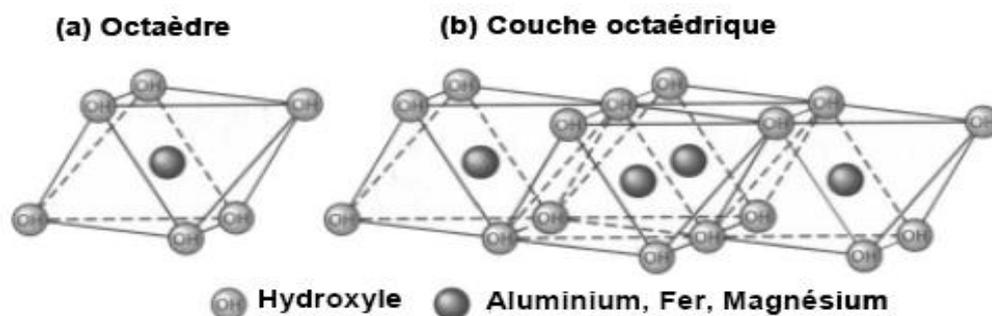


Figure 3.2 : Représentation d'un octaèdre de silicium (a) et (b) agencement d'octaèdres en couche octaédrique [63].

Les tétraèdres s'agencent avec les octaèdres pour constituer des couches (Figure 3.3 et Figure 3.4). Ces feuillets peuvent être neutres ou chargés négativement. Ces derniers résultent de la substitution d'un élément par un élément de valence inférieure, par exemple  $\text{Si}^{4+}$  par  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$ . L'électroneutralité de l'édifice est alors assurée par des cations (appelés cations de compensation) qui se logent dans l'espace entre les feuillets (espace interfoliaire). La charge de la couche dépend des substitutions de cations dans les feuillets tétraédriques ou octaédriques.

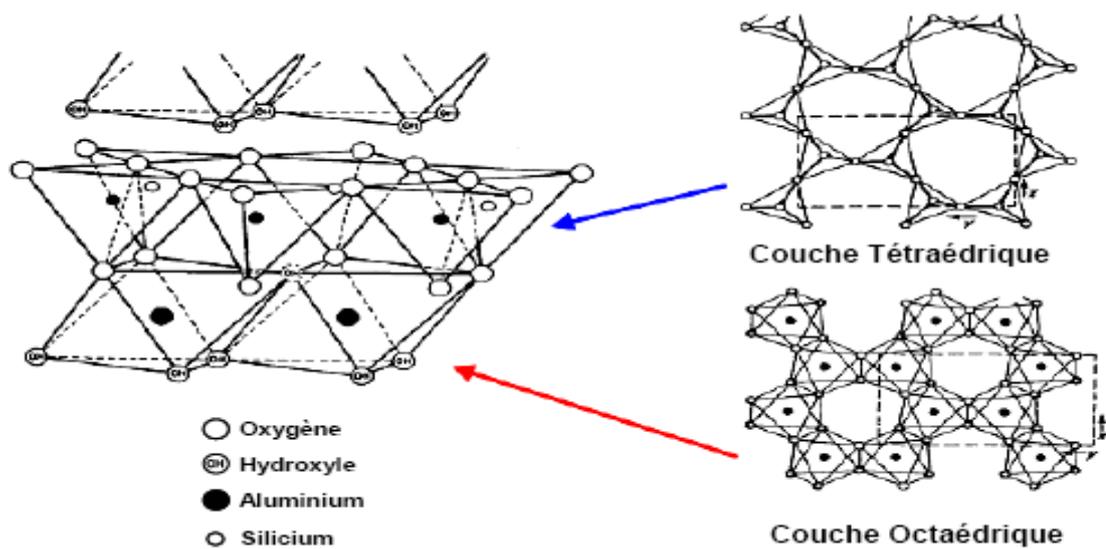


Figure 3.3 : agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillets 1/1 [59].

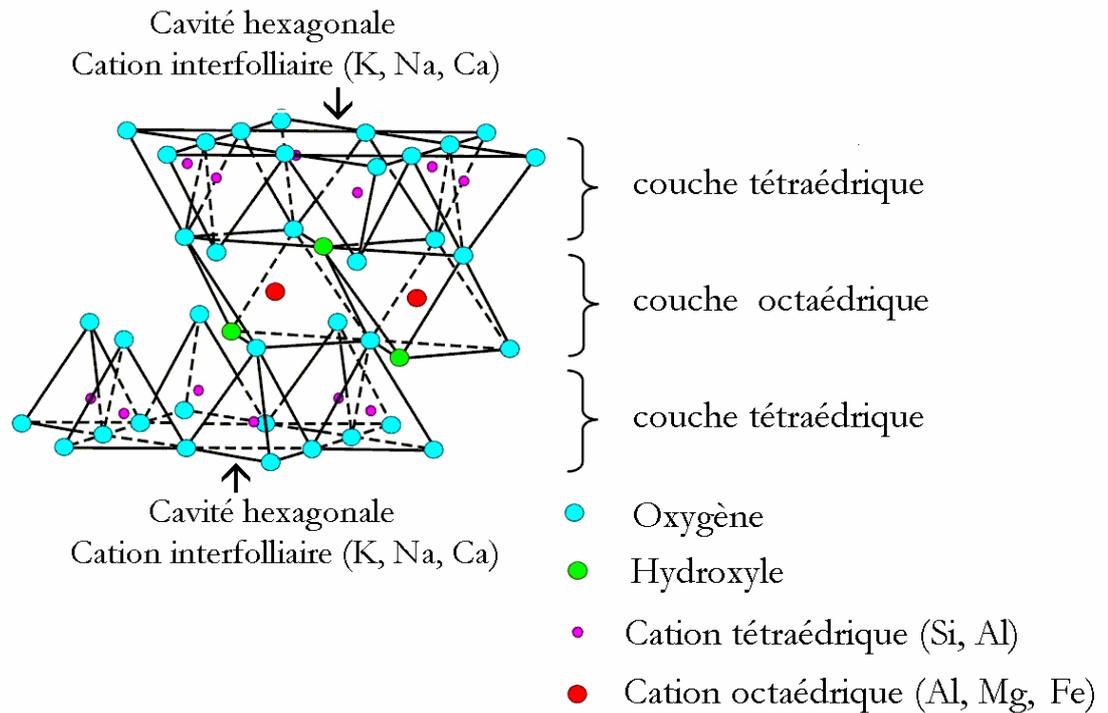


Figure 3.4 : Agencement des tétraèdres et des octaèdres en feuillet de phyllosilicates 2 :1[64].

### 3.3. Classification des minéraux argileux

Il existe plusieurs classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur du feuillet. On distingue ainsi 4 groupes:

Minéraux 1/1 à une épaisseur de 7 Å : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique (T/O ou 1/1). Le minéral représentatif de ce groupe est la Kaolinite.

Minéraux 2/1 à une épaisseur de 10 Å : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique (T/O/T ou 2/1).

Minéraux 2/1 à une épaisseur de 14 Å : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillet T/O/T et de couches octaédriques interfoliaires. Le feuillet octaédrique est constitué de 2 plans d'hydroxyle ou d'oxygène.

Minéraux interstratifiés : L'épaisseur du feuillet est variable. Ces minéraux résultent du mélange régulier ou irrégulier d'argiles appartenant aux groupes ci-dessus.

La valeur de la charge permanente du feuillet a servi de critère permettant d'établir une classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 (Tableau 3.1) [65,66].

Tableau 3.1 : Classification des phyllosilicates 1/1 et 2/1 [61].

Feuillet	Charge par maille	dioctaédrique	trioctaédrique
1 : 1	0	<b>Kaolinite</b> $(\text{Si}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$	<b>Antigorite</b> $(\text{Si}_4)(\text{Mg}_3)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	#0		<b>Berthierines</b> $(\text{Si}_{4-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}^{2+}_{6-x}\text{M}^{3+}_x)\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
	#0		
2 : 1	<b>SMECTITES</b>		
	0.4 à 1.2	<b>Montmorillonite</b> $(\text{Si}_8)(\text{Al}_{4-y}\text{Mg}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_y^+$	<b>Hectorite</b> $(\text{Si}_8)(\text{Mg}_{6-y}\text{Li}_y)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_y^+$
		<b>Beidellite</b> $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_x^+$	<b>Saponite</b> $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{M}_x^+$
	1.2 à 1.8	<b>Illites</b> $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Al}_{4-y}\text{M}_y^{2+})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_{x-y}^+$	<b>Vermiculites</b> $(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)(\text{Mg}_{6-y}\text{M}_y^{3-})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{K}_{x-y}^-$
	<b>MICAS</b>		
2	<b>Muscovite</b> $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}_2^-$	<b>Phlogopite</b> $(\text{Si}_6\text{Al}_2)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{K}_2^+$	
4	<b>Margarite</b> $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Al}_4)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}_2^{2+}$	<b>Clintonite</b> $(\text{Si}_4\text{Al}_4)(\text{Mg}_6)\text{O}_{20}(\text{OH})_2\text{Ca}_2^{2+}$	

### 3.3.1. Kaolinite

Dans le cas de la kaolinite, le feuillet est toujours neutre, dioctaédrique et alumineux, de composition  $(\text{Al}_2)(\text{Si}_2)\text{O}_5(\text{OH})_4$  par demi-maille [67].

Morphologiquement, la kaolinite se présente sous forme de particules hexagonales constituées par des empilements de feuillets (Figure 3.5). La faible capacité d'échange des kaolinites est due à des sites de surface amphotères.

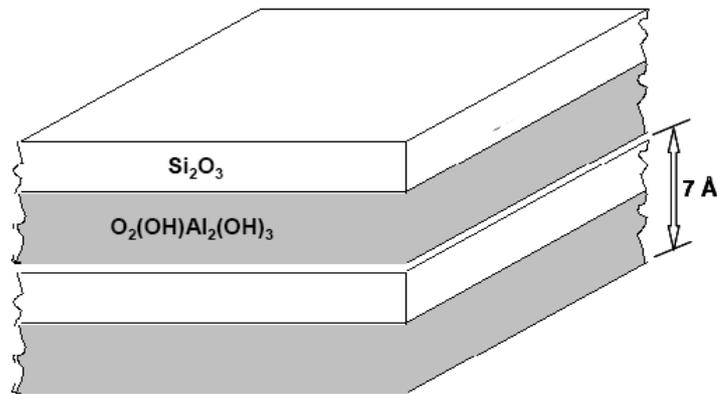


Figure 3.5 : Exemple de minéral argileux à structure 1/1, Kaolinite.

### 3.3.2. Illite.

Comme les smectites, l'illite est un phyllosilicate 2:1. Les feuillets possèdent une charge globale négative, plus élevée que celle des smectites, qui est compensée par des ions potassium. La différence fondamentale avec les smectites réside dans le fait que les ions compensateurs (potassium) ne sont que très faiblement échangeables : l'illite a une capacité d'échange cationique faible [59,67].

### 3.3.3. Chlorite.

L'espace interfoliaire des chlorites est occupé par un feuillet d'hydroxydes de Mg ou Al chargé positivement. L'épaisseur du feuillet atteint  $14 \text{ \AA}$ . Les chlorites sont stables à haute température [59-67].

### 3.3.4. Smectites

Ce sont des phyllosilicates constitués de deux couches tétraédriques encadrant une couche octaédrique (phyllosilicates 2:1) et qui présentent des propriétés de gonflement. Les minéraux les plus importants de cette famille sont la

montmorillonite, la beidellite, l'hectorite et la saponite. La charge élevée de ces argiles est due à des substitutions isomorphiques. Cette charge est donc permanente, négative et dépendante du pH. Des cations compensateurs viennent alors se placer dans l'espace interfoliaire pour combler le déficit de charge. Ces argiles ont une capacité d'échange cationique élevée. Des molécules d'eau sont susceptibles de s'intercaler dans l'espace interfoliaire. Le degré d'hydratation dépend de la nature du cation et de l'humidité relative. Cette possibilité de « gonflement » des espaces interfoliaires conduit à désigner ces argiles par le terme d'« argiles gonflantes ». D'un point de vue textural, les smectites sont généralement constituées de feuillets de grande extension latérale, associés, les uns aux autres en nombre très variable selon l'humidité et la nature du cation échangeable [59, 67,68].

A titre d'exemple, la montmorillonite est une argile dioctaédrique. L'aluminium des couches octaédrique peut être en partie remplacé par Mg, Fe, Zn, Ni, Li, etc. Il peut d'autre part remplacer au delà de 25 % du silicium dans la couche tétraédrique.

En Algérie, les gisements d'argile, les plus importants économiquement, se trouvent dans l'Oranie (ouest algérien). On relève en particulier, la carrière de Maghnia (Hammam Boughrara), dont les réserves sont estimées à un million de tonnes et celle de Mostaganem (M'zila) avec des réserves de deux millions de tonnes [69]. Notre choix s'est porté sur cette argile riche en montmorillonite (figure 3.6), du fait de ses propriétés particulières, à fixer de nombreuses substances [70-72], surtout sa grande capacité d'échange cationique, sa disponibilité en Algérie, son prix de revient, et la simplicité de son utilisation.

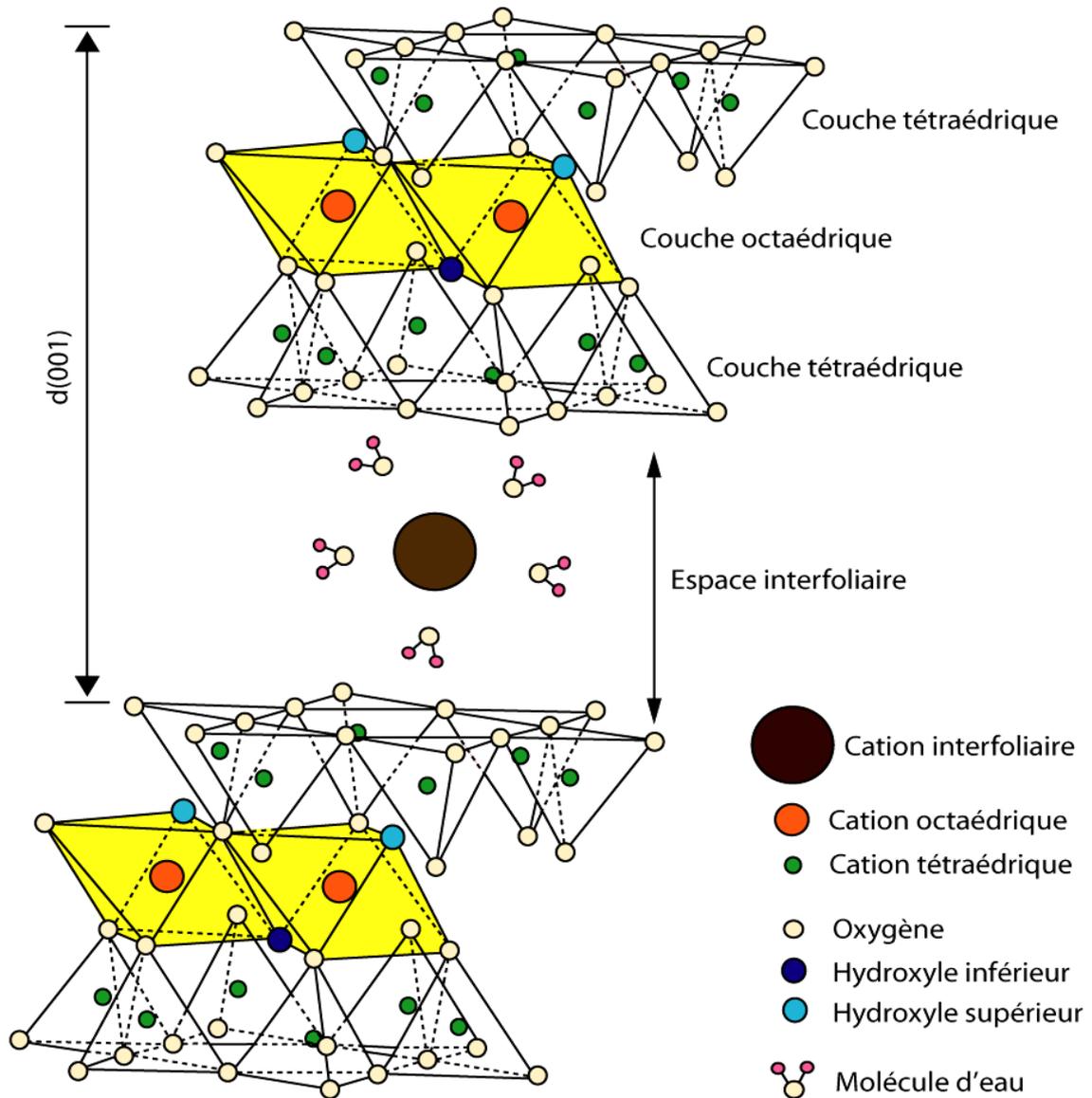


Figure 3.6 : Représentation schématique de la structure d'une montmorillonite [72].

### 3.4. Argiles pontées

Les argiles pontées, constituent une des familles les plus largement étudiées parmi les nouveaux groupes de matériaux microporeux développés par la technologie moléculaire. Ces solides sont obtenus par intercalation de l'argile avec des cations de différente nature, lesquels augmentent l'espacement basal et donnent des propriétés supplémentaires à l'argile.

Des agents intercalants de différents types ont été utilisés et rapportés dans la littérature (composés organiques, métaux trischélatés, complexes organométalliques, etc....). Cependant, leurs inconvénients sont le manque de

stabilité thermique et la faible réactivité. Divers polycations métalliques ont été utilisés afin de palier à ces insuffisances et des argiles avec des ponts multiélément ont été préparées [73-75].

### 3.4.1. Argiles pontées au titane

La préparation des argiles pontées avec des polycations métalliques, a été réalisée pour la première fois au début des années soixante dix. Le principe consiste en l'introduction de polycations hydroxymétalliques entre les feuillets de l'argile par échange cationique. Les espèces intercalées sont converties après calcination en faisceaux d'oxyde métallique par déshydratation et deshydroxylation (Figure 3.7). Ces faisceaux d'oxyde, appelés piliers, maintiennent les feuillets séparés de manière permanente, empêchant son effondrement et donnent à ces solides une stabilité thermique élevée, une surface microporeuse importante [76] et une grande acidité de Lewis et de Brönsted.

L'efficacité du pontage dépend de plusieurs paramètres, parmi lesquels on peut citer la nature de l'espèce utilisée, la solution intercalante (temps et température d'hydrolyse, concentration, vieillissement), le lavage, le séchage, les conditions de calcination, la suspension argileuse, ainsi que la nature du sel précurseur.

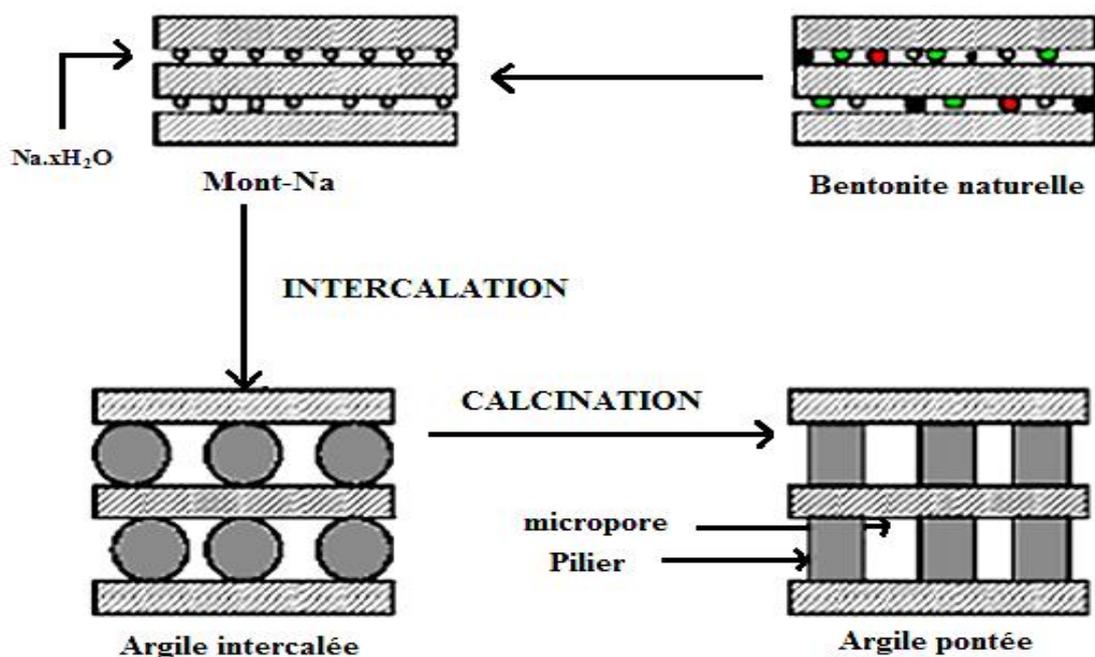


Figure 3.7 : Processus de préparation des argiles pontées [59].

### 3.5. La photosensibilisation

#### 3.5.1. Définition

La photosensibilisation est définie comme étant le processus au cours duquel l'activation d'un colorant (photosensibilisateur) par la lumière modifie chimiquement une molécule différente (le substrat) [77]. Idéalement, le photosensibilisateur devrait jouer un rôle de catalyseur ; il devrait se régénérer suite à son intercalation avec le substrat, et ne devrait pas interférer avec l'issue de la réaction. En photobiologie et en photomédecine, la terminologie « action photodynamique » est réservée aux réactions de photosensibilisation consommant de l'oxygène moléculaire [78].

#### 3.5.2. Principe de la photosensibilisation

La photosensibilisation consiste à exciter un colorant organique (sensibilisateur) (P) avec la lumière puis à transférer l'électron de son état excité ( $P^*$ ) vers la bande de conduction du semi-conducteur.

Le principe est illustré sur la figure 3.8. Le colorant sensibilisateur (P) est greffé (ou adsorbé) à la surface d'un oxyde semi-conducteur poreux nanostructuré (dioxyde de titane  $TiO_2$ ) sous la forme d'une couche mono moléculaire.

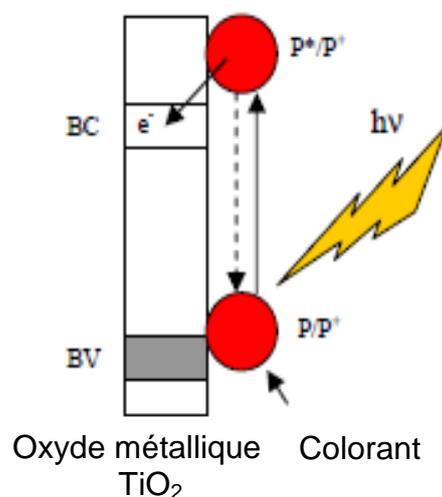


Figure 3.8 : Semi-conducteur photosensibilisé par un colorant organique [79].

Après absorption de la lumière par le colorant, le photosensibilisateur excité injecte un électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur.

Le photosensibilisateur oxydé est alors réduit par un donneur externe (Polluant). Un courant est ainsi généré avec une lumière de longueur d'onde plus faible que la largeur de la bande interdite (gap) du semi-conducteur.

En présence d'oxygène, deux réactions dites de type I et II, faisant intervenir le photosensibilisateur à l'état excité, entrent en compétition. Selon la définition établie par Foote [80]. Le mécanisme de type I implique l'interaction directe du photosensibilisateur à l'état excité avec le substrat (S) alors que, dans un processus de type II, le photosensibilisateur à l'état excité réagit d'abord avec l'oxygène moléculaire pour former des espèces réactives de l'oxygène susceptibles d'initier d'autres réactives figure 3.9.

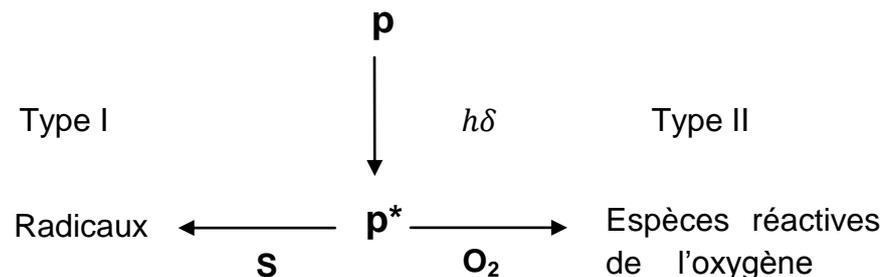


Figure 3.9 : Réaction photocatalytiques de type I et II du photosensibilisateur.

### 3.5.3. Exemple de réaction photoinduite

La photosynthèse est un très bon exemple de réaction induite par la lumière. En effet, les plantes réalisent la photosynthèse en absorbant l'énergie lumineuse nécessaire à la fabrication de leur matière organique à partir du carbone minéral ( $\text{CO}_2$ ) et de l'eau. Le principe de ce procédé n'est autre que la photosensibilisation de la chlorophylle, famille des porphyrines. Le rôle de la chlorophylle présente dans les chloroplastes de la plante est d'absorber l'énergie lumineuse et de l'utiliser dans son processus de croissance par différents processus de transfert d'énergie et d'électrons.

### 3.5.4. Colorants photosensibilisateurs

L'addition d'un colorant absorbant à un semi-conducteur dans le visible, permet d'augmenter l'efficacité de l'excitation photonique. C'est aussi un moyen d'élargir la gamme de longueur d'onde d'irradiation du photosensibilisateur dont l'excitation est suivie d'un transfert de charge vers le semi-conducteur, produisant ainsi la forme oxydée du photosensibilisateur et un électron de conduction.

N. Sepone et ses collaborateurs sont les premiers à avoir mis en évidence le transfert d'électron entre particules et à l'avoir appliqué à l'amélioration des processus de réduction sur  $\text{TiO}_2$  et des processus de photosensibilisation [81].

La photoexcitation du colorant par absorption de la lumière est le processus qui initie le phénomène photoélectrique. Le colorant joue donc le rôle d'un élément photoactif. En revanche, il doit remplir quelques conditions avant son utilisation dans la photosensibilisation [82,83] :

- Son spectre d'absorption de la lumière doit s'étendre sur le plus large domaine possible, de manière à collecter la majeure partie du rayonnement solaire. En effet, le colorant idéal doit couvrir une large partie du spectre entre 400 et 800 nm. En outre, le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  du colorant doit être le plus élevé possible pour assurer une absorption maximale à la couche chimisorbée.
- Afin d'assurer une meilleure injection des électrons, Il doit être capable d'injecter des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur, ce qui implique que son état excité ait un niveau d'énergie supérieur à l'énergie du bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur photosensibilisé.

Généralement, le colorant est substitué par des groupements carboxylates ou phosphates [84]. Ces groupements facilitent l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde métallique par Chimisorption (Figure 3.10). En diminuant la distance entre le colorant et le dioxyde de titane, le taux d'injection des électrons est plus important.

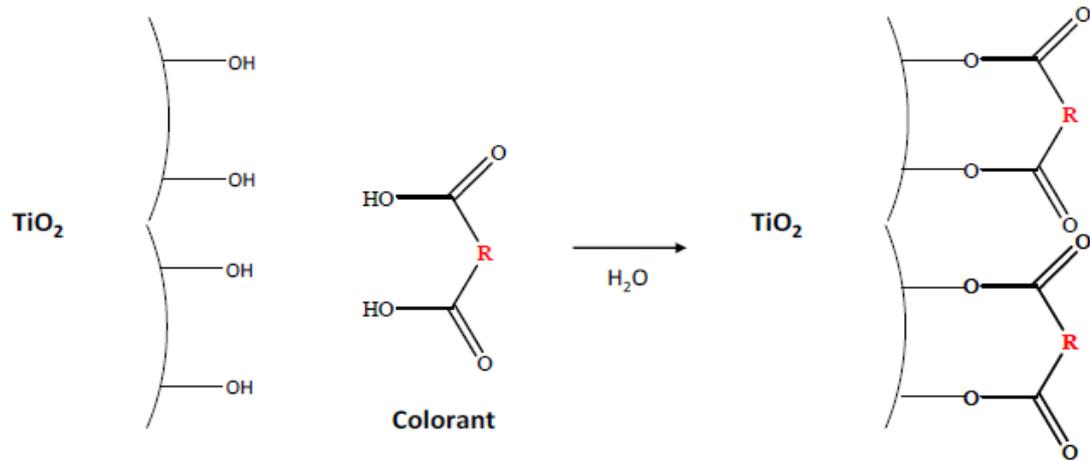


Figure 3.10 : Chimisorption du colorant sur le dioxyde de titane [83].

- De plus, le colorant doit être stable chimiquement et photochimiquement afin de supporter les nombreux cycles d'excitation et d'oxydoréduction requis pour les réactions de dégradation des polluants [82,85].

Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photosensibilisateurs sont étudiés ces dernières décennies. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories, nous citons surtout les complexes métalliques, les porphyrines, les phtalocyanines et les colorants organiques (colorants non-métalliques).

#### 3.5.4.1. Les complexes métalliques

Les complexes métalliques, et en particulier ceux à base de ruthénium (Ru), ont été étudiés de manière intensive surtout pour une application aux cellules solaires sensibilisées (DSSC : Dye-Sensitized Solar Cells) en raison de leur large spectre d'absorption.

En général, ces photosensibilisateurs sont constitués de complexes formés d'un ion métallique central et de ligands ayant au moins pour l'un d'entre eux un groupement d'ancrage qui facilite son adhésion à la couche du semi-conducteur qui forment une liaison bidentate avec le  $\text{TiO}_2$  ( $\text{Ti}^{4+}$ ), via les fonctions carboxylate présentes sur les ligands bipyridyle (Figure 3.11).

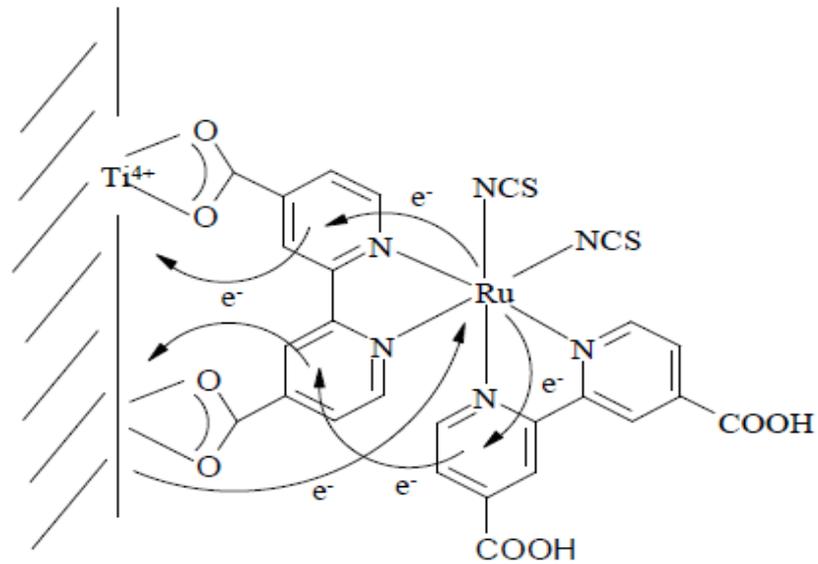


Figure 3.11 : Adsorption du colorant RuN3 sur une surface de  $\text{TiO}_2$  [79].

Un des colorants les plus efficaces développé par [86,87] est un complexe bipyridyle de ruthénium II, aussi nommé N3 (Figure 3.11), dont les ligands bipyridine portent des groupements acide carboxylique capables de réagir avec les hydroxyles de surface des oxydes pour former une monocouche de colorant à la surface des nanoparticules d'oxyde semi-conducteur. Au début des années 2000, un colorant, le « black dye » (Figure 3.12), absorbant fortement sur toutes les longueurs d'onde inférieures à 920 nm s'est avéré très efficace associé à  $\text{TiO}_2$  pour la conversion dans les cellules photovoltaïques avec un rendement de 10,4% [88].

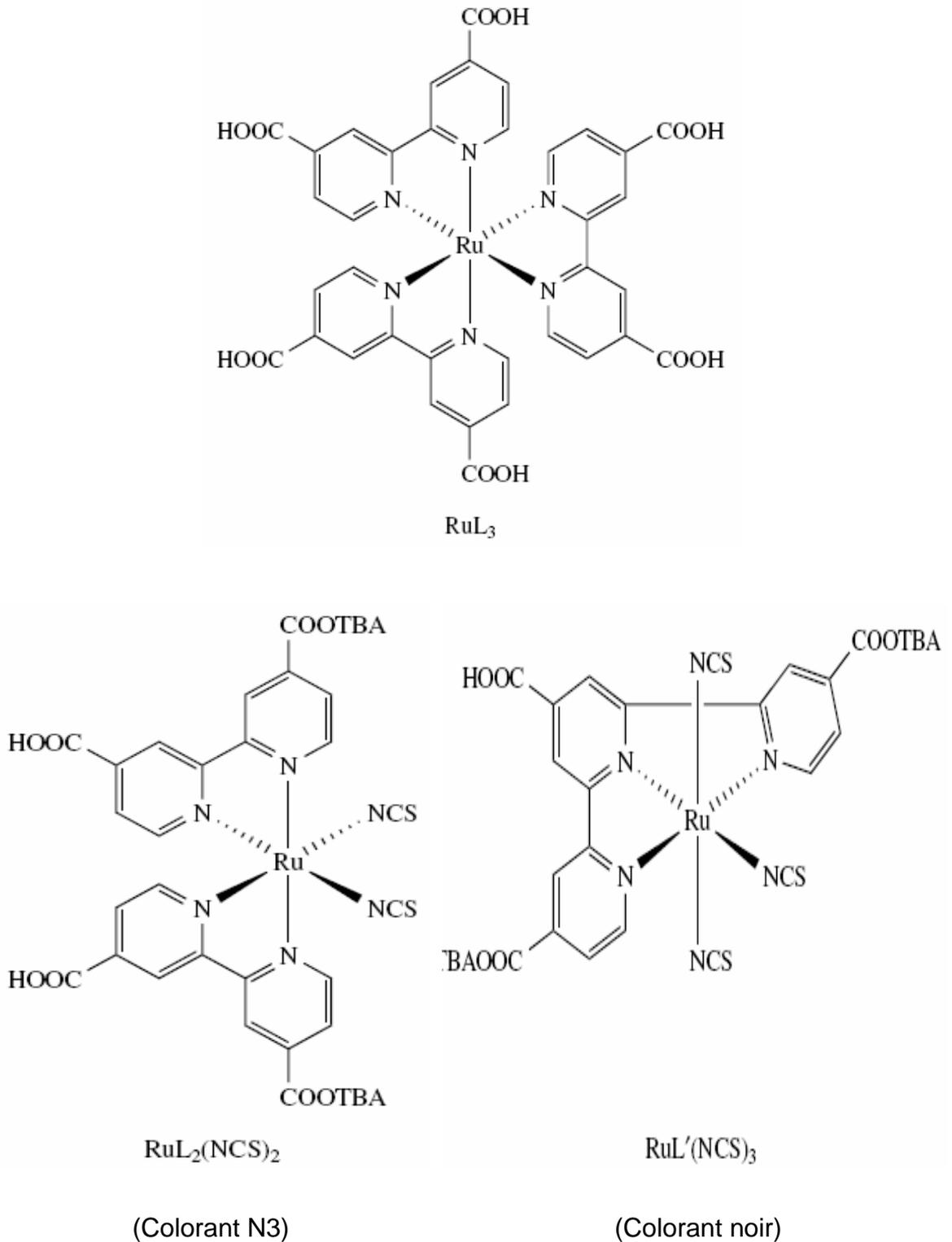


Figure 3.12 : Structures chimiques de quelques colorants photosensibilisateurs à base de ruthénium (TBA c'est le cation tetrabutylammonium,  $(C_4H_9)_4N^+$  et L, c'est 4,4'-dicarboxy-2,2'-bipyridine ou RuN3) [89].

### 3.5.4.2. Les porphyrines et phtalocyanines

L'un des inconvénients des complexes métalliques, et notamment ceux à base de ruthénium, est leur absorption limitée dans le proche infrarouge du spectre solaire. Les porphyrines et les phtalocyanines sont des systèmes présentant de meilleures qualités d'absorption dans la zone du proche infrarouge et possédant de bonnes propriétés photochimiques ainsi qu'une stabilité thermique faisant d'eux des candidats potentiels pour une application dans les cellules photovoltaïques [83].

L'utilisation des porphyrines comme photosensibilisateurs dans les cellules photovoltaïques est particulièrement intéressante car elles possèdent d'importantes propriétés panchromatiques c'est-à-dire qui ne discriminent pas les couleurs et dont le processus est identique quelle que soit la longueur d'onde de la lumière incidente.

Quelques exemples de colorants à base de porphyrines sont représentés dans la Figure 3.13.

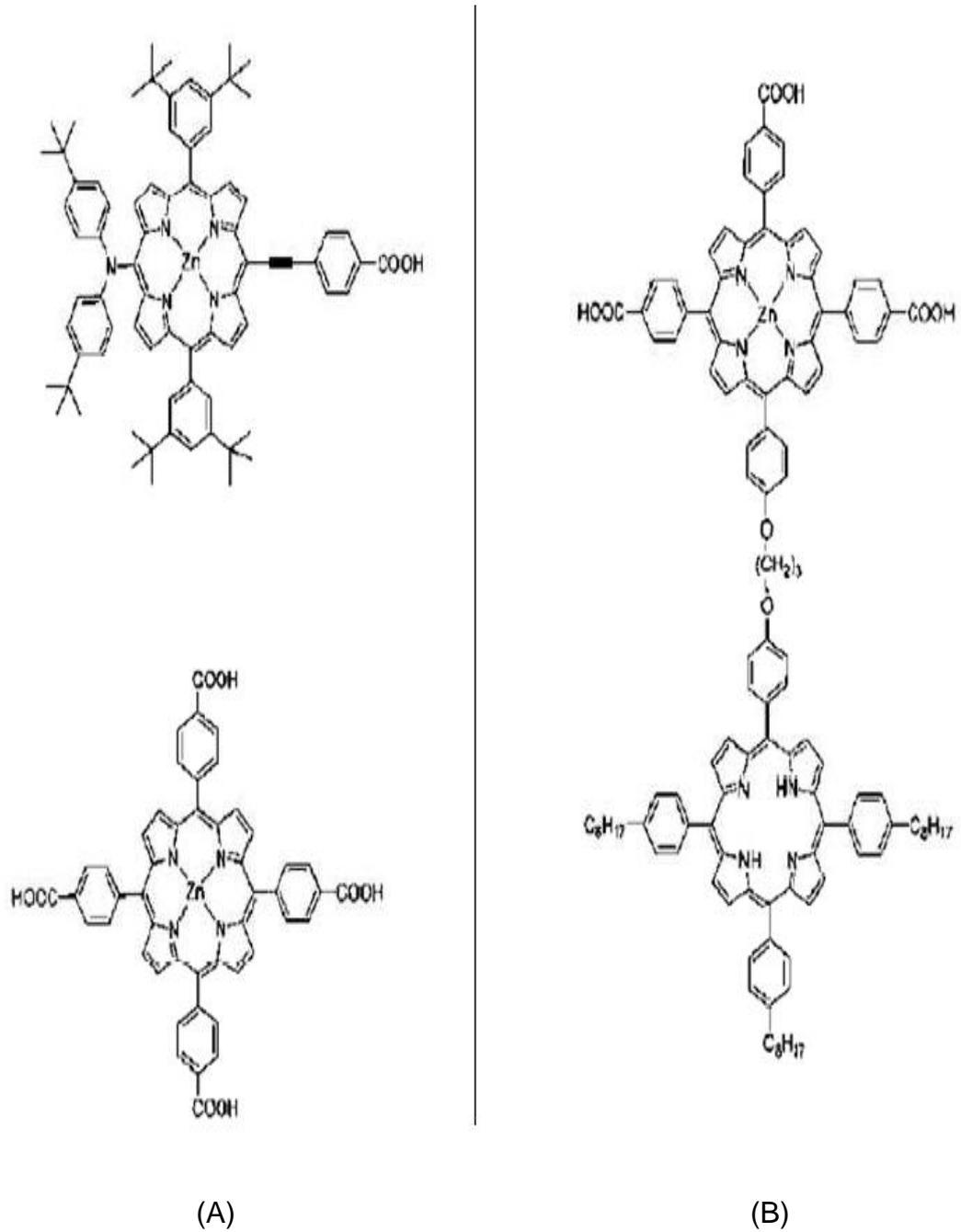


Figure 3.13 : Quelques sensibilisateurs à base de porphyrines (A) et phthalocyanines (B).

Plusieurs études ont montré que les colorants de type porphyrinique peuvent assurer une meilleure injection d'électrons dans les bandes de conduction du dioxyde de titane [90,91].

Les phtalocyanines (Figure 3.13), possèdent des propriétés photochimiques, thermiques, électrochimiques et optiques (absorption dans le proche infrarouge) très intéressantes pour une application photovoltaïque [92,93].

### 3.5.4.3. Colorants organiques

Contrairement à leurs homologues précédents (complexes métalliques), les colorants organiques présentent de nombreux avantages [83] :

- La structure moléculaire de ces composés est très diversifiée ;
- Leur synthèse est plus facile ;
- Leur coût de fabrication ainsi que leur impact sur l'environnement sont plutôt favorables ;
- Leur coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  est largement supérieur à celui du ruthénium permettant une forte absorption du spectre solaire.

Ces composés doivent posséder idéalement une structure générale de type Donneur-p-Accepteur (Figure 3.14).

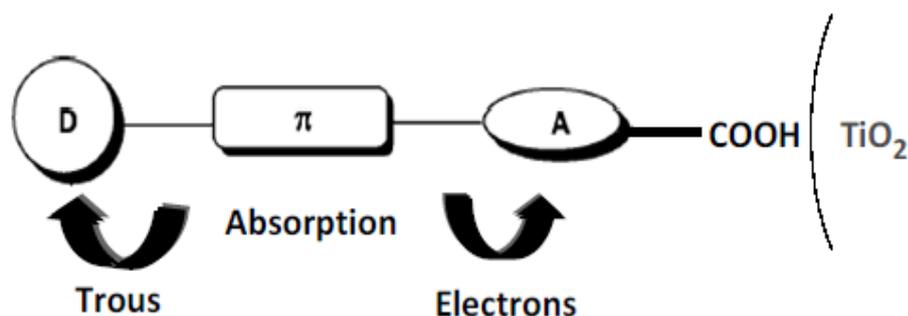


Figure 3.14 : Illustration de la structure générale des sensibilisateurs organiques.

Quand un sensibilisateur absorbe la lumière, le transfert de charges intramoléculaires se produit à partir des sous-unités « D à A » par l'intermédiaire du pont constitué de molécules p-conjuguées. Le groupement accepteur A du colorant excité va injecter des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur inorganique de type « n » tandis que le groupement donneur D va capter l'électron de la bande de valence du matériau conducteur de type « π » pour effectuer le transfert de charges à l'interface [83].

Dans ce type de colorants nous pouvons distinguer les colorants à base de : coumarine, indoline, carbazole, pérylène, triphénylamine. Les motifs de base de ces colorants sont représentés dans la figure 3.15.

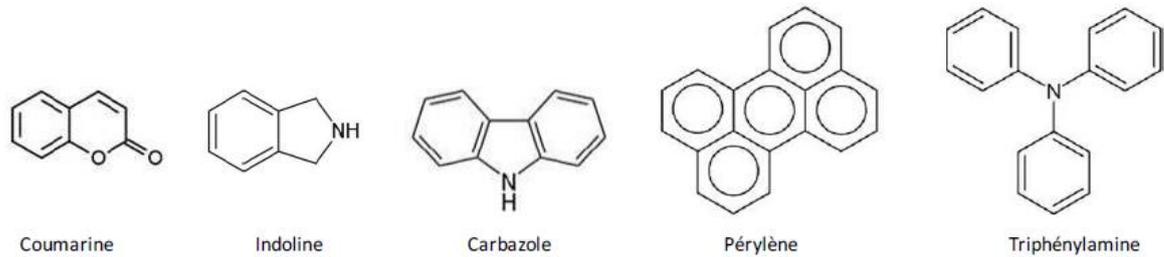


Figure 3.15 : Motifs de base des colorants organiques.

#### 3.5.4.4. Les colorants basiques ou cationiques

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Parmi ces colorants on cite le bleu de méthylène choisi comme photosensibilisateur dans notre cas.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, molécule organique appartenant à la famille des xanthines [94] de structure moléculaire :

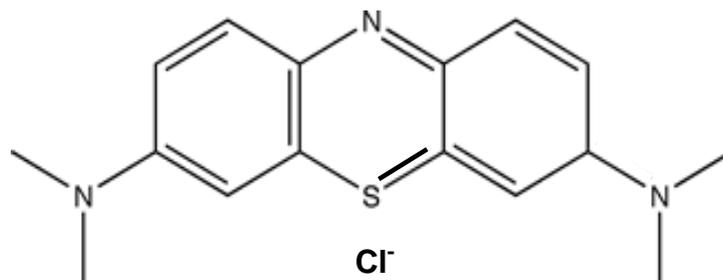


Figure 3.16 : Structure moléculaire du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est habituellement adsorbé à la surface du  $\text{TiO}_2$  au moyen d'une fonction carboxylate. Cependant, les liaisons créées sont très sensibles aux variations du pH et sont notamment instables en milieu neutre.

### 3.5.5. Propriétés de l'oxygène singulet

L'oxygène singulet ( $^1\text{O}_2$ ) est une espèce chimique excitée de l'oxygène qui prend naissance lors des réactions photochimique, sa durée de vie est courte de l'ordre de quelques  $10^{-6}$  s, mais c'est une espèce particulièrement réactive. Sa présence dans le milieu réactionnel conduit essentiellement à des réactions d'oxydations du substrat.

La photosensibilisation commence par absorption d'un photon par un sensibilisateur qui passe alors à un état excité. Ensuite le sensibilisateur excité active l'oxygène, le faisant passer d'un état fondamental triplet ( $^3\text{O}_2$ ) à un état excité singulet ( $^1\text{O}_2$ ) [86].

#### 3.5.5.1. Intérêt de l'oxygène singulet

Les sensibilisateurs d'oxygène singulet jouent un rôle prépondérant dans de nombreux processus de photooxydation naturels, comme la photodégradation des polymères, le traitement des eaux, etc.... Leur emploi comme source d'oxygène singulet s'étend aussi bien à des réactions préparatives que pour des utilisations médicales (photothérapie du cancer).

Dans l'environnement, c'est surtout l'oxydation photochimique ou photosensibilisée qui peut concevoir à la transformation des polluants organiques exposés à la lumière solaire dont le rayonnement ultraviolet excite certaines molécules. Plusieurs mécanismes réactionnels peuvent être impliqués [78] :

1. Activation de l'oxygène moléculaire par une molécule de sensibilisateur excité, produisant de l'oxygène singulet qui réagit avec une molécule de polluant organique pour former un hydroperoxyde qui se décompose lui-même en radicaux initiateurs de chaînes sous l'effet de la radiation U.V, un exemple de photosensibilisateur est le bleu de méthylène.
2. Réaction photochimique d'un sensibilisateur avec l'oxygène moléculaire, produisant des radicaux oxydés qui initient l'oxydation radicalaire en chaîne d'un polluant organique ; un exemple de sensibilisateur le 1-naphtol.

3. Excitation d'une molécule de sensibilisateur et réaction avec une molécule organique pour former des radicaux qui réagissent avec l'oxygène moléculaire donnant des radicaux oxygénés initiateurs de chaîne ; un exemple de sensibilisateur est le xanthane qui peut initier l'oxydation de paraffine dans le cas des hydrocarbures.

### 3.6. Intercalation des colorants dans les argiles

L'idée d'intercalation des colorants dans les matériaux inorganique n'est pas récente. Cette idée a attiré l'attention de nombreux chercheurs, les silicates y compris les argiles sont parmi les groupes fréquemment étudiés. Ces nouveaux matériaux trouvent leur application dans de nombreux domaines tels que la photostabilisation en agriculture, la photosensibilisation, la synthèse organique, la catalyse et la photochimie [95].

Les colorants cationiques sont adsorbés sur les particules par des forces électrostatiques formant des agrégats moléculaires de large dimension à la surface argileuse [96,97].

Le modèle d'arrangement de certains colorants entre les feuillets argileux est indiqué par la figure 3.17.

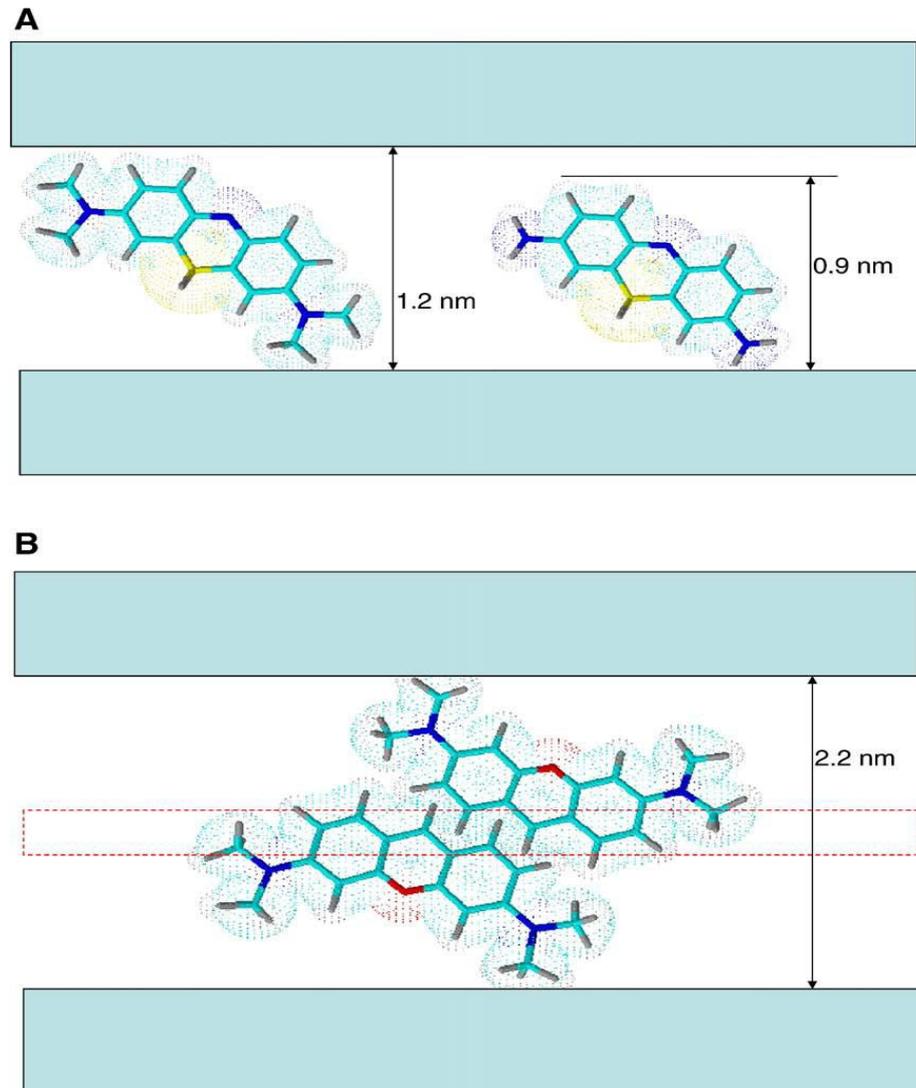


Figure 3.17 : schéma représentant l'intercalation de quelques colorants dans les argiles (bleu de méthylène à gauche et thionine à droite (A) et la pyronine (B)) [95].

Il est à noter qu'aucun travail n'a été trouvé sur l'intercalation d'une argile pontée par un colorant.

### 3.6.1. Modes d'accrochage d'un colorant au TiO<sub>2</sub>

La grande majorité des colorants est reliée au semi-conducteur par des groupements acides, principalement carboxyliques, mais aussi souvent phosphoniques [98] bien que d'autres fonctions chimiques aient été utilisées [99, 100]. Les acides carboxyliques peuvent former des liaisons de type ester avec la

surface de l'oxyde métallique pour produire un ancrage robuste du colorant ainsi qu'une bonne communication électronique entre les deux matériaux (figure. 1.17).

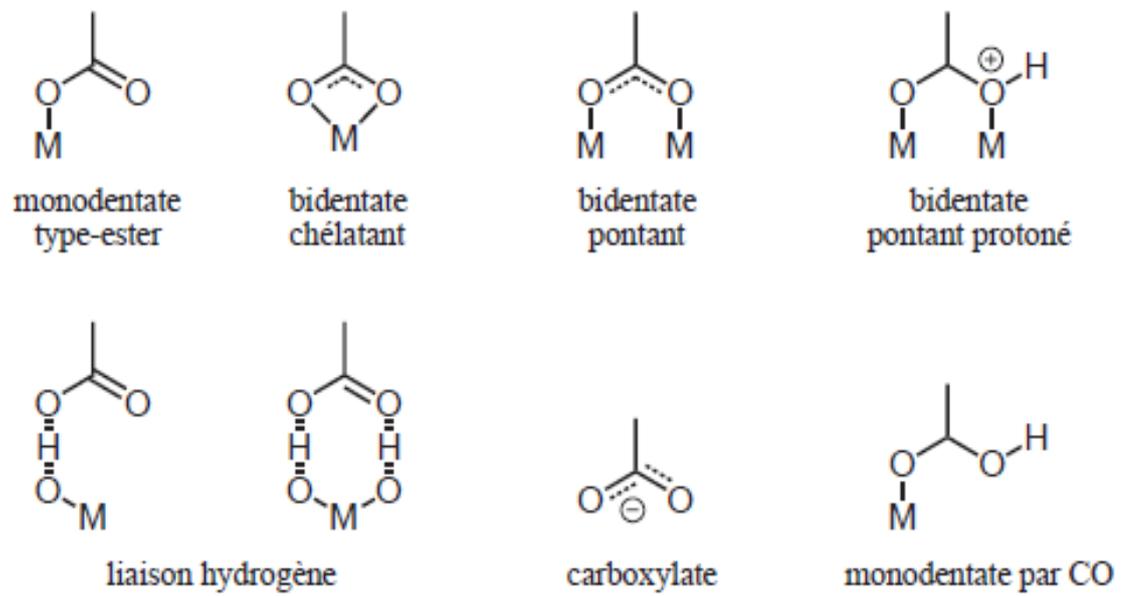


Figure 1.18 : Représentation des différents modes d'accrochage d'un groupe COOH sur un oxyde de métal tel que le  $\text{TiO}_2$  [101].

## CHAPITRE 4

### MATÉRIELS ET MÉTHODOLOGIE EXPÉRIMENTALES

#### 4.1. Introduction

Ce chapitre englobe les techniques de préparation et de caractérisation de la montmorillonite pontée par le titane avec, et sans l'ajout d'un photosensibilisateur (bleu de méthylène) ainsi que leur application dans la dégradation photocatalytique d'un herbicide type phénylurée (linuron).

#### 4.2. Produits et appareillage

##### 4.2.1. Produits

- Argile (Roussel, Maghnia) ;
- Chlorure de sodium (NaCl) 99,0 % (Panreac) ;
- Tétra-isopropoxyde de titane  $Ti(OC_3H_7)_4$ , 97 % (Aldrich) ;
- Acide chlorhydrique (HCl) 37,5 % (Chiminova) ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98 % (Prolabo) ;
- Linuron ( $C_9H_{10}Cl_2N_2$ ), 97%.
- Bleu de méthylène ( $C_{16}H_{18}ClN_3S$ ).
- Acide formique ( $CH_2O_2$ )
- Méthanol ( $CH_3OH$ ).

#### 4.2.2. Appareillage

- Centrifugeuse (Hettich universal 2S);
- Etuve (MLW WS100);
- pH mètre (SCOTT GERATE CG820);
- Cellule en quartz ;
- Spectrophotomètre UV- Vis (SHIMADZU 1700 PHARMASPEC) ;
- Photoréacteur discontinu (batch) ;
- Four micro-onde (Délonghi).

#### 4.3. Préparation du catalyseur à base d'argile

##### 4.3.1. Purification de la bentonite

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle élimine les impuretés (calcite, quartz, feldspath....etc.). Il permet de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse, par des cations de sodium tous identiques, grâce au traitement de la bentonite par une solution de chlorure de sodium (1M). Il permet d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres (<2  $\mu\text{m}$ ), correspondant à la montmorillonite sodique [59].

Le protocole du traitement de la bentonite, est représenté par la figure suivante :

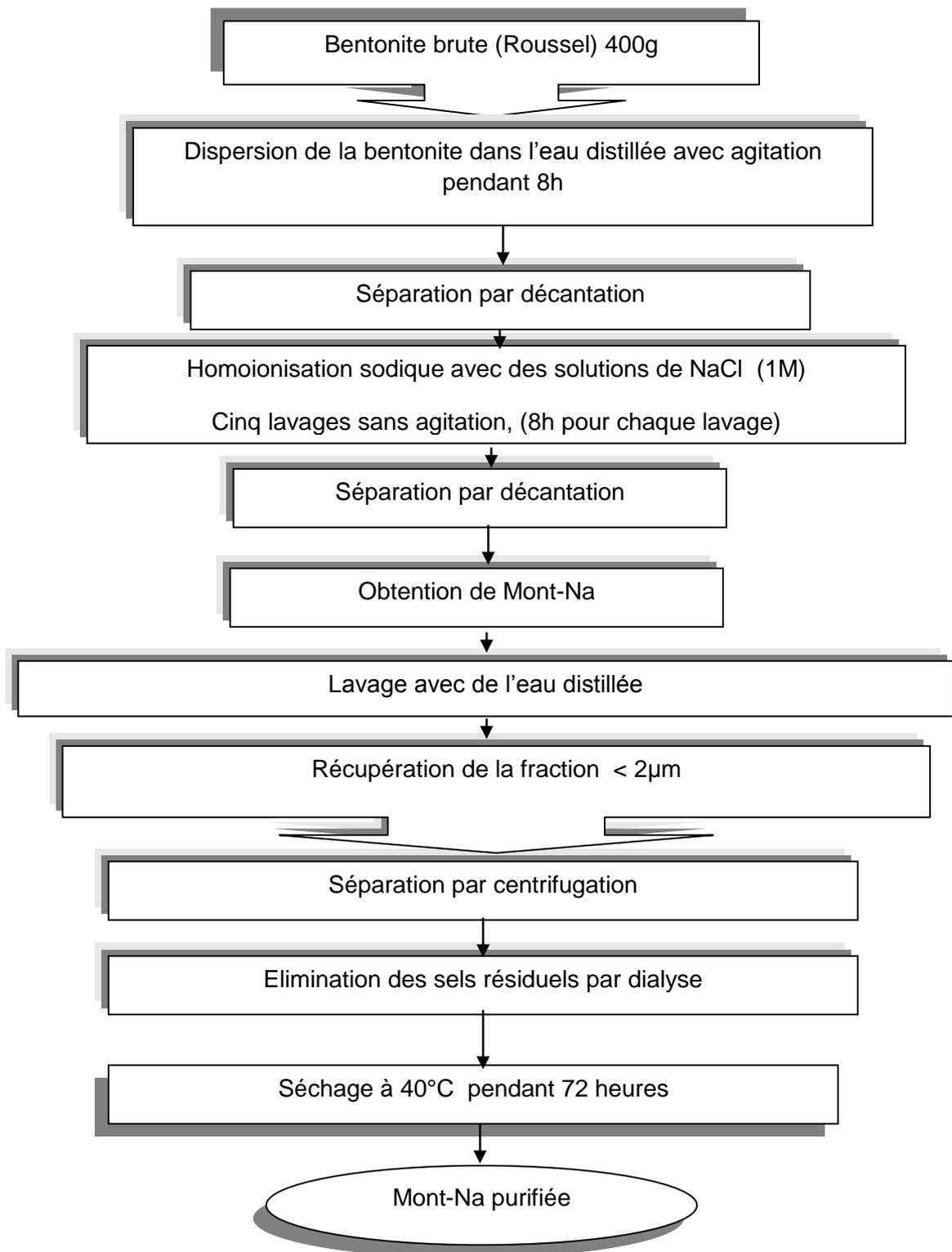


Figure 4.1: Protocole de purification de la bentonite.

#### 4.3.2. Pontage de la Mont-Na par le polycation de Titane

##### 4.3.2.1. Préparation de la solution d'intercalation

Le tétra-isopropoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) à 3,25 mM a été lentement additionné, sous agitation vigoureuse, à une solution d'acide chlorhydrique (HCl), de concentration 1M. La solution trouble a été agitée à température ambiante.

Si la solution est encore trouble, on continue l'agitation pendant plusieurs heures, jusqu'à ce que la solution soit claire. Cette solution transparente est appelée sol de titane ou polycation de titane.

##### 4.3.2.2. Intercalation du polycation de titane entre les feuillets argileux

La préparation de l'argile à piliers de titane est réalisée avec une montmorillonite sodique, le polycation préparé est ajouté goutte à goutte à une suspension de 0,5% de mont-Na, de façon à avoir un rapport molaire de 10 mmole de titane par gramme de Mont-Na.

Le mélange est laissé sous agitation pendant 12 heures à une température de 50°C, afin d'assurer un bon échange cationique. Le mélange ainsi obtenu est centrifugé et lavé plusieurs fois à l'eau distillée, jusqu'à une conductivité et un pH du surnageant constants. La montmorillonite intercalée est séchée à 40°C pendant 4 jours, puis calcinée au micro-onde à une puissance moyenne de 700W pendant 10min.

Le schéma ci-après (figure 4.2) présente les différentes étapes de préparation de l'argile à piliers de dioxyde de titane.

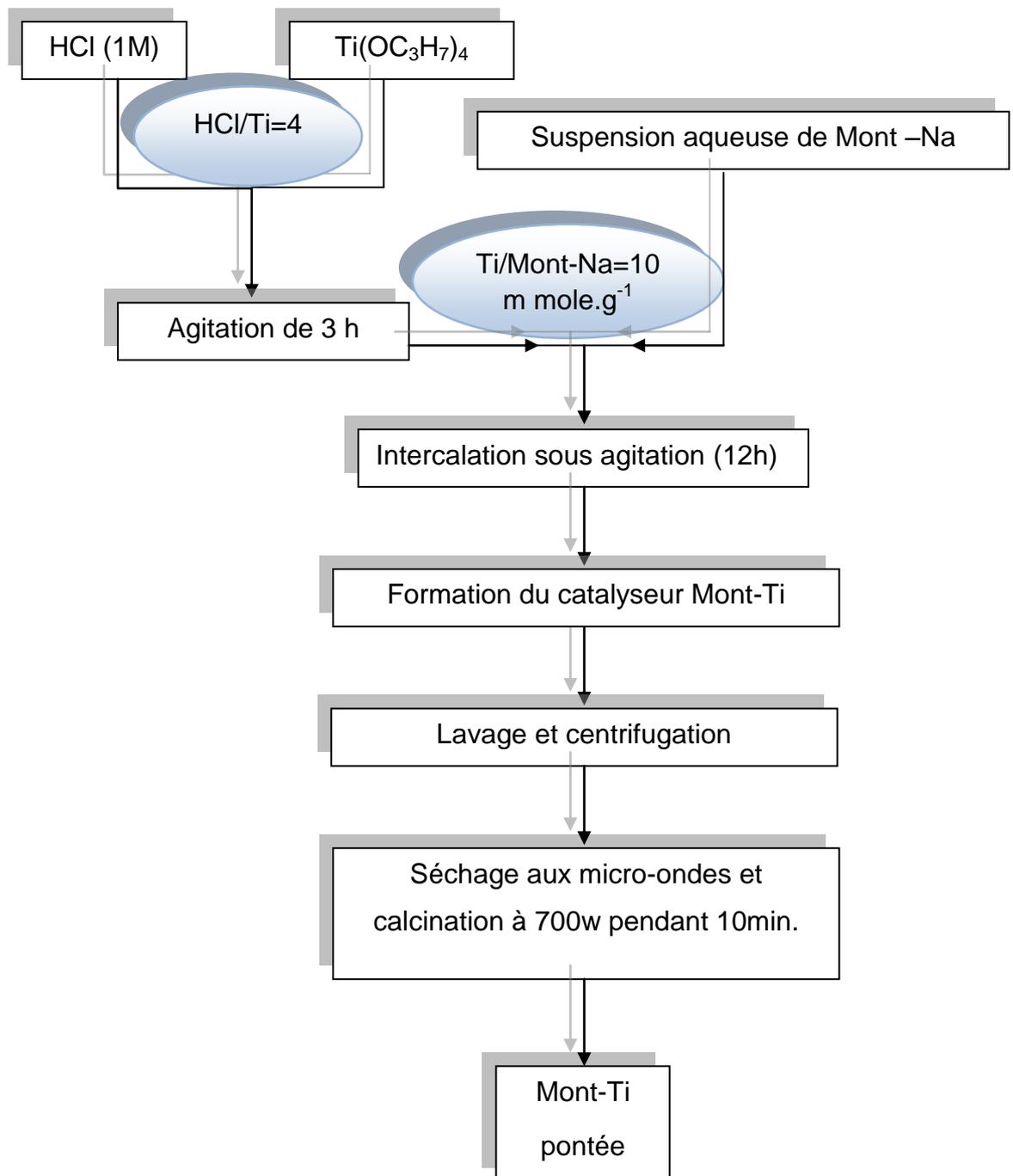


Figure 4.2 : différentes étapes de préparation de l'argile à pilier de titane

#### 4.3.3. Intercalation du bleu de méthylène dans la montmorillonite pontée au titane

Pour augmenter l'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  intercalé entre les feuillets argileux, on a introduit un colorant (bleu de méthylène) qui joue le rôle d'un photosensibilisateur dans le catalyseur préparé.

Le protocole d'intercalation du bleu de méthylène est le suivant :

On dissout une quantité de bleu de méthylène ( $10^{-1}\text{M}$ ) dans un mélange de 2 ml de méthanol et 100 ml d'acide formique à 5%, à cette solution on ajoute 1g de Mont-Ti, la solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation pendant 24 heures à l'abri de la lumière, la suspension est ensuite centrifugée, lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée à une température de  $80^\circ\text{C}$  [102].

La figure suivante présente les différentes étapes de préparation du catalyseur photosensibilisé.

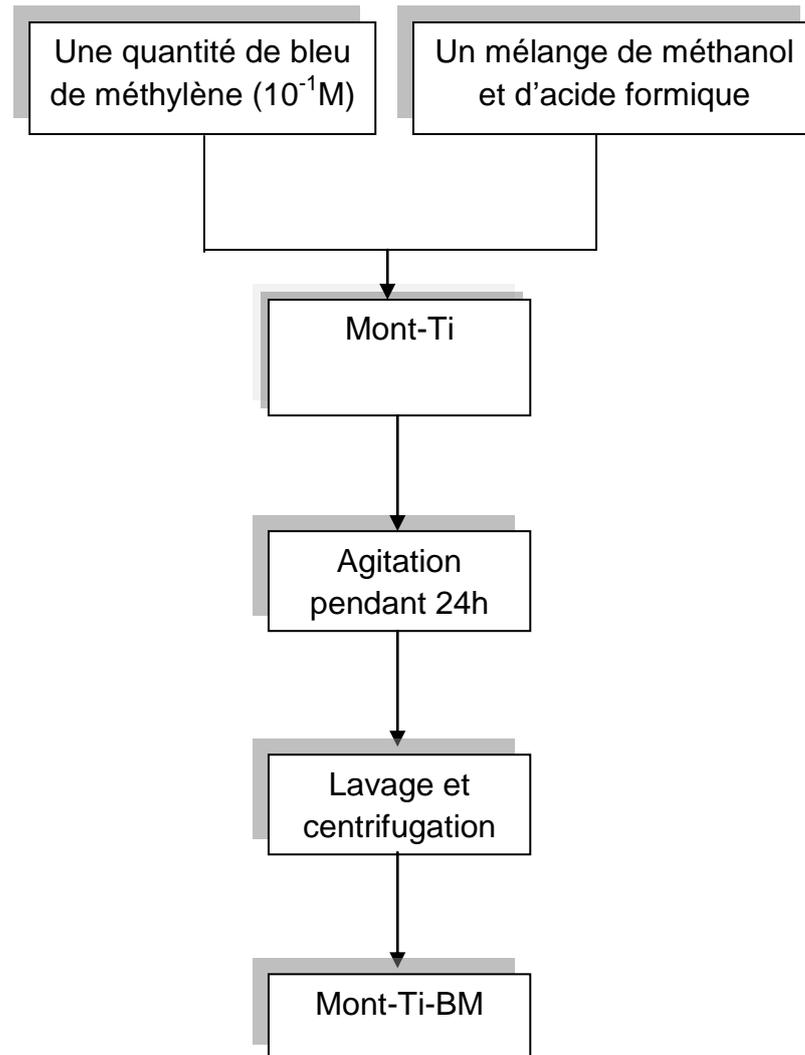


Figure 4.3 : Différentes étapes d'intercalation du bleu de méthylène dans l'argile pontée au titane.

#### 4.4. Méthodes d'analyse

##### 4.4.1. Méthodes de caractérisation des produits argileux

###### 4.4.1.1. Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (IR-TF)

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée dans le laboratoire de catalyse car peu de méthodes physiques permettent d'obtenir, aussi facilement, autant d'informations sur la nature du catalyseur et ses propriétés superficielles, les interactions adsorbat-adsorbant et les intermédiaires

réactionnels. Elle est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

L'analyse de nos échantillons est réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. Le domaine exploré s'étend de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Les échantillons sont d'abord séchés à 105°C puis pastillés par addition de bromure de potassium pur (KBr).

#### 4.4.1.2. Diffraction Des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour la détermination de la structure atomique des phases solides en catalyse hétérogène. La détermination de la structure du catalyseur ne signifie pas seulement l'identification des phases solides, mais aussi la détermination de l'arrangement local superficiel des atomes qui forment les sites catalytiques. Dans le cas des argiles cette technique permet de déterminer les espacements basaux entre les feuillets.

Les techniques de diffraction des rayons X ont pris leur essor à partir de 1912, date à laquelle M.von Laue et ses collaborateurs Friedrich et Knipping réussirent à obtenir le premier diffractogramme de DRX pour un cristal, confirmation directe de la structure périodique des milieux cristallisés. La technique a évolué très rapidement et les premières structures cristallines simples ont été déterminées, un an après l'expérience de Laue, par W.H. et W.L. Bragg [103].

Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique. Cela nécessite un vide et une haute tension pour accélérer les électrons projectiles. Une fois les rayons X sur le cristal et sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe il y'aurait donc des positions de réflexion pour des orientations bien définies.

L'analyse mathématique aboutit à une loi dite de Bragg qui s'exprime par :

$$2d \sin \theta = n\lambda$$

$d$  : Distance interréticulaire ;

$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement ( $\text{Å}^\circ$ ) ;

$n$  : Nombre entier ;

$\theta$  : L'angle de diffraction exprimé en degrés.

#### 4.4.1.3. Spectroscopie de Fluorescence X (FX)

La spectrométrie de fluorescence X, est une technique d'analyse élémentaire globale de choix en minéralogie. Elle conduit à l'identification et au dosage de la plus part des éléments présent dans un échantillon.

Le principe de la méthode est basé sur irradiation de l'échantillon par un faisceau de rayonnement X primaire. L'analyse des rayonnements X secondaires caractéristiques, émis par l'échantillon renseigne sur la composition de ce dernier [104].

L'analyse de nos échantillons à été réalisée à l'aide d'un spectromètre à fluorescence X type FRX 303 Siemens.

#### 4.4.2. Spectrophotométrie UV-Visible

La méthode d'analyse utilisée durant le suivi de la photodégradation de l'herbicide phynilurée est la spectrophotométrie Ultraviolet- Visible. Cette technique permet le dosage direct qui ne nécessite pas de détermination de standard [105]. L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de type " SHIMADZU 1700 PHARMASPEC ".

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ( $l=1\text{cm}$ ).La longueur d'onde du micropolluant est obtenue par balayage automatiques entre 200 et 400 nm.

Dans le domaine de la linéarité de la droite d'étalonnage (densité optique en fonction de la concentration), l'expression théorique de la loi de Beer-Lambert est donnée par la relation :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon . l . c \quad (3.1)$$

Avec :

A : L'absorbance ;

$I_0$  : Intensité du faisceau incident ;

I : Intensité du faisceau transmis ;

$\epsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ( $l.cm^{-1}.mol^{-1}$ ) ;

l : Epaisseur de la cellule ;

C : concentration de l'espèce à doser ( $mol.l^{-1}$ ).

#### 4.5. Description de l'installation de la photodégradation

Les réactions de la photodégradation ont été réalisées dans un photo-réacteur qui est constitué de trois parties.

La première partie est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (Lampe à mercure à haute pression, de marque Philips HPK de puissance 125 W, l'énergie théorique de la lampe est de  $47 Wm^{-2}$ ). A l'intérieur de l'enveloppe circule l'eau froide.

La deuxième partie est une cellule cylindrique située au-dessus de la boîte d'acier, dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm. Les bases supérieure et inférieure de la cellule sont respectivement des filtres en verre et en quartz et à l'intérieur circule de l'eau froide pour éviter l'échauffement du milieu réactionnel.

La troisième partie est le réacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de  $100 cm^3$  et un diamètre interne de 4 cm. On le place verticalement à une distance de 3cm de la boîte d'acier.

L'agitation de la solution est assurée magnétiquement à l'aide d'un agitateur placé latéralement à coté du réacteur pour augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution (figure 4.4).

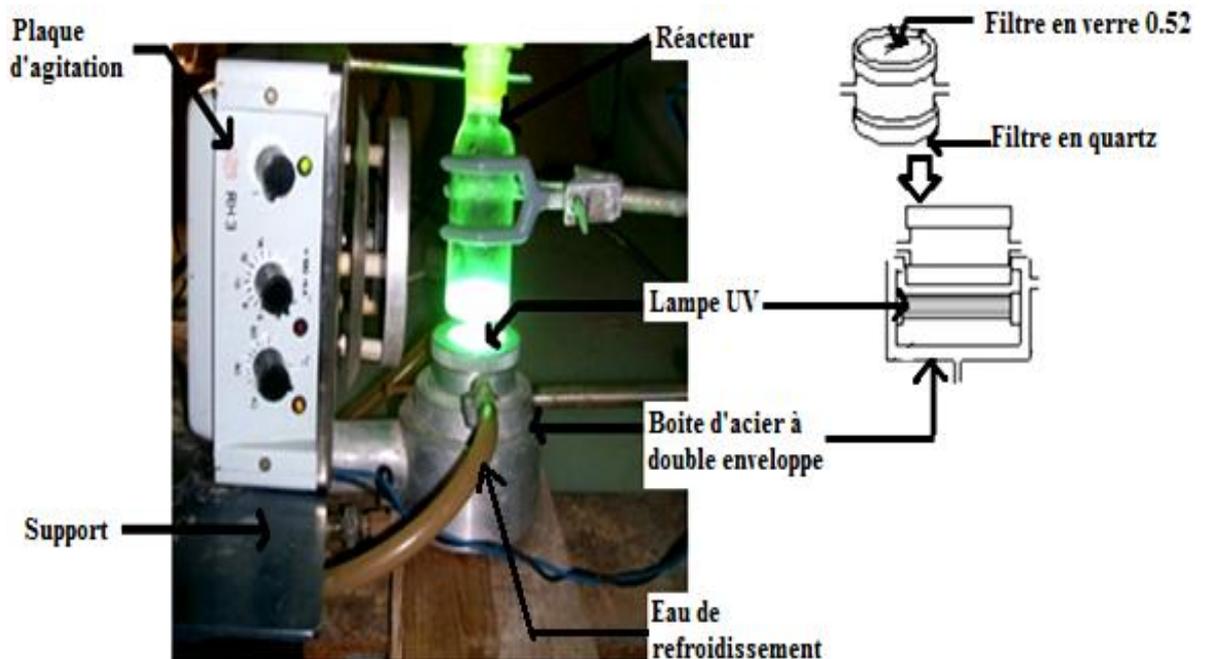


Figure 4.4 : présentation schématique du photoréacteur.

#### 4.6. Herbicide étudié

Dans ce travail, nous avons choisi un herbicide type phénylurée, le linuron qui contient deux Chlores substitués. La structure chimique de cet herbicide est la suivante :

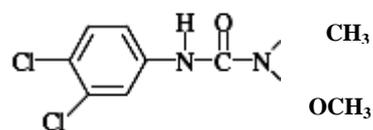


Figure 4.4 : Structure chimique du Linuron

Le Linuron ou 3-(3,4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-méthylurée est un herbicide développé par Bayer Crop Science. Il fait partie de la famille des urées

substituées. Il pénètre par les racines puis transporté jusqu'aux feuilles par la sève brute [106].

Les propriétés physicochimiques de cet herbicide sont groupées dans le tableau suivant :

Tableau 4.1 : Propriétés physicochimiques du linuron.

Herbicide	Linuron
Nom	3-(3,4-dichlorophenyle)-1-methoxy-1-methylurée
Formule brute	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$
Masse molaire (g/mole)	249,094
Solubilité dans l'eau (mg/l)	52,7 à pH=5 63,8 à pH=7
Pression de vapeur (Pa)	$5,1 \cdot 10^{-3}$ à 20°C
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mole)	$2 \cdot 10^{-4}$
Point de fusion (°C)	93
Coefficient d'adsorption (l/kg)	400
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	1,49

#### 4.7. Photolyse du linuron

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à la photolyse de l'herbicide, en mettant 80 ml de la solution polluante de  $4,01 \cdot 10^{-2}$  mM à pH=4,73 sous radiations ultraviolettes en absence du catalyseur ; la cinétique de dégradation a été suivi pendant quatre heures et le prélèvement se fait après chaque 30 minutes.

#### 4.8. Photodégradation du linuron en présence de la Mont-Ti et de la Mont-Ti-BM

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de certains paramètres opératoires (pH de la solution polluante ; concentration du catalyseur (Mont-Ti, Mont-Ti-BM) ; concentration du polluant) sur la cinétique de dégradation du linuron.

La solution polluante et une quantité choisie de catalyseur (Mont-Ti, ou Mont-Ti-BM) sont introduites dans le photoréacteur après 30 minutes d'adsorption

(en l'absence de la lumière). Des prélèvements sont effectués successivement pendant quatre heures. Les échantillons prélevés sont filtrés par un filtre de 0,45µm, et analysés par spectrophotométrie UV-Visible.

#### 4.8.1. Effet des paramètres opératoires

##### 4.8.1.1 Effet de la concentration du catalyseur (Mont-Ti, ou Mont-Ti-BM)

Un volume de 80 mL de la solution de linuron ( $4,01 \cdot 10^{-2}$  mM) et un pH=4,73 est mis en contact avec trois concentrations différentes de catalyseur (1,25 ; 2,5 ; 5 g.L<sup>-1</sup>) sous agitation magnétique et un temps de réaction de quatre heures avec un intervalle de temps pour chaque prélèvement de 30 minutes.

##### 4.8.1.2. Effet de la concentration de la solution polluante

On fait réagir un volume de 80 mL de la solution de linuron à différentes concentrations ( $2 \cdot 10^2$  mM;  $4,01 \cdot 10^{-2}$  mM et  $8,02 \cdot 10^{-2}$  mM) à pH = 4,73 avec une concentration en catalyseur de 2,5 g.L<sup>-1</sup>.

Le prélèvement se fait après chaque 30 minute pendant quatre heures de réaction.

##### 4.8.1.3. Effet du pH de la solution

Le même volume d'une solution de linuron à une concentration  $4,01 \cdot 10^{-2}$  mM et trois valeurs de pH différents (pH=1 ; pH naturel et pH=11) est mis en contact avec une concentration en catalyseur de 2,5 g.L<sup>-1</sup>. Le pH de la solution est ajusté par une solution de HCl (1M) et NaOH (1M).

La réaction est suivie pendant quatre heures à intervalle de temps pour chaque prélèvement de 30 minutes.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSIONS

#### 5.1. Introduction

L'obtention d'un matériau microporeux, stable thermiquement (argile pontée au titane), et sa photosensibilisation en vue de son application à la photodégradation d'un herbicide type phénylurée (linuron : LIN) est l'objectif de ce travail.

#### 5.2. Caractérisation des produits argileux (argile sodique, argile pontée au titane et argile pontée au titane et photosensibilisée)

##### 5.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie IR à Transformée de Fourier (IRTF), est réalisée dans le but de comprendre les transformations chimiques s'effectuant dans la structure de l'argile montmorillonitique.

Les spectres infrarouges obtenus (argile sodique : Mont-Na, argile pontée au titane : Mont-Ti ainsi que celle photosensibilisée par le bleu de méthylène : Mont-Ti-BM), sont données dans les figures 5.1, 5.2 et 5.3.

L'examen de tous ces spectres fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

La bande observée à  $463\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Mg (Figure 5.1).

Celle observée à  $525\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al de la couche octaédrique (Figure 5.2) [107].

La bande intense située entre  $900$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  et centrée vers  $1037\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O, dans l'argile purifiée (Mont-Na) figure 5.1, elle est située vers  $1030\text{ cm}^{-1}$  [59,108].

La bande centrée vers  $1632\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [59].

Dans l'argile sodique, l'allure de la bande s'étalant entre  $3200$  et  $3600\text{ cm}^{-1}$  faisant apparaître un pic massif avec deux épaulements à  $3448$  et  $3626\text{ cm}^{-1}$ , est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets de la structure argileuse [109]. Ces bandes disparaissent après calcination de l'argile intercalée au titane et apparaît la bande caractéristique de l'incorporation du titane entre les feuillets argileux (figure 5.2).

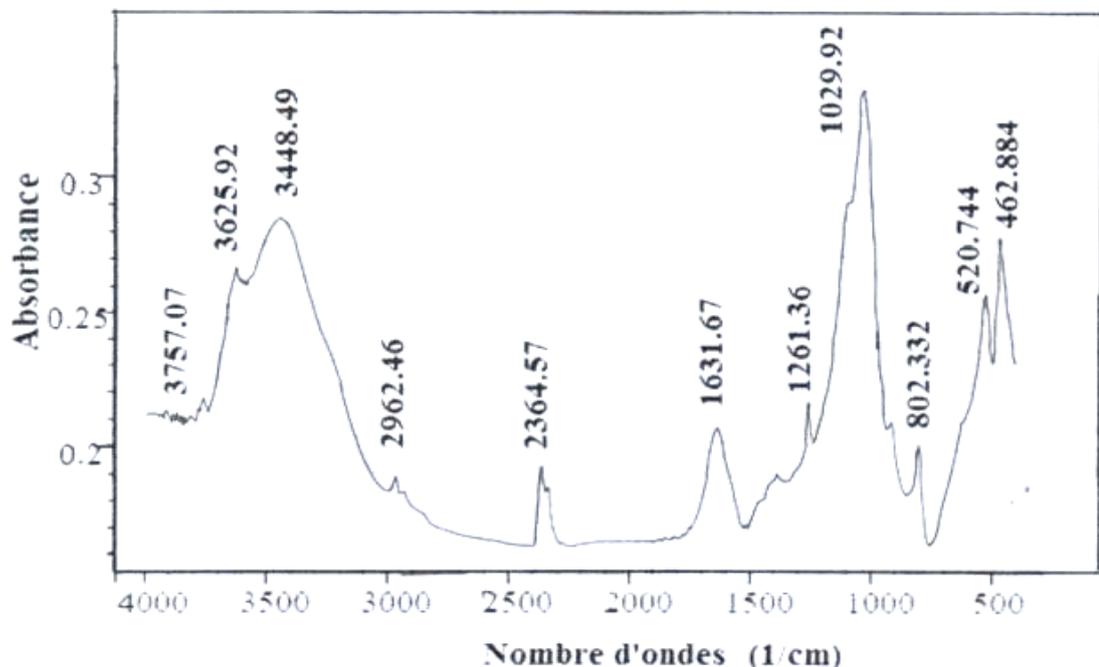


Figure 5.1: Spectre IR de l'argile sodique (Mont-Na).

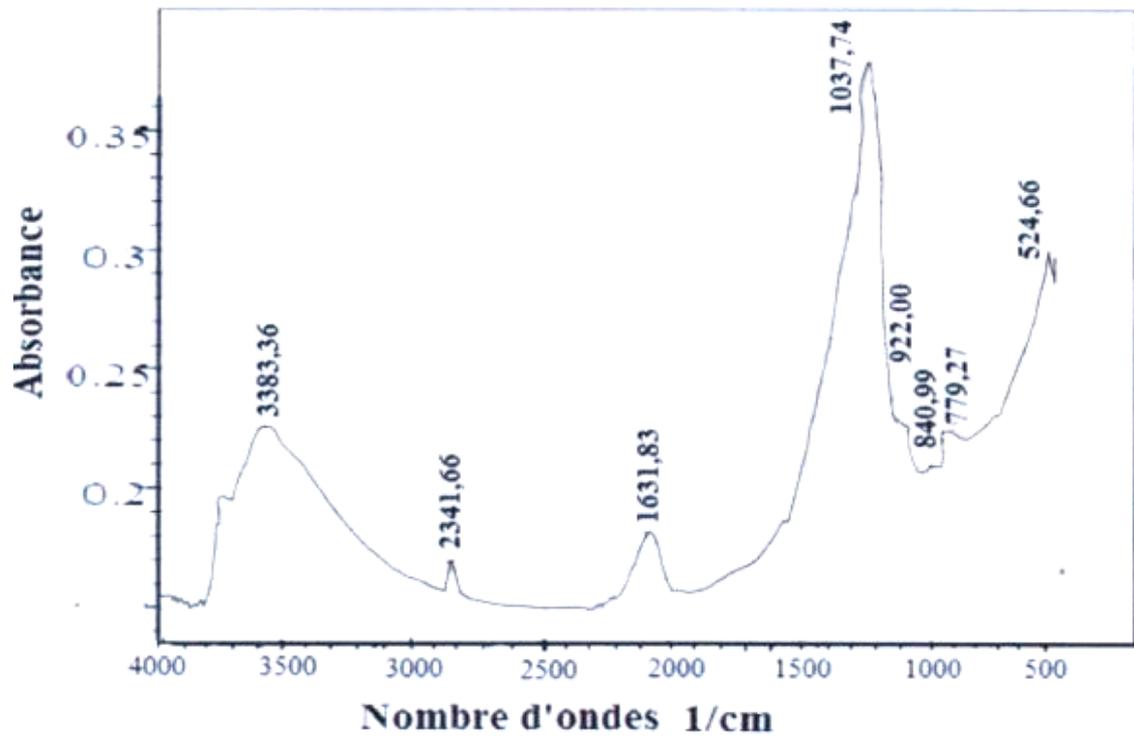


Figure 5.2 : Spectre IR de la montmorillonite pontée (Mont-Ti).

Dans le cas de la montmorillonite pontée au titane et photosensibilisée (Mont-Ti-BM), le spectre IR obtenu est donné par la figure 5.3.

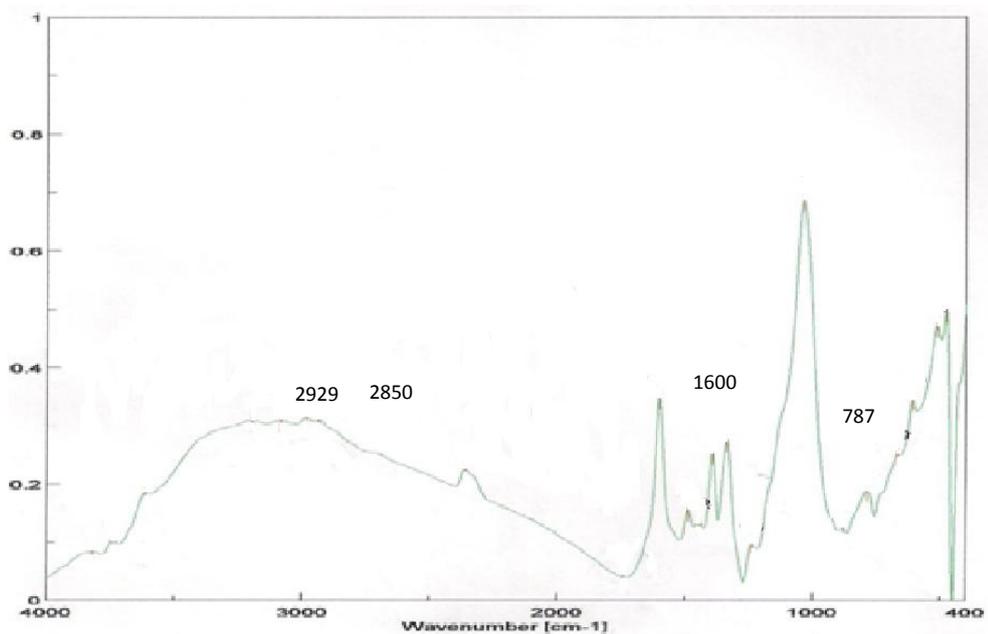


Figure 5.3 : Spectre IR de la Mont-Ti photosensibilisée par le bleu de méthylène Mont-Ti-BM.

L'intercalation du bleu de méthylène dans l'argile induit de nouvelle bande d'absorption à 2929 et 2850  $\text{cm}^{-1}$  attribuée au mode de déformation symétrique et asymétrique de la liaison C-H de la chaîne carbonée. Il est clair que l'introduction du colorant dans la charpente argileuse réduit la teneur en eau (diminution de l'absorbance à 3500  $\text{cm}^{-1}$  [110]).

L'analyse de la Mont-Ti-BM par IR-TF a permis également de mettre en évidence l'introduction du bleu de méthylène dans la charpente argileuse par l'apparition de nouvelles bandes à 1600  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de la liaison C-C du squelette aromatique [110].

La bande observé à 787  $\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison  $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  du noyau benzénique.

### 5.2.2. La diffraction de rayons X (DRX)

#### 5.2.2.1. DRX de la montmorillonite sodique (Mont-Na)

Le diffractogramme présenté dans la figure 5.4, relatif à la montmorillonite sodique, fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic apparaissant à  $2\theta = 6,8^\circ$ , correspondant à une distance basale  $d_{001}$  d'environ de 13 Å est typique de la montmorillonite sodique.

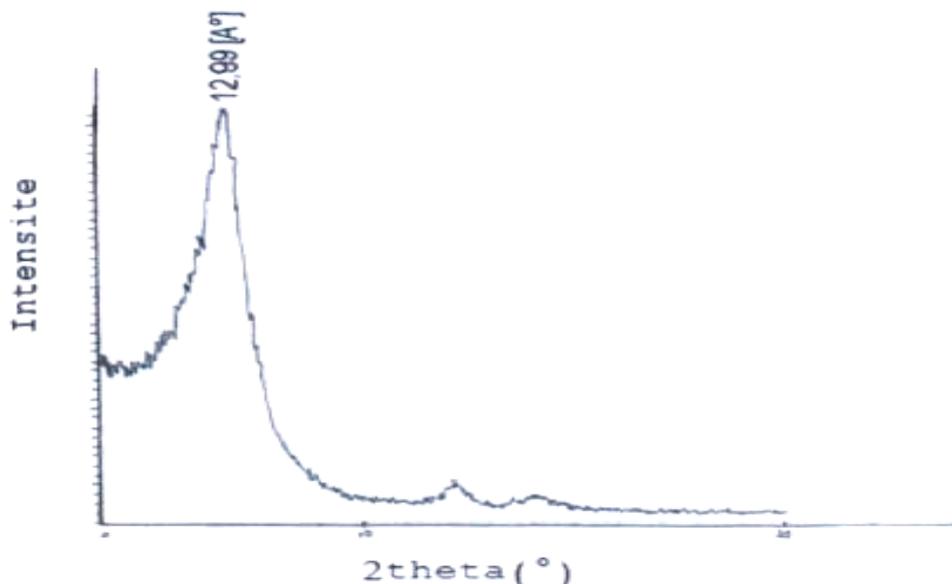


Figure 5.4 : Diffractogramme de Mont-Na.

### 5.2.2.2. DRX de la montmorillonite pontée au titane (Mont-Ti)

La figure 5.5 représente le diffractogramme de l'argile pontée au titane calcinée aux micro-ondes. Le catalyseur calciné présente une distance basale  $d_{001}$  qui atteint 16 Å; traduisant le pic localisé à  $2\theta = 5,8^\circ$ , ce qui confirme l'insertion du polycation de titane dans l'espace interfoliaire.

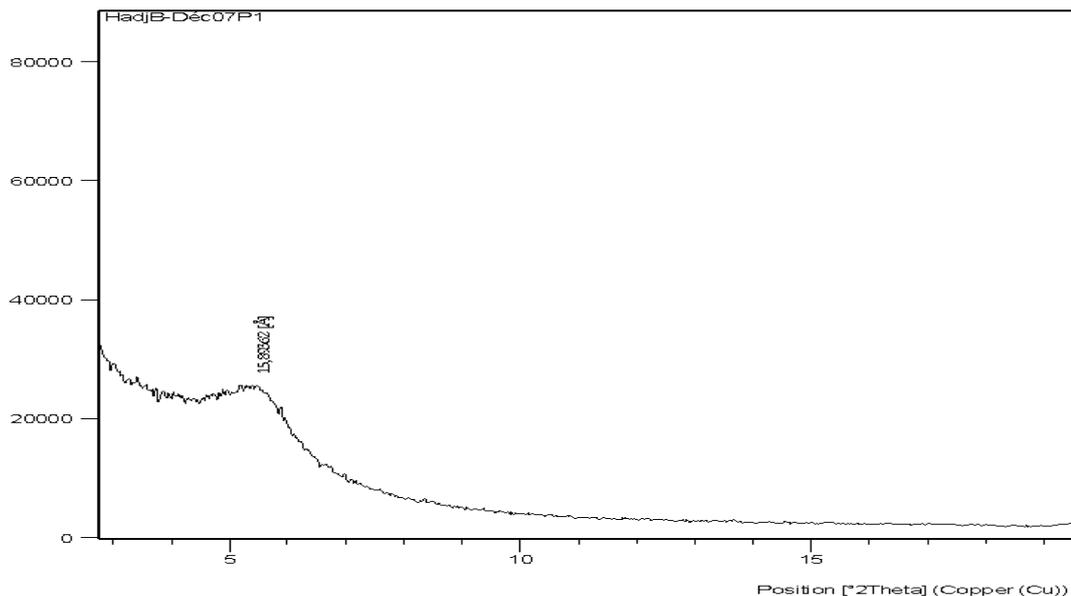


Figure 5.5 : diffractogramme de la montmorillonite pontée au titane (Mont-Ti).

### 5.2.2.3. DRX de la montmorillonite pontée au titane et photosensibilisé par le bleu de méthylène (Mont-Ti-BM)

La figure 5.6 donne le diffractogramme de l'analyse par DRX de la Mont-Ti-BM, on voit bien que le pic de diffraction apparaissant à  $2\theta = 5,9^\circ$  est moins intense que celui de la Mont-Ti indiquant la formation d'agrégat de colorant sur les piliers de titane et la surface argileuse entraînant une légère diminution de la distance interfoliaire ( $d_{001} = 14,86 \text{ \AA}$ ) cela est dû probablement à la présence du bleu de méthylène réduisant ainsi les interactions entre les feuillets argileux [111].

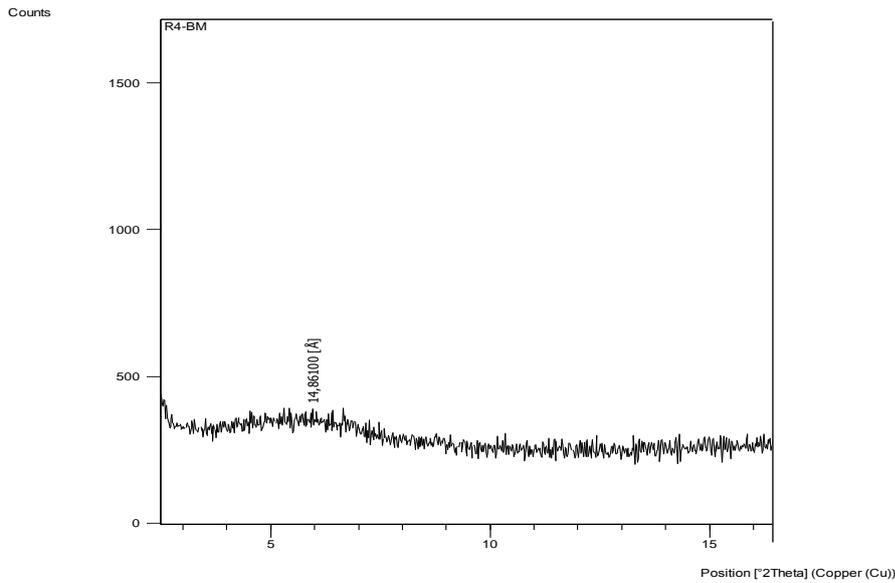


Figure 5.6 : diffractogramme de la montmorillonite pontée au titane et photosensibilisée au bleu de méthylène (Mont-Ti-BM).

### 5.2.3. Spectroscopie de Fluorescence X (FX)

L'analyse chimique par la technique de Fluorescence X nous a permis d'obtenir la composition en oxydes métalliques de la Mont-Na et la Mont-Ti. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Composition chimique de l'argile sodique et l'argile pontée au titane :

Echantillon	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	CAO %	MgO %	SO <sub>3</sub> %	K <sub>2</sub> O %	Na <sub>2</sub> O %	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	MnO %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	P.F %	total %
Mont-Na	52,64	21,17	2,30	0,43	1,89	0,13	0,74	1,93	0,00	0,07	0,14	0,00	18,42	99,85
Mont-Ti	31,78	9,50	1,12	0,58	1,75	0,01	0,80	0,13	0,026	36,510	0,010	0,017	17,40	99,76

**P.F** : perte au feu à 900 °C.

D'après ce tableau on remarque que le rapport SiO<sub>2</sub> /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pour la Mont-Na et la Mont-Ti sont évalués respectivement à 2,48 et 3,34. Cette valeur est en accord avec les données de la littérature. En effet, Du chauffour [112] admet que, ce rapport varie entre 2 et 5,5 pour une argile montmorillonitique, cela confirme bien l'appartenance des échantillons au groupe des phyllosilicates (montmorillonite).

Dans la montmorillonite pontée au titane, nous observons que :

- Les teneurs en  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgO}$  et  $\text{K}_2\text{O}$  restent presque les mêmes, ce qui confirme la présence de l'illite car ces éléments entre dans sa composition ; ceci est en accord avec les résultats de DRX [59].

Cet échantillon montre, également, une augmentation du pourcentage de  $\text{TiO}_2$ , et une diminution du pourcentage de celui de  $\text{Na}_2\text{O}$ , indiquant l'insertion du polycation de titane qui a eu lieu dans l'espace interfoliaire.

En comparant avec les autres types de bentonites, la perte totale au feu de la Mont est faible [113].

## Conclusion

Les catalyseurs préparés, argile pontée au titane (Mont-Ti) et argile pontée au titane photosensibilisé par le bleu de méthylène (Mont-Ti-BM) ont été caractérisés par la FX, DRX et l'IR-TF ;

- La fluorescence X (FX) nous a permis de mettre en évidence l'interaction du polycation de titane entre les feuillets argileux 'augmentation du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  de 0,07 % à 38 %.
- La DRX donne une indication sur la diminution de la distance interfoliaire  $d_{001}$  de 16 °A (Mont-Ti) à 15 °A (pour la Mont-Ti-BM) affirmant l'intercalation du photosensibilisateur (BM) entre les feuillets argileux.
- L'IR-TF a confirmé l'intercalation du bleu de méthylène dans l'argile pontée par apparition d'une nouvelle bande d'absorption à  $1600 \text{ cm}^{-1}$  dans la Mont-Ti-BM due à la vibration de la liaison C=C.

## 5.4. Application des catalyseurs préparés à la photodégradation du linuron (LIN)

### 5.4.1 Spectre d'absorption UV du linuron et du bleu de méthylène

Le spectre UV du linuron est donné par la Figure 5.7. Il est obtenu par analyse spectrophotométrique d'une solution de 10 mg/l au spectrophotomètre UV visible. La figure montre que le linuron absorbe à une longueur d'onde de 246 nm.

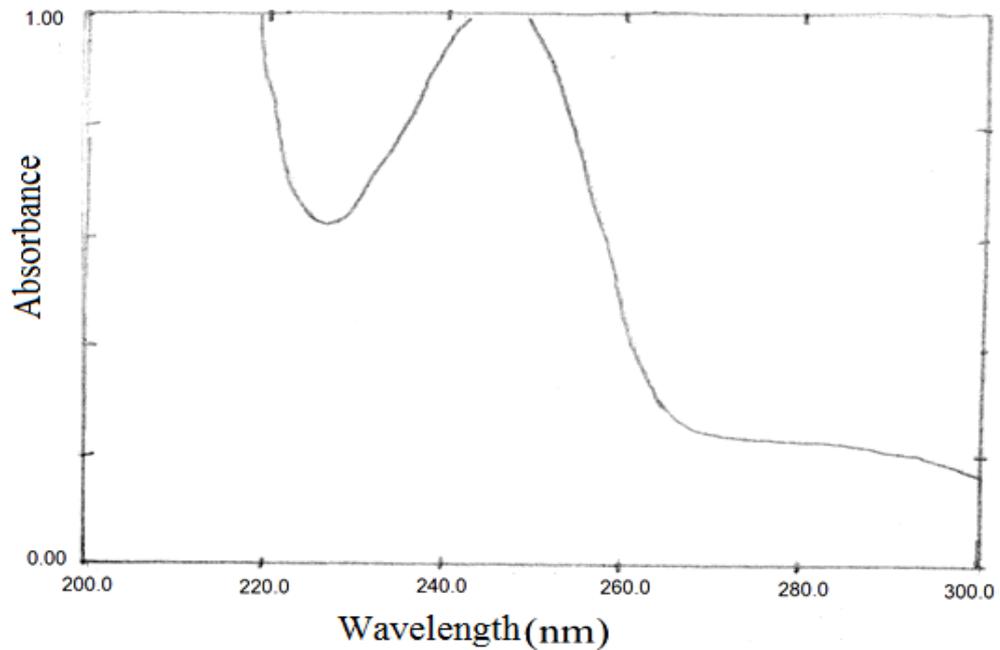


Figure 5.7 : Spectre d'absorption UV du linuron.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique (thiazine) absorbant à 664 nm en milieu aqueux, formant des agrégats moléculaire sur la surface argileuse. La figure 5.8 montre le spectre d'absorption du bleu de méthylène.

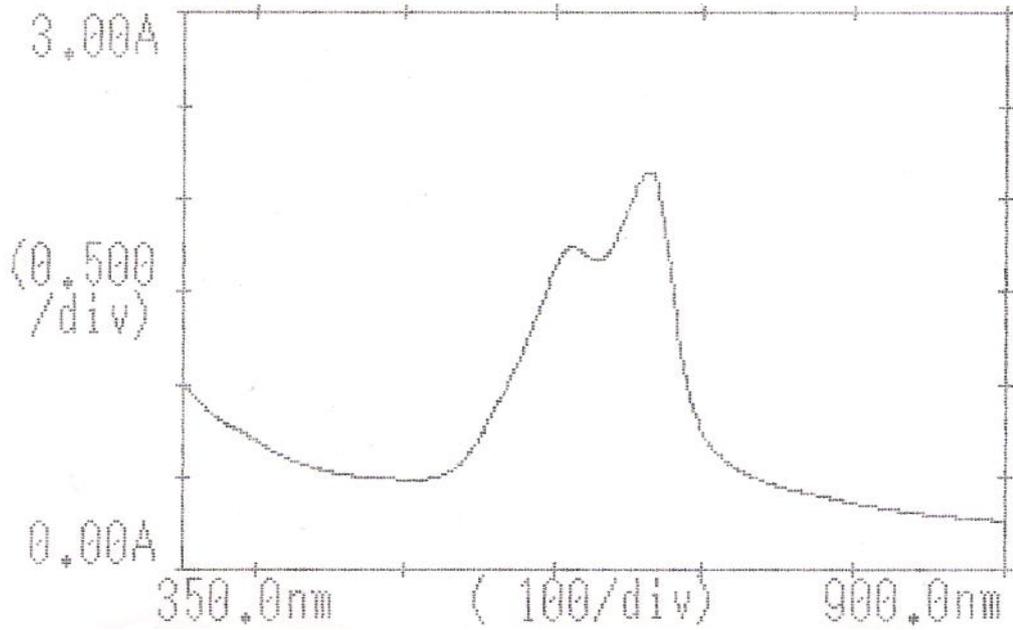


Figure 5.8 : Spectre d'absorption UV du bleu de méthylène.

#### 5.4.2. Courbe d'étalonnage du linuron

La courbe d'étalonnage du linuron avec une longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ nm}$  est représentée ci-dessous.

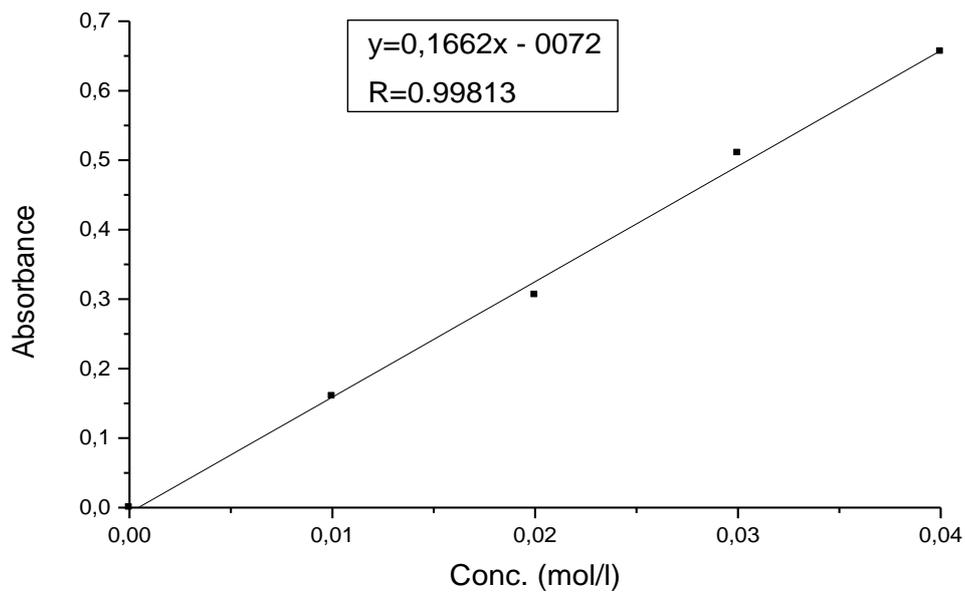


Figure 5.9 : Courbe d'étalonnage du linuron.

En rapportant les absorbances des différents échantillons dans la courbe d'étalonnage du linuron, on obtient les concentrations du linuron pour les différents prélèvements effectués.

### 5.5. Test de photolyse

La figure 5.8 montre que le taux de photodégradation du linuron est faible ce qui explique que l'irradiation seul est insuffisante à l'élimination de ce polluant.

Par conséquent, l'utilisation d'un catalyseur adéquat est nécessaire afin d'activer la vitesse de dégradation.

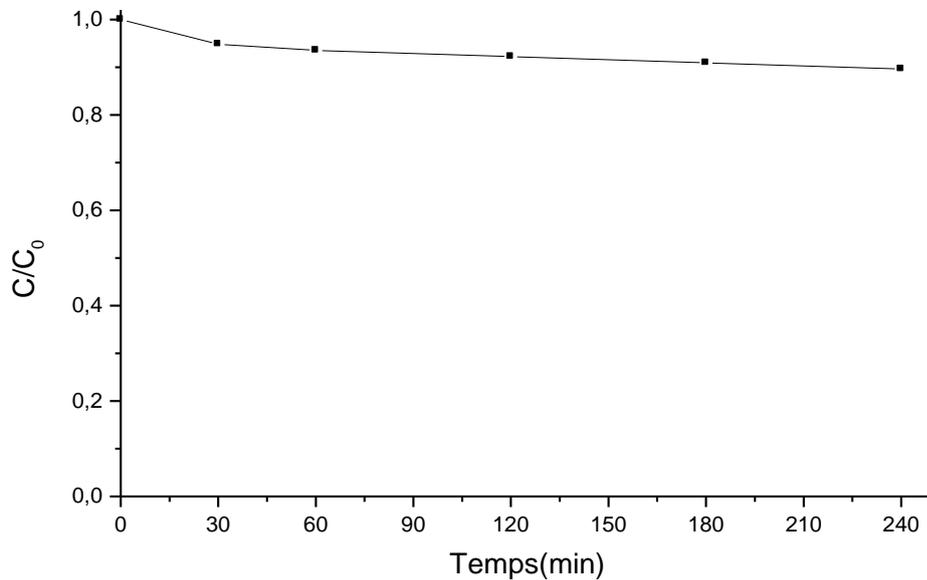
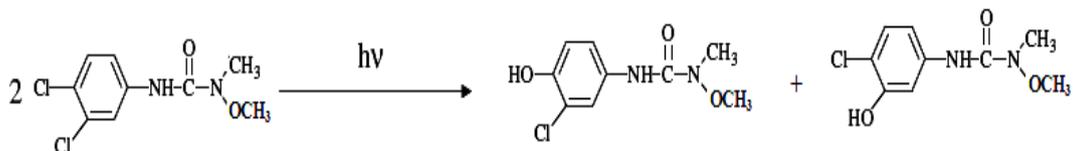


Figure 5.10 : Dégradation du LIN par photolyse (en absence du catalyseur).

La transformation du LIN se fait par substitution du chlore par un hydroxyle selon la réaction suivante [114,115]:



## 5.6. Photodégradation du linuron en présence de la montmorillonite pontée au titane (Mont-Ti)

### 5.6.1. Effet de la concentration du catalyseur

De nombreux travaux ont montré que la photodégradation d'un polluant en milieu aqueux dépend de la concentration du catalyseur [110,116-119]

La figure 5.10 montre la variation du taux de dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur (1,25 ; 2,5 et 5 g/l).

Les résultats ainsi obtenus montrent que le taux de dégradation du LIN augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur jusqu'à un niveau qui correspond à l'optimum de l'absorption de la lumière. Au-dessus de cette valeur, l'augmentation de la turbidité de la solution réduit la transmission de la lumière par la solution, tandis qu'au-dessous de cette valeur, on suppose que la surface du catalyseur et l'absorption de la lumière sont les facteurs limitatifs de la dégradation [120], ainsi, une quantité très élevée du catalyseur peut induire une agrégation possible ayant pour résultat une perte de superficie disponible pour la lumière incidente.

On remarque que le taux de dégradation de LIN atteint le maximum avec une concentration de catalyseur de 2,5 g/l. Des études ont montré que cette concentration est optimale [110,119].

D'autres travaux montrent que l'augmentation de la concentration du catalyseur améliore le taux de dégradation [117].

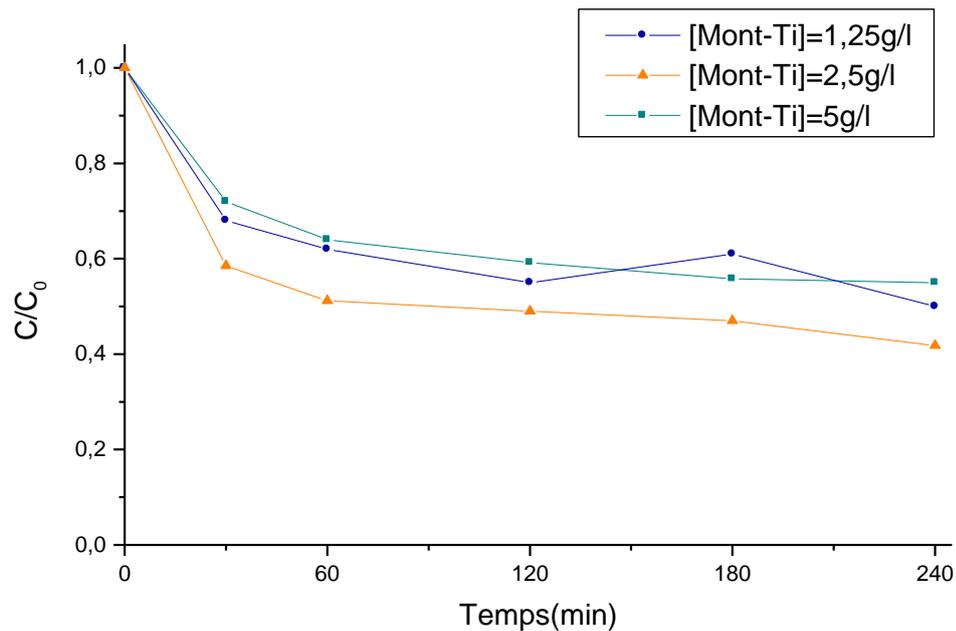


Figure 5.11 : Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur. pH=4,63 ; [LIN]=0,04mM.

### 5.6.2. Effet du pH de la solution

L'interprétation de l'effet du pH semble être délicate en raison de la complexité du mécanisme réactionnel de la photodégradation qui dépend à la fois de l'attaque des radicaux hydroxyles, de l'oxydation par les trous positive ( $h^+$ ), de la réduction par les électrons au niveau de la bande de conduction et éventuellement du caractère acido-basique du polluant suivant le pH du milieu.

Nous avons étudiés la dégradation du LIN à trois valeurs de pH : pH 1,5 ; pH de la solution et pH 11. La concentration du LIN et celle du catalyseur sont fixées à 0,04mM et 2,5 g/l respectivement.

Quand le substrat est dissout dans l'eau, la cinétique de dégradation dépendra des caractéristiques d'adsorption de la molécule polluante liée à sa polarité, à la charge de la surface des piliers de l'argile pontée et de la prédominance des espèces radicalaires dépendant de la concentration en protons et groupements hydroxyles. Il est bien connu que le point isoélectrique (PIE) des argiles modifiées est à un pH compris entre 5 et 7,5, ceci est lié directement à la modification chimique de la surface de ces matériaux [59].

Dans le cas de l'argile pontée au titane. La surface recouverte par des groupements hydroxyle peut capter ou libérer des protons, selon l'équilibre suivant [122]:



Les courbes représentant la variation de la concentration du polluant en fonction du temps d'irradiation à différents pH sont illustrées dans la figure suivante :

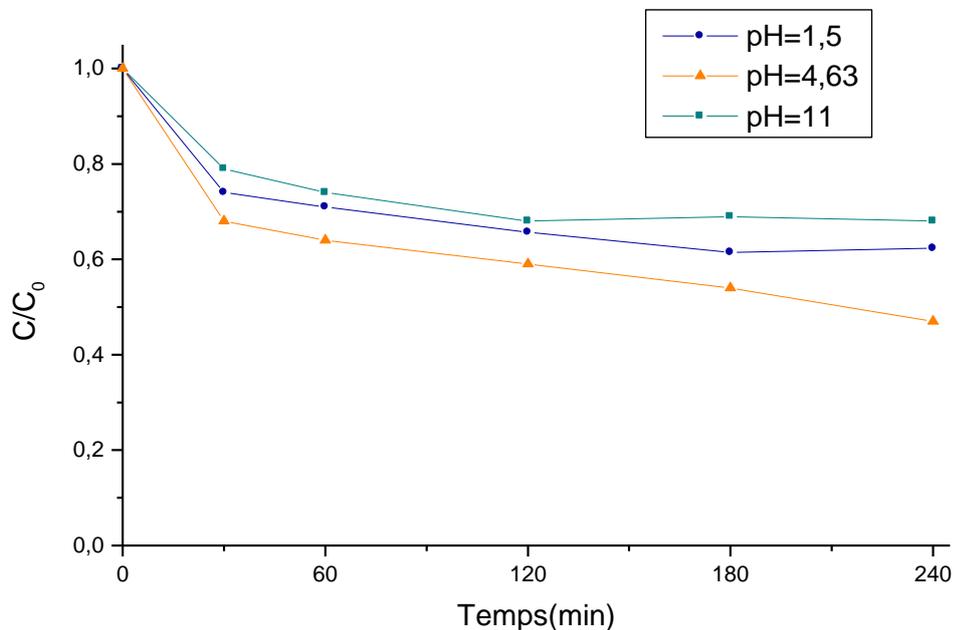


Figure 5.12 : Dégradation du LIN en fonction du temps à différents pH ; [Mont-Ti]=2,5g/l ; [LIN]=0,04mM.

Cette figure montre que :

- En milieu très acide la vitesse de dégradation du LIN diminue cela peut être expliquée par : La faible concentration en groupement hydroxyles qui entraîne l'inhibition de la réaction photocatalytique par les ions Cl<sup>-</sup> s'adsorbant sur les sites actifs et probablement deviennent en compétition avec le LIN.

Pour un pH près de 5 (4,63), la concentration en ions  $\text{Cl}^-$  diminue les sites actifs sont libres d'où l'amélioration de la vitesse de dégradation [121].

- En milieu basique, la vitesse de dégradation de l'herbicide diminue avec l'augmentation du pH, ceci peut être expliqué par le phénomène de répulsion entre les particules de la surface des piliers chargée négativement (espèces  $\text{TiO}^-$ ) et les molécules de LIN (charges partielles négatives localisées sur les atomes d'azote et d'oxygène de la fonction urée) [121].

### 5.6.3. Effet de la concentration initiale du polluant

La figure 5.13 montre l'évolution du taux d'élimination du LIN en fonction du temps

Il est connu qu'en photocatalyse, le taux de dégradation, d'un composé organique présente un phénomène de saturation [49]. Lorsqu'une certaine concentration est atteinte, le taux de dégradation n'augmente plus et même, dans certains cas, décroît, cela est dû probablement au nombre limité de sites actifs.

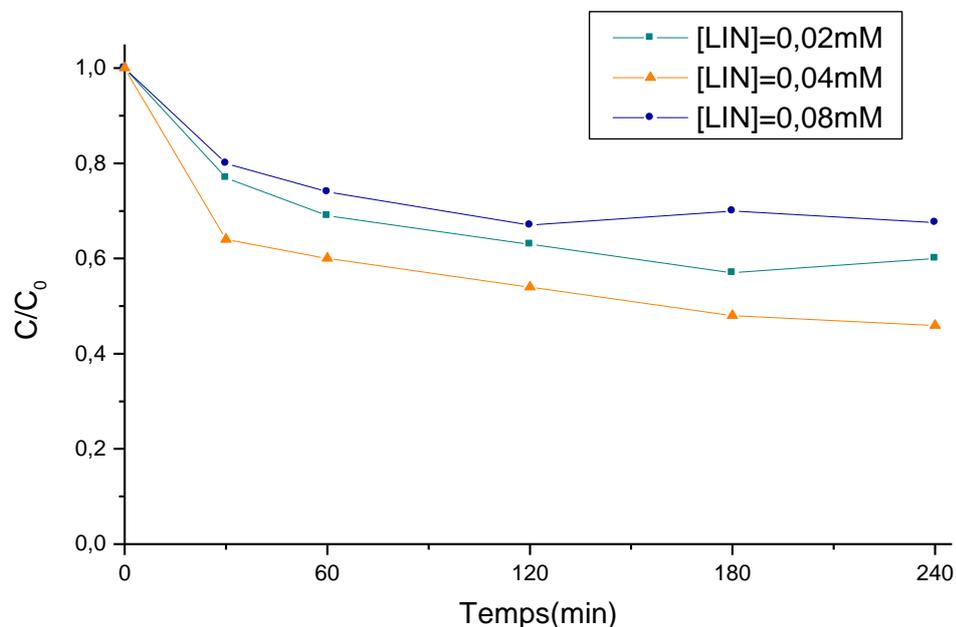


Figure 5.13 : Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations.  $[\text{Mont-Ti}] = 2,5 \text{ g/l}$  ;  $\text{pH} = 4,63$ .

### 5.7. Photodégradation du linuron en présence de l'argile pontée au Titane photosensibilisé au bleu de méthylène (Mont-Ti-BM)

Afin d'étudier l'effet de l'ajout d'un sensibilisateur sur la vitesse de photodégradation du linuron, nous avons intercalé la montmorillonite pontée au Titane par un colorant cationique (le bleu de méthylène) et, étudier l'influence de certains paramètres opératoires sur la vitesse de dégradation.

#### 5.7.1. Effet de la concentration en catalyseur photosensibilisé (Mont-Ti-BM)

L'effet de la concentration en catalyseur photosensibilisé sur la dégradation du LIN est représenté dans la Figure 5.14.

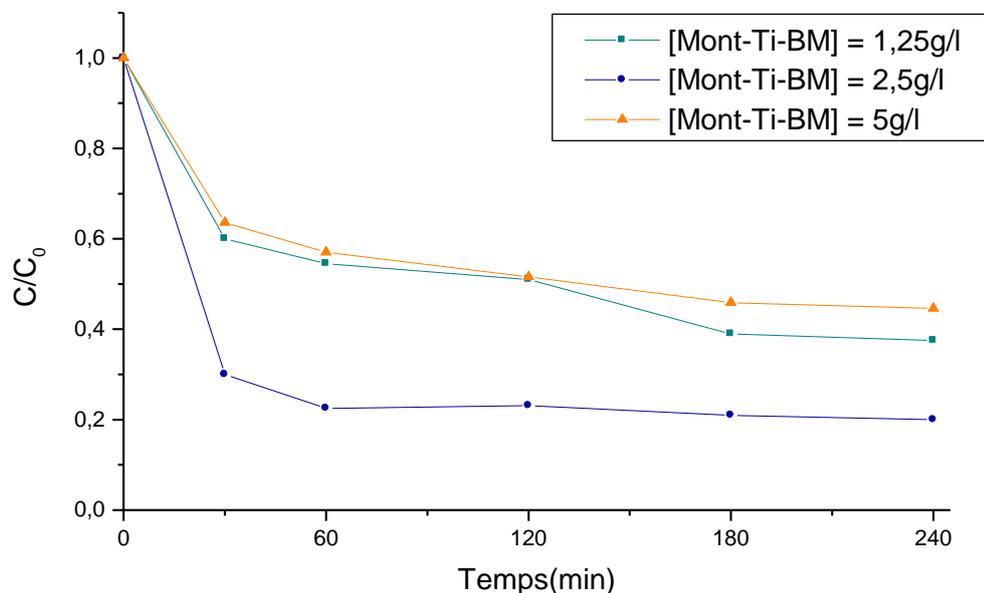


Figure 5.14 : Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations du catalyseur photosensibilisé. pH = 4,63 ; [Polluant] = 0,04mM.

L'intercalation de la bentonite pontée au titane par le bleu de méthylène donne un meilleur résultat avec une concentration en catalyseur de 2,5 g/l. Ce qui explique que la totalité des photons sont complètement absorbés par la plus part des sites actifs du catalyseur photosensibilisé améliorant ainsi la vitesse de transfert des électrons par rapport à la réaction de recombinaison, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation.

Toutefois, une grande concentration en catalyseur photosensibilisé affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation ceci est probablement dû à la formation d'agrégat réduisant ainsi la vitesse d'excitation du colorant lié aux piliers de titane [122].

### 5.7.2. Effet du pH de la solution

Le pH a une influence primordiale sur le taux de photodégradation du polluant (par formation d'espèces actives : groupement OH<sup>•</sup>). En effet, le BM dissout dans l'acide formique (fonction acide carboxylique sensible au pH), se chimisorbé sur la surface en formant une liaison de type ester, liaison dont l'existence a été étayée par des mesures spectroscopiques d'absorption infrarouge et de diffusion Raman. [82]. Elle peut être représentée de quatre façons différentes pour un acide carboxylique (Figure 5.15).

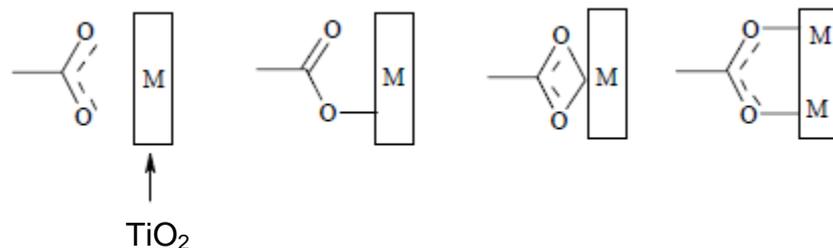


Figure 5.15 : Liaison entre le BM et la surface du semi-conducteur [122].

La figure 5.16 montre l'influence de la variation du pH sur la cinétique de dégradation du LIN.

Les faibles taux de dégradation du LIN obtenus (à pH acide et basique) sont probablement attribués à la désorption du photosensibilisateur (bleu de méthylène) de la surface du catalyseur entraînant aussi la perte de l'efficacité du matériau.

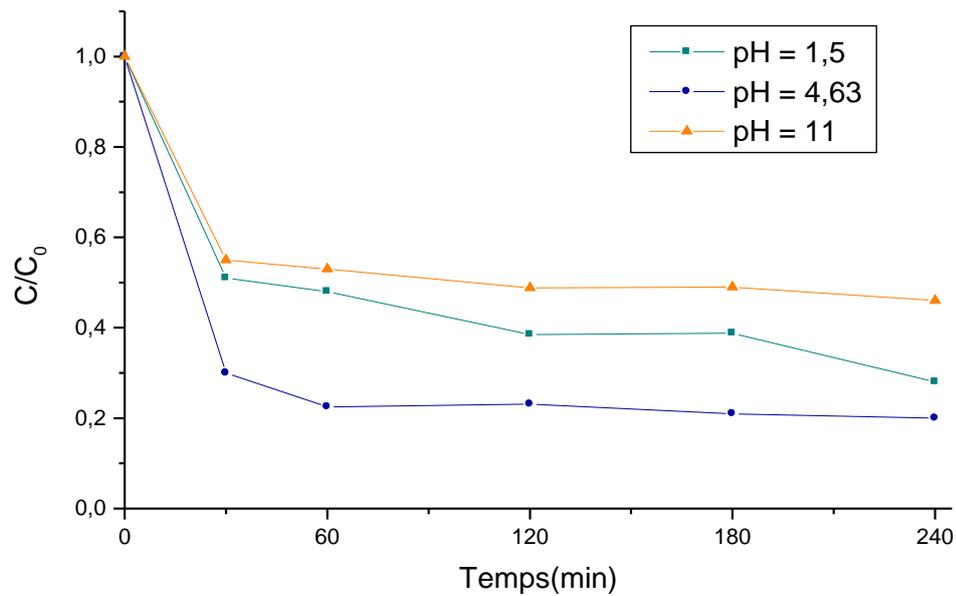


Figure 5.16 : Dégradation du LIN en fonction du temps à différents pH ;

[Mont-Ti-BM] = 2,5 g/l ; [LIN] = 0,04 mM.

#### En milieu acide :

On remarque la cinétique de dégradation est lente cela est dû probablement à l'occupation des sites actifs par les  $\text{Cl}^-$  du bleu de méthylène et ceux de l'acide chlorhydrique, les molécules du polluant entre alors en compétition avec ses ions.

#### En milieu basique :

Les cations du bleu de méthylène  $\text{BM}^+$  occupent les sites actifs des piliers de titane ce qui entraîne une diminution de la vitesse de dégradation.

Lorsque le pH est proche du point isoélectrique le bleu de méthylène est fortement lié aux piliers de Titane ce qui favorise l'injection des électrons dans la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$ , d'où la production des groupements hydroxyles nécessaire à l'oxydation du polluant, d'où l'amélioration de la vitesse de dégradation du LIN.

## Mécanisme réactionnel

La photosensibilisation du semi-conducteur permet d'augmenter la vitesse d'injection des électrons dans la bande de conduction et donc diminue la recombinaison des couples ( $h^+$ ,  $e^-$ ) par activation de la formation des groupements  $HO^\bullet$ . Après la génération des paires ( $h^+$ ,  $e^-$ ) par absorption des photons sur le  $TiO_2$  selon la réaction (1), l'excitation sous irradiation UV des molécules du colorant (bleu de méthylène), conduit à la formation d'un colorant sous deux forme d'état excité : singulet  $^1(BM)^\bullet$  ou/et triplet  $^3(BM)^\bullet$ , selon deux étapes [123] :

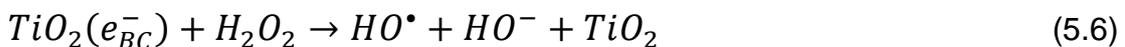
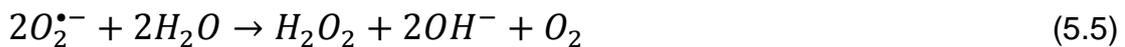
- L'absorption de la lumière par le colorant à l'état fondamentale ( $^1S_0$ ) donnant naissance au colorant à l'état singulet ( $^1S_1$ ).



- Le colorant passe immédiatement à l'état triplet ( $^1S_3$ )



D'autres espèces oxydantes telles que l'oxygène moléculaire ( $O_2$ ) adsorbé à la surface du photocatalyseur peut servir d'accepteur d'électrons ce dernier est transformé en radical superoxyde anionique  $O_2^{\bullet-}$  puis en  $HO^\bullet$  (réaction 5.5 et 5.6) ce qui représente une forme additionnelle des radicaux contribuant à la dégradation de produits organiques.



Le processus d'excitation du bleu de méthylène est donné par la figure 5.17 [124].

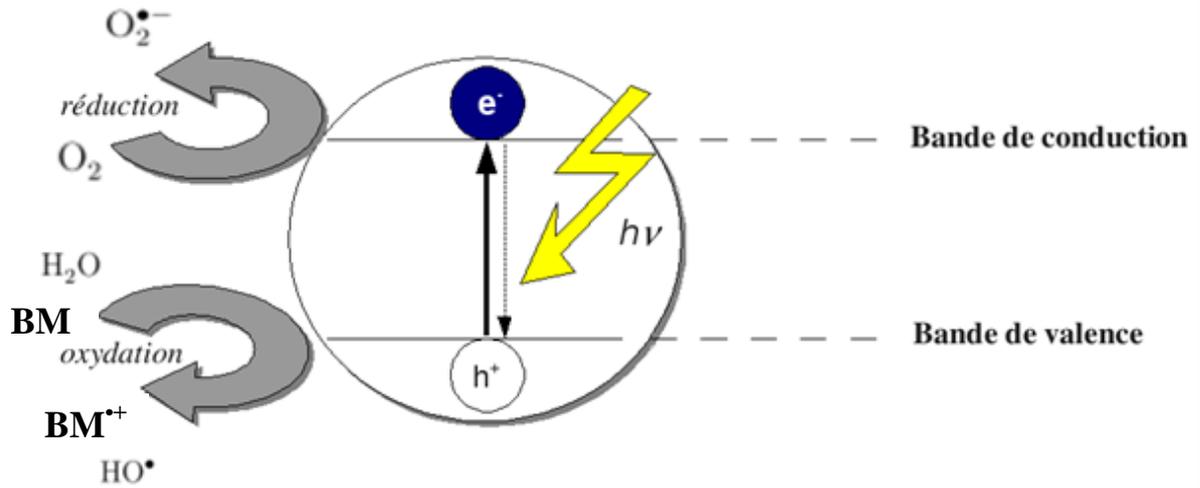


Figure 5.17 : Processus d'excitation du bleu de méthylène.

### 5.7.3. Effet de la concentration initiale du polluant

L'effet de la concentration initiale du LIN sur l'efficacité de photodégradation est illustré par la figure 5.18.

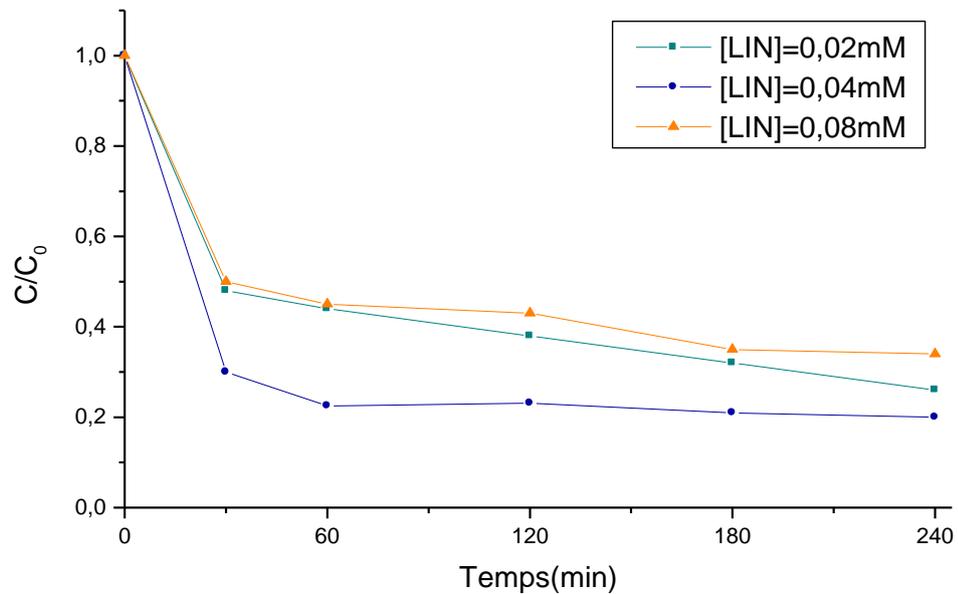


Figure 5.18 : Dégradation du LIN en fonction du temps à différentes concentrations. [Mont-Ti-BM]=2,5g/l ; pH=4,63.

D'après ces résultats, on remarque que le taux de dégradation du LIN croît avec l'augmentation de la concentration initiale du LIN jusqu'à une valeur où le polluant ne se dégrade plus. Ceci signifie que le taux de saturation des sites actifs est atteint et que le catalyseur n'absorbe plus.

L'augmentation de la concentration du LIN dans la solution entraîne l'augmentation du nombre de molécules de LIN pour le même nombre de sites actifs, ce qui explique la diminution du taux de dégradation [102].

## Conclusion

Les résultats obtenus dans cette partie de travail nous ont permis de montrer que :

- Les conditions optimales pour la photodégradation de l'herbicide choisi (linuron est le pH naturel de la solution polluante (pH=4,63), une concentration de 2,5 g/l en catalyseur et 0,04 mM en polluant.
- Le taux de photodégradation du linuron a été efficacement amélioré par photosensibilisation de l'oxyde de titane introduit par pontage entre les feuillets de la montmorillonite, cela est dû à l'excitation photochimique du colorant cationique (BM) conduisant à l'augmentation de la vitesse de transfert des électrons vers la bande de conduction de  $\text{TiO}_2$  dans la Mont-Ti-BM.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est la préparation d'un nouveau photocatalyseur à base d'une bentonite algérienne par photosensibilisation des piliers de  $\text{TiO}_2$  introduit entre les feuillets argileux par un colorant organique, le bleu de méthylène en vue de leur application à la photodégradation d'un herbicide type phénylurée (linuron).

Le pontage de la montmorillonite par le polycation de titane et la photosensibilisation de ces piliers ont été mise en jeu par la caractérisation de ces matériaux par FX, DRX et IR-TF indiquant la modification de la distance  $d_{001}$ , du pourcentage de  $\text{TiO}_2$  et de l'apparition de nouvelles bandes d'absorption.

La dégradation du polluant est effectuée par action des radicaux hydroxyles sur le polluant organique. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé ( $E^\circ = 2,7 \text{ eV}$ ) et de leur non sélectivité vis-à-vis des composés organiques.

Le suivi de la dégradation du linuron a été fait par spectrophotométrie UV-vis. Le taux d'élimination de ce polluant obtenu au bout de trois heures dans le cas de la Mont-Ti-BM est de l'ordre de 80% d'environ.

L'étude des divers paramètres opératoires (pH de la solution, concentration du catalyseur et concentration de polluant) susceptible d'influencer la disparition du linuron par photocatalyse hétérogène a été réalisée.

Au cours de cette étude, nous avons montré que la cinétique de dégradation est largement influencée par les paramètres expérimentaux.

Les conditions optimales pour la dégradation du linuron sont : le pH naturel (4,63), une concentration de 2,5 g/l et 4,01 mM respectivement en catalyseur et en polluant. Ces conditions ont permis d'obtenir un taux de dégradation de 45 et 80% respectivement pour la Mont-Ti et la Mont-Ti-BM.

La comparaison de l'efficacité des catalyseurs préparés (Mont-Ti et Mont-Ti-BM) montre que ce dernier permet d'obtenir une vitesse et un taux de dégradation plus élevé. Ces résultats peuvent être expliqués par :

- La photoexcitation du colorant (photosensibilisateur) qui permet l'augmentation de la vitesse d'injection des électrons dans la bande de conduction des piliers de  $\text{TiO}_2$  et par conséquent augmenter la production des groupements  $\text{HO}^\bullet$  Responsable de la dégradation.

Au regard du POA, la photocatalyse hétérogène étudiée en présence des deux types de catalyseurs présentés, la question de la mise en application peut être posé. En effet, l'application industrielle de ce type de procédé pourrait être envisagée pour la dégradation de produits phytosanitaires.

En perspective, pour améliorer l'efficacité de ce type de photocatalyseur, nous proposons d'intercaler l'argile pontée au titane par un mélange de deux colorants comme photosensibilisateurs afin peut être d'envisager l'application industrielle de ce type d'oxydation avancée (photocatalyse hétérogène) pour la dégradation des polluants organiques.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. Hamadi N. K., Swaminathan S, Chen, "Adsorption of paraquat dichloride from aqueous solution by activated carbon derived from used tires, journal of Hazardous Materials", B112, 133-141 (2004).
2. Carson R. L., "Silent spring, Riversid Press", Cambridge, MA, USA (1962).
3. Cremlyn R. J. W., "Pesticides: Preparation and mode of action", Wiley, New York (1978).
4. Index phytosanitaire, 2007 "Produits à usage agricole autorisés à l'emploi en Algérie", source Ministère de l'Agriculture et Développement rural Algérie.
5. Nennemann, A., Mishaël, Y., Nir, S., Rubin, B., Polubesova, T., Bergaya, F., Van Damme, H., Legaly G., "Clay-based formulations of metolachor with reduced leaching", Applied Clay Scienc, 18, 256-275 (2001)
6. Guivarch, E., Oturan, N., Oturan, M. A., "Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent", Environ. Chem. Lett., 1, 165-168 (2003).
7. Chalal, H., "Pollution de l'eau et procédés d'épuration- Aspects technologiques, Institutionnels et économiques", EDIL Inf-eau Bulletin International de l'Eau et de l'Environnement, 9-15, (1998).
8. El Ezzouzi, M., "Persistance, mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau", Thèse de Doctorat d'Etat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc, (1999).
9. Kaichouch, G., "Etude de l'élimination de l'imazapyr et l'imazquin par adsorption sur matériaux naturels et par dégradation in situ par des procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer", Thèse de Doctorat, Université Mohammed V, Rabat, Maroc, (20 Décembre 2004).
10. Benazzouk, S., "Etude analytique de la phototransformation des pesticides dans l'eau : cas du carbendazim et de l'azoxystrobin", Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene, Alger, (12 Décembre 2007).
11. Pimentel, D., "amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics ". J. Agricultural Environ. Ethics, 8, 17-29 (1995).
12. Splid N.H., Koppen B., "Occurrence of pesticides in Danish shallow ground water", Chemosphere, 37, 1307 (1998).
13. Dubus I.G., Hollis J.M., Brown C.D., "Pesticides in rainfall in Europe. Environmental Pollution", 110, 331-334, (2000).
14. Torstenson L., Cederlund H., Borjesson E. et Stenstrom, J., "Environmental problems with the use of diuron on swedish railways". Pesticide Outlook, 3, 108-111, (2003).
15. Eldelahi M. C., "Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", Thèse de Doctorat, Université de Marne-La-Vallée, (17 Septembre 2004).
16. Atheba G. P., " traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé", Thèse de doctorat, Université de Paul Verlaine, Metz, (Décembre 2009).

17. Daneshvar N., Rabbani M., Modirshahla N., Behnajady M. A., "Photochem. Photobiol. A: Chem". 198, 39–45, (2004).
18. Barka N., "Élimination des colorants de synthèses par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO<sub>2</sub> supporté", Thèse de Doctorat, Université Ibn Zohr, Agadir, Maroc (juillet 2007).
19. Dirany A., "Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement" Thèse de Doctorat, Université Paris est Marne-la-Vallée, (Décembre 2010).
20. Sarria Muñoz V. M., "Coupled advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment", Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne, (2003).
21. Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution", Journal of Physical Chemistry, 17, 613-759 (1988).
22. Rivas F. J., Navarrete V., Beltran F. J., Garcia-Araya J. F., "Applied Catalysis B: Environmental", Volume 48, Issue 4, 8, 249-258 (2004).
23. Huchon R., "Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports («Médias») Application à la conception d'un photoréacteur pilote", Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard Lyon 1 (Décembre 2006).
24. Mazellier P., Rachel A., Mambo V., "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry", Volume 163, Issue 3, 389-393 (2004).
25. Muruganandham M., Swaminathan M., "Dyes and Pigments", Volume 62, Issue 3, 269-275 (2004).
26. Aleboyeh, H., Moussa Y., "Dyes and Pigments", Volume 66, Issue 2, 129-134 (2005).
27. Sauleda R., Brillas E., "Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe<sup>2+</sup> and UVA light". Applied Catalysis B: Environmental, 29, 135-145 (2001).
28. Chen R., Pignatello J.J., Role of quinone intermediates and electro shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds. Environ Sci Technol, 1997, 31, 2399-2406.
29. Fallmann H, Krutzler T, Bauer R, Malato S and Blanco J. Application of the Photo-Fenton method for treating water containing pesticides. Catal Today, 1999, 54, 309-319.
30. Rodriguez M, Timokhin V, Michl F, Contreras S, Gimenez J and Esplugas S. The influence of different irradiation sources on the treatment of nitrobenzene. Catal Today, 2002, 76, 291-300.
31. Macounova K, Klima J, Bernard C and Degrand C. Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. J Electroanal Chem, 1998, 457, 141-147.
32. Gherardini L, Michaud P.A, Panizza M, Comninellis C and Vatisstas N. Electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol for water treatment. J Electrochem Soc, 2001, 148, 78-82.
33. Rajeshwar K and Ibanez J. Environmental Electrochemistry. Fundamentals and applications in pollution abatement, Chap 5. San Diego CA: Academic Press,

1997.

- 34 Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G and De Battisti A. Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. II : Role of active chlorine mediation. *J Electrochem Soc*, 2000, 147, 592-596.
- 35 Polcaro A.M, Palmas S, Renoldi F and Mascia M. On the performance of Ti/SnO<sub>2</sub> and Ti/PbO<sub>2</sub> anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *J Appl Electrochem*, 1999, 29, 147-151.
- 36 Brillas E, Boye B and Marième Dieng M. Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-Chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. *J Electrochem Soc*, 2003, 150, 148-154.
- 37 Brillas E, Banos M.A and Garrido J.A. "Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton". *Electrochimica Acta*, 2003, 48, 1697-1705.
- 38 Brillas E, Calpe J.C and Casado J. Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Wat Res*, 2000, 34, 2253-2262.
- 39 Zepp R.G, Faust B.C and hoihne J. "Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of Iron(II) with hydrgen peroxyde : the photo-Fenton reaction". *Environ Sci Technol*, 1992, 26, 313-319.
- 40 C. Karunakaran, P. Anilkumar, J. "Molecular Catal". *A: Chem.* 265 (2007) 153-158.
- 41 Y. Bessekhoud, D. Robert, J.V. Weber, J. "Photochem. Photobiol". *A: Chem.* 157 (2003) 47-53.
- 42 F. Sunada, A. Heller, *Environ. Sci. Technol.* 32 (1998) 282-286.
- 43 N. Takeda, N. Iwata, T. Torimoto, H. Yoneyama, *J. Catal.* 177 (1998) 240-246.
- 44 Piscopo A., Contribution à l'étude de la photocatalyse hétérogène pour le traitement de l'eau. Thèse de Doctorat, Université de Metz, 2002.
- 45 Lacombe S., Tran-Hi T.H., Guillard C., Hermann J.M., Kellerspitzer V., Keller N., Maurette M.T., Pichat P., Pigot T., Pulgarin C., Rincon A.G, Robert D., "La photocatalyse pour l'élimination des polluants". *L'actualité chimique*, 308-309 (2007) 2-16.
- 46 Yamazaki, S.; Matsunaga, S.; Hori, K. "Water Research", 35, 1022 (2001).
47. Tanaka, K.; Capule, M. F. V.; Hisanaga, T. "Chemical Physics Letters", 187, 73 (1991).
48. Inel, Y., Okte, A. N. "Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry", 96, 175 (1996).
49. Bosc F., "Synthèse et caractérisation de couches minces et de membranes photocatalytiques et mésostrucrutées à base de TiO<sub>2</sub> anatase", Université Montpellier 2, (2004).
50. Parra Cardona, S. P. Coupling of photocatalytic and biological processes as a contribution to the detoxification of water: catalytic and technological aspects. Thèse de Doctorat, Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne (2001).
51. Kaneko, M., Okura, I. "Photocatalysis - Science and Technology", Kodansha and Springer: Tokyo and New York, 2002.
52. Blazkova, A., Csolleova, I.; Brezova, V. "Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry", 113, 251 (1998).
53. Modestov, A. D., Lev, O. "Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry", 112, 261 (1998).
- 54 Chen, D., Li, F., Ray, A. K. "Catalysis Today", 66, 475 (2001).

- 55 Watanabe K., Eds, T., Fujishima, A., "TiO<sub>2</sub> Photocatalysis, fundamentals and applications", Hashimoto, BKC, Inc.: Tokyo, 2001, pp 176.
- 56 Ao, C. H., Lee, S. C., Mak, C. L., Chan, L. Y. "Applied Catalysis B: Environmental", 42, 119 (2003).
- 57 Pichat, P., Disdier, J., Hoang-Van, C., Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C. "Catalysis Today", 63, 363 (2000).
- 58 Laribi, S., J.-M. Fleureau, J.-L. Grossiord and N. Kbir-Ariguib, "Comparative yield stress determination for pure and interstratified smectite clays" Rheol. Acta 44, 262-269 (2005).
- 59 BOURAS. O., "Propriétés adsorbantes d'argile pontée organophiles : synthèse et caractérisation", Thèse de Doctorat, Université de Limoge, France (2003),.
- 60 Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspensions de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique - Ecoulements en conduites axisymétriques. Applications aux activités du Génie Civil," Thèse de Doctorat, Université de Poitiers (2000).
- 61 Jozja, N., "étude de matériaux argileux Albanais. Caractérisation "multi-échelle" d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité." Thèse de Doctorat, Université d'Orléans (2003).
- 62 Eslinger E., Peaver D., "Clay minerals for petroleum geologist and engineers", SEPM Short course Notes N° 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- 63 Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G., "Developments in Clay Science 1", Handbook of Clay Science, Chapter 1, Elsevier (2006).
- 64 Luckham, P. F. and S. Rossi, "Colloidal and rheological properties of bentonite suspensions", Adv. Colloid Interface Sci. 82, p.43-92 (1999).
- 65 McKenzie R.C., "The classification of soil silicates and oxide, in Soil components" vol. 2: Inorganic components, Gieseking J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1 (1975).
- 66 Brindley G.W., "Discussion and recommendations concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates", Clay and Clay Minerals, 14, 27 (1996).
- 67 Pedro G., "Les minéraux argileux, dans Pedologie, 2- Constituants et propriétés du sol", Eds. Duchaufour Ph et Southier B.Masson, Paris, 47 (1995).
- 68 Jasmund K. & Lagaly G., "Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, An Wendung und Einsatz in Industrie und Umwelt", Steinkopff Verlag, Darmstadt (Edit.) (1992).
- 69 Abdelouahab C., Ait Amar H., Obretenov T.Z., and Gaid A., "Physicochemical and structural characteristics of some bentonitic clays for north-western Algeria" analysis, 16, p.292-299 (1988).
- 70 Abdelouahab C., Ait Amar H. et Gaid A., "Intraparticle diffusion of Cd(II) and Zn(II) in bentonite clays", Bull .Soc. Chim. Fr, N°5, p. 803-809 (1987).
- 71 Ioannou A., Dimirkou A., Doula M., "Phosphate sorption by calcium-bentonite as described by commonly used isotherms", Soil. Sci. Plant Anal., vol25, N°13-14, p.2299-2312 (1994).
- 72 Gautier, M., "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes", Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (28 avril 2008).
- 73 Schoonheydt, R.A., In: van Bekkum, H., Flanigen, E.M., Jansen, J.C. (Eds), Introduction to Zeolite Science and Practice, Elsevier, Amsterdam, NL, p. 201 (1991).

- 74 Carrado. K. A, Kostapapas. A, Suib. S. L, Coughlin.R.W, "Physical and chemical stabilities of pillared clays containing transition metal ions". Solid State Ionics Vol. 22, 1, p.117-125 (1986).
- 75 Mitchell I.V., "Pillared Layered Structures. Current Trends and Applications". Elsevier Applied Science, London, UK. (1990).
- 76 Michot L.J., Villieras F., Lambert J.F., Bergaoui L., Grillet Y. and Robert J.L., "Surface Heterogeneity in Micropores of pillared Clays: The Limits of Classical Pore- Filling Mechanisms", J. Phys. Chem. B, V. 102, n° 18, 3466-3476 (1998).
- 77 Sorpone N., Emeline A., "International Journal of Photoenergy", 2002, 4, 91, 131 (2002).
- 78 Saint-Cricq Riviere P., "Matériaux hybrides fonctionnels photoactifs : Stratégie d'élaboration, caractérisation et activité" Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour (2009).
- 79 Borniol M., "Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des dérivés organostanniques du pérylène-3,4-dicarboximide. Application à la conversion photovoltaïque" Thèse de Doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- 80 Foote C.S. "Definition of type I and type II, photosensitized oxydation. Photochem". Photobiolo A : chemistry, 54, 659, (1991).
- 81 Sepone N., Borgarello E., and Gratzel M., " J. Chem. Soc. Chem. Commun", 32 (1984).
- 82 Boucharef M., "Réalisation et Caractérisation Optoélectronique de Cellules Solaires Hybrides à Colorants à base de ZnO" Thèse de Doctorat, Université de Mentouri Constantine (2010).
- 83 Metri N., "Elaboration de molécules p-conjuguées a base de triphénylamine pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilises" Thèse de Doctorat, Université de Cergy-Pontoise (2011)
- 84 Kruger, J. "Interface engineering in solid dye-sensitized solar cells" Lausanne, EPFL (2003).
- 85 Vilaça G., "Nouveaux Organostanniques Photoactifs pour la Photosensibilisation de Dioxyde d'Etain Nanocristallin" Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I (2002)
- 86 O'Regan B., Grätzel M., "Nature", 353, 737 (1991).
- 87 Nazeeruddin M.K., Kay A., Rodicio I., HumphryR., Müller E., Liska P, Vlachopoulos N., Grätzel M., "J. Am.Chem. Soc"., 115, 6382 (1993).
- 88 Benyoucef A., "Développement de Surfaces à base de Titane par PDV pour une Application aux Cellules Solaires" Thèse de Doctorat, Université Abou-Bekr Belkaïd de Tlemcen (2008).
- 89 Luque A., Hegedus S, "Handbook of Photovoltaic Science and Engineering". John Wiley (2003).
- 90 Cherian S., Wamser C. C., "J. Phys. Chem". B, 104, 3624 (2000).
- 91 Fungo F., Otero L. A., Sereno L., Silber J. J., "Durantini, E. N. J. Mater. Chem". 10, 645 (2000).
- 92 Giribabu L., Kumar C. V., Reddy V. G., Reddy P. Y., Rao C. S., Jang S. R., Yum J. H., Nazeeruddin M. K., Gratzel M., "Sol. Energy Mater. Sol. Cells", 91, 1611 (2007).
- 93 Clennan E.L., "Tetrahedron", 47, 1343-1382 (1991).
- 94 Rawling T., Austin C., Buchholz F. Colbran S.B., McDonagh A.M., "Inorg. Chem", 48, 3215 (2009).
- 95 Auffan M., " Nanoparticules d'oxydes métalliques: Relations entre la réactivité de surface et des réponses biologiques", Thèse de Doctorat, Université Paul

- Cézanne Aix-Marseille III (2007).
- 96 Bujdák J., Czímerová A., Iyi N., "Structure of cationic dyes assemblies intercalated in the films of montmorillonite" 2008
  - 97 Czimerová A., Bujdák J., Gáplovský A., "The aggregation of thionine and methylene blue dye in smectite dispersion". *Journal of Colloids and Surfaces A* 89–96 (2004).
  - 98 Wang P., Klein C., Moser J.E., Humphrey-Baker R., Cevey-Ha N.-L., Charvet R., Comte P., Zakeeruddin S. M., Grätzel M., "J. Phys. Chem. B". 108, 17553 (2004).
  - 99 Altobello S., Bignozzi C. A., Caramori S., Larramona G., Quici S., Marzanni G., Lakhmiri L. R., "J. Photochem. Photobiol. A". 166, 91-98 (2004).
  - 100 Wang P., Zakeeruddin S. M., Moser J. E., Nazeeruddin M. K., Sekiguchi T., Grätzel M., "Nature Materials". 2, 402-407 (2003).
  - 101 Martineau D., "Modulation des propriétés de complexes du ruthénium par des ligands polypyridiniques à substituants pyrrole ou pyrrolidine : vers de nouveaux sensibilisateurs pour le photovoltaïque". Thèse de Doctorat, Université Paul Verlaine – Metz (2006).
  - 102 Kohno Y., Kinoshita R., Ikoma S., Yoda K., Shibata M., Matsushima R., Tomita Y., Maeda Y., Kobayashi K., "Stabilisation of naturel anthocyanin by intercalation into montmorillonite". *Applied Clay Science* 42, 519-523 (2009).
  - 103 Benatallah L., "Préparation et caractérisation d'une argile pontée au chrome et au chrome-aluminium application dans une réaction d'oxydation d'alcool en présence de TBHP". Mémoire de Magister, Université de Blida (2008).
  - 104 Lynach J., "Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels". ed TECHNIP, p.67 (2001).
  - 105 Rouessac F., Rouessac A., "Analyse chimique, Méthodes et technique, Instrumentales modernées". Dunod, Paris (1988).
  - 106 Zoughi R., Zertal A., David B., Guittonneau S., "Photocatalytic Degradation of Monolinuron and linuron in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide Under Simulated Solar Irradiation". *Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science*, vol.20, n°, 2007, p.163-172 (2007).
  - 107 Talidi A., " Etude de l'élimination du chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée ". Thèse de Doctorat, Université Mohammed V – Agdal, Rabat, (30 juin 2006).
  - 108 Benazzouk S., "Formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite algérienne modifiées : Application de la méthode des plans d'expériences". Mémoire de Magister, Université de Blida, (2004).
  - 109 Gautier M., "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes". Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, (2008).
  - 110 Labib I., "Etude de la Cinétique de Dégradation Photocatalytique de quelques Colorants Synthétiques". Mémoire de magister, Université de Blida (2006).
  - 111 Salleres S., López Arbeloa F., Martínez V., Arbeloa T., López Arbeloa I., "Adsorption of fluorescent R6G dye into organophilic C12TMA laponite films" *Journal of Colloid and Interface Science* 321 212–219 (2008).
  - 112 Du Chufour P., "Précis de pédologie". Eed. Mosson et Cie, Paris (1974).
  - 113 Mohallebi F., Thèse de Magister, Alger, (1983).
  - 114 Tanaka F., Hoffer B., Wien R., "Photolysis of 3-(3-4-dichlorophenyl)-1,1-dimethylurea (diuron) in dilute aqueous solution". *Toxicol. Environ. Chem.*, 11,

- 261-269 (1986).
- 115 Tanaka F., Hoffer B., Wien R., "Photolysis of 3-(3-4-dichlorophenyl)-1-methoxy-1-methylurea (linuron) in dilutes aqueous solution". *Toxicol. Environ. Chem*, 11, 271-280 (1986).
  - 116 Akyol A., Yatmaz H. C., Bayramoglu M., "Photocatalytic decolorization of Ramazol Red RR in aqueous ZnO suspensions". *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 54, 19-24 (2004).
  - 117 Chakrabarti S., Dutta B. K., "Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconducteur catalyst". *Journal of Hazardous Materials B*, V. 112, 269-278 (2004).
  - 118 Boumahdi N., "Etude de l'Influence de l'AJout du Tungstène dans une Montmorillonite Pontée par TiO<sub>2</sub> sur l'Elimination Photocatalytique du Pentachlorophenol dans l'Eau". Mémoire de Magister, Université de Blida (2008).
  - 119 Evgenidou E., Fytianos K., Poulios I.. "Photocatalytic oxidation of dimethoate in aqueous solutions". *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* (175) 29–38 (2005).
  - 120 Zoughi R., Zertal A., David B., Guittonneau S., "Photocatalytic Degradation of Monolinuron and linuron in an Aqueous Suspension of Titanium Dioxide Under Simulated Solar Irradiation". *Revue des sciences de l'eau. Journal of Water Science*, vol.20, n°, 2007, p.163-172 (2007).
  - 121 Kesraoui-Abdessalem A., "Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée". Thèse de Doctorat, Université de Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
  - 123 Dietrick McGinnis B., Dean Adams V., Middlebrooks J., "Evaluation of Methylene Blue and Riboflavin for the Photosensitized Degradation of Ethylene Glycol" vol. 25, n° 8, p. 953-959 (1999).