

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

**THESE DE DOCTORAT**

Spécialité: Génie des Procédés

**ETUDE DE L'OXYDATION DES ALKYLAROMATIQUES  
SUR DES ARGILES MONTMORILLONITIQUES PONTEES  
PAR LE TiO<sub>2</sub>-PHOTOIRRADIE**

Par

**Houria REZALA**

Devant le jury composé de:

Mr Rachid ISSAADI	Professeur,	USD. de Blida	Président
Mme Naima BOUCHENAFI - SAIB	Maître de conférences,	USD. de Blida	Examinatrice
Mme Naima BELHANECHÉ-BENSEMRA	Professeur,	ENP-Alger	Examinatrice
Mr Toudert AHMED-ZAID	Professeur,	ENP -Alger	Examineur
Mr Hussein KHALAF	Professeur,	USD. de Blida	Rapporteur

**Blida, Mai 2009**

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué dans trois laboratoires différents, la partie de la préparation des catalyseurs a été réalisée dans le laboratoire de génie chimique de l'université de Blida en Algérie, la partie de la caractérisation des échantillons a été réalisée dans le laboratoire de catalyse de l'université Castilla-La Mancha en Espagne et la photocatalyse a été effectuée dans le laboratoire de photocatalyse et photoelectrocatalyse de l'université de Ferrara en Italie.

Je souhaite exprimer ma plus sincère reconnaissance et toute ma sympathie à mon promoteur le Professeur H. Khalaf, de l'université de Blida, qui a dirigé mes recherches. Il a su me guider habilement dans un sujet riche tout en m'accordant sa confiance. Ses compétences et son enthousiasme scientifiques ont été des sources permanentes de soutien et de motivation. .

Mes remerciements s'adressent au Professeur JL. Valverde Directeur de l'Université Castilla-La Mancha, qui m'a invité à caractériser mes échantillons au sein de son laboratoire de recherche. Ses idées et ses conseils ont été d'une grande valeur pour l'aboutissement de ce travail.

Durant ce travail, j'ai bénéficié d'une bourse du programme national exceptionnel à l'université de Ferrara. Je remercie particulièrement mon co-promoteur, le Professeur A.Maldotti, qui a suivi une grande partie du travail, sa disponibilité et son soutien pendant les moments les plus difficiles m'ont été très précieux. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse et son dynamisme époustouflant m'ont beaucoup marqué.

Je remercie également A. Molinari chercheuse à l'université de Ferrara pour sa grande compétence, sa disponibilité et sa gentillesse qui m'ont entre autre permis de mener à bien dans les meilleures conditions de nombreuses expériences sur la photocatalyse.

Je voudrais remercier sincèrement, le professeur R. Issaadi pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de ce travail, le professeur T. Ahmed-Zaid, madame N.

Bouchenafa-Saib et madame N. Belhaneche-Bensemra pour avoir accepté la tâche fastidieuse d'examineurs et pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail.

Je dédie enfin ce travail à toute ma famille qui m'a soutenue et encouragée ainsi qu'à tous mes amis et tous ceux qui m'ont aidée de près et de loin à la réalisation de ce travail.

## ABSTRACT

Ti-pillared montmorillonite clays have been investigated as photocatalysts for the selective oxygenation of the following liquid alkylaromatics: toluene, orthoxylene, paraxylene and ethyl benzene. The photocatalytic processes occur using O<sub>2</sub> as oxidizing species, upon near UV light, in mild pressure and temperature conditions and with good stability of the catalytic materials.

Accumulation of valuable carbonylic derivatives is possible since their over-oxidation to carbon dioxide is negligible. In particular, proper reaction conditions are found for obtaining carbonylic compounds with about 90% selectivity, which is significantly higher than that obtained when the same experiments are carried out with commercial TiO<sub>2</sub> Degussa-P25.

Detailed results on the chemical-physical characterization of these materials by XRD, BET, ICP-AES, TPDA and diffuse reflectance UV-visible spectroscopy are also presented. In this regards, particular attention is devoted to the effects of surface interaction with substrates and reaction intermediates on efficiency and selectivity of the photocatalytic processes. In particular, the hydrophobic nature of the Ti-pillared montmorillonite clays as well as adsorption phenomena are beneficial for alkylaromatics to reach the photoactive sites.

The results obtained in mixed alkylaromatics/cyclohexane reaction media show that the Ti-pillared montmorillonite clays are also able to discriminate among the substrates in favour of the aromatic compounds.

**Key words:** photocatalysis, oxidative catalysis, TiO<sub>2</sub>-pillared clays, alkylaromatics oxidation.

## RESUME

Les argiles montmorillonitiques pontées par le titane ont été étudiées comme des photocatalyseurs pour l'oxygénation sélective des alkylaromatiques liquides suivants : toluène, orthoxylène, paraxylène et éthylbenzène. Le processus photocatalytique se produit en utilisant l'oxygène moléculaire comme espèce oxydante, proche de la lumière UV, sous des conditions douces de température et de pression et avec une bonne stabilité vis à vis de la température des matériaux catalytiques.

L'accumulation des dérivés carbonylés précieux est possible du fait que leur suroxydation au dioxyde de carbone est négligeable. En particulier, les bonnes conditions des réactions sont atteintes pour l'obtention des composés carbonylés avec une sélectivité d'environ 90%, qui est significativement supérieure à celle obtenue lorsque les mêmes expériences ont été réalisées avec TiO<sub>2</sub> Degussa-P25.

Les résultats détaillés de la caractérisation physico-chimique de ces matériaux par DRX, BET, SEA- PCI, TDPA et spectroscopie UV visible en réflexion diffuse ont été également présentés. A cet égard, une attention particulière est consacrée aux effets d'interaction de surface avec les substrats et les intermédiaires des réactions sur l'efficacité et la sélectivité du processus photocatalytique. En particulier, la nature hydrophobique des argiles montmorillonitiques pontées par le titane ainsi que le phénomène d'adsorption sont bénéfiques pour les alkylaromatiques pour atteindre les sites photoactifs.

Les résultats obtenus pour les réactions de mélanges alkylaromatiques/cyclohexane montrent que les argiles montmorillonitiques pontées par le titane sont également capables de distinguer entre les substrats en favorisant les composés aromatiques.

**Mots clés :** photocatalyse, catalyse oxydative, argiles pontées par le titane, oxydation des alkylaromatiques.

## ملخص

درست غضار المونتموريونيت المعمّدة بالتيتان كمحفّزات ضوئية للأكسدة الانتقائية للمركبات العطرية الألكيلية التالية: التولوين، باراكزيلان، أورتوكزيلان وإيثيل بنزين. تمت عملية الحفز الضوئي باستعمال الأكسجين الجزيئي كمؤكسد، بالقرب من الأشعة فوق بنفسجية، في شروط مكيفة من درجة الحرارة و الضغط مع استقرار جيد للمواد المحفزة.

تراكم المشتقات الكربونية الثمينة كان محققاً لأن أكسدتها إلى ثاني أكسيد الكربون كانت مهمة. الشروط المكيفة لتفاعلات الأكسدة على وجه الخصوص أعطت انتقائية بحوالي 90% للمركبات الكربونية وهي أكثر ارتفاعاً من تلك المحصل عليها عندما أجريت نفس التجارب على أكسيد التيتان النقي ذي العلاقة التجارية.

قدمت النتائج التفصيلية لاختبار الفيزيوكيميائي لهذه المحفّزات بالموجات الدقيقة بأشعة (X)، السطح النوعي، مقياس الطيف للانبعاث الذري للبلازما، درجة الحرارة المبرمجة لانتزاز الأمونياك و تحاليل نشر الأطياف فوق بنفسجية. بهذا الصدد، كرس اهتمام خاص لتأثيرات سطح المحفز مع المركبات وما ينجم عنها لتفاعلات الأكسدة على الكفاءة والانتقائية لعملية الحفز الضوئي. على وجه الخصوص، طبيعة كراهية الماء لغضار المونتموريونيت المعمّدة بالتيتان و ظاهرة الإمتزاز تسمح للمركبات العطرية الألكيلية بالوصول إلى المواقع الفعالة ضوئياً. بينت نتائج التفاعلات لمخاليط المركب العطري الألكيلي والسايكلوهكسان أن غضار المونتموريونيت المعمّدة بالتيتان قادر على التمييز بين المركبات مفضلاً المركبات العطرية.

الكلمات الرئيسية: الحفز الضوئي، الحفز المؤكسد، الغضار المعمّدة بالتيتان، أكسدة المركبات العطرية الألكيلية

## TABLE DES MATIERES

### RESUME

### TABLE DES MATIERES

### LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>13</b>
<b>1. OXYDATION DES HYDROCARBURES.....</b>	<b>17</b>
1.1. Généralités sur les hydrocarbures.....	17
1.2. Principales sources d'hydrocarbures.....	17
1.3. Oxydation des hydrocarbures.....	18
1.3.1. Introduction.....	18
1.3.2. Procédés d'oxydation.....	18
1.4. Alkylbenzenes .....	20
1.4.1. Identification, origine et fabrication.....	20
1.4.2. Propriétés physiques.....	20
1.4.3. L'intérêt synthétique des oxygénâtes.....	21
<b>2. LA PHOTOCATALYSE.....</b>	<b>23</b>
2.1. Introduction.....	23
2.2. Principe de la photocatalyse.....	24
2.3. Mécanisme réactionnel d'oxydation photocatalytique des hydrocarbures .....	25
2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	27
2.4.1. Photolyse directe.....	27
2.4.2. Influence de l'oxygène.....	28
2.4.3. Influence de la concentration en catalyseur.....	28
2.4.4. Influence d'ions en solution.....	29
2.4.5. Influence de la température.....	29
2.4.6. Influence de la cristallinité du catalyseur.....	30
2.4.7. Effets relatifs à la surface.....	30
2.4.8. Influence du pH.....	31
2.5. La source lumineuse.....	31
2.6. Les réacteurs photochimiques.....	32
2.6.1. Réacteurs de laboratoire.....	32
2.6.2. Réacteurs semi industriels.....	37
2.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	37
2.8. Applications de la photocatalyse.....	38
2.9. Les semi-conducteurs.....	38

2.9.1. Dioxyde de titane et son activité photocatalytique.....	40
<b>3. ARGILES ET ARGILES PONTEES.....</b>	<b>43</b>
3.1. Argiles.....	43
3.1.1. Généralités sur les argiles.....	43
3.1.2. Classification des argiles.....	43
3.1.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire.....	44
3.1.4. Capacité d'échange cationique des argiles.....	45
3.2. Argiles montmorillonites.....	45
3.2.1. Généralités sur la bentonite.....	45
3.2.2. Structure de la montmorillonite.....	46
3.2.3. Gisements de bentonite en Algérie.....	49
3.3. Argiles pontées.....	51
3.3.1. Généralités sur les argiles pontées.....	51
3.3.2. Argiles pontées par le titane.....	53
<b>4. MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>56</b>
4.1. Introduction.....	56
4.2. Préparation des photocatalyseurs à base de la bentonite.....	56
4.2.1. Echantillonnage.....	56
4.2.2. Purification de la bentonite.....	57
4.2.3. Pontage de la montmorillonite par le titane.....	59
4.3. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs.....	62
4.3.1. Fluorescence X.....	62
4.3.2. Diffraction des rayons X (D.R.X).....	63
4.3.3. Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse .....	64
4.3.4. Mesures texturales (Méthode de B.E.T).....	64
4.3.5. Spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif.....	65
(SEA- PCI)	
4.3.6. Mesure d'acidité totale.....	67
4.4. Méthode d'analyse (Chromatographie en phase gazeuse).....	67
4.5. Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	69
4.5.1. Description du photoréacteur.....	69
4.5.2. Détermination de dioxyde de carbone.....	70
4.5.3. Tests d'oxydation photocatalytique sélective des alkylbenzènes.....	71
<b>5.RESULTATS DES CARACTERISATIONS DES MATERIAUX.....</b>	<b>76</b>
5.1. Introduction.....	76
5.2. Analyse par diffraction des rayons X (D.R.X).....	76
5.3. Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse .....	78
5.4. Mesures texturales (B.E.T).....	79
5.5. Plasma à couplage inductif - spectromètre d'émission atomique (SEA-PCI).....	81
5.6. Etude de l'acidité de surface.....	81
<b>6. RESULTATS DES TESTS D'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUES</b>	
<b>SELECTIVE DES ALKYLAROMATIQUES LIQUIDES.....</b>	<b>85</b>
6.1. Introduction.....	85
6.2. Activité photocatalytique et son optimisation.....	86
6.3. Photolyse directe.....	89
6.4. Photooxydation des alkylbenzènes en présence de différents catalyseurs.....	90



6.4.1. Les rendements des produits partiellement oxygénés.....	94
6.5. Tests d'adsorption des produits primaires.....	96
6.6. Efficacité et sélectivité.....	98
6.7. L'oxydation compétitive des alkylaromatiques et cyclohexane.....	105
6.8 Usage des films de photocatalyseurs.....	108
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>110</b>
<b>APPENDICES</b>	
A Détermination de la surface spécifique selon la théorie de Brunauer, Emmett et.....	115
Teller	
B Détermination de distribution de tailles de micropores (méthode de Horvath -	
Kawazoe).....	117
C Détermination de distribution de tailles de mésopores (méthode de Barrer – Joyner –	
Halenda).....	119
D Isotherme d'adsorption.....	122
E Désorption et hysteresis.....	124
F Présentation des produits et appareils .....	125
<b>REFERENCES.....</b>	<b>127</b>

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Principe de la photocatalyse	25
Figure 2.2	Comparaison du spectre d'absorption du TiO <sub>2</sub> et du spectre d'émission solaire	32
Figure 2.3	Photoreacteur à immersion : (A) lampe UV, (B) isolation thermique, (C) milieu réactionnel, (D) eau de refroidissement	33
Figure 2.4	Photoreacteur annulaire : (a) photoreacteur annulaire à débit constant : (A) arriver des réactants, (B) sortie des produits, (C) liquide de refroidissement, (D) lampe. (b) photoreacteur annulaire (A) entrée de l'eau de refroidissement, (B) sortie de l'eau de refroidissement, (C) lampe. (c) photoreacteur annulaire à lit fluidisé : (A) arrivé des réactant tangent à la lampe, (B) sortie de l'eau de refroidissement, (C) lampe	34
Figure 2.5	Photoreacteur multilampe. (A) réacteur tubulaire, (B) lampes, (C) réflecteurs paraboliques	35
Figure 2.6	Photoreacteur elliptique : (a) vue du dessus, (b) vue en perspective, (A) réacteur cylindrique, (B) lampe, (C) réflecteurs elliptiques, (D) propagation des photons	35
Figure 2.7	Photoreacteur à film de catalyseur. (a) photoreacteur à Irradiation extérieure (positive), (b) photoreacteur à irradiation intérieure (négative), (c) photoreacteur à film mince	36
Figure 2.8	Photoreacteur á plaques. a) vue de face, (b) vue de côté, (1) entrée de la solution, (2) sortie de la solution, (3) irradiation lumineuse	36
Figure 2.9.	Schéma montrant la structure électronique des différents semi-conducteurs	39
Figure 2.10	Schéma montrant les trois variétés cristallines courantes de TiO <sub>2</sub> : a) rutile, b) anatase et c) brookite	41
Figure 3.1	Structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim	48

Figure 3.2	Mode d'association des feuillets de montmorillonite en suspension : a) agrégation face à face, b) association bord/face et c) association bord/bord	49
Figure 3.3	Modèle schématique de processus d'intercalation et formation des argiles à piliers	52
Figure 4.1	Gisement de bentonite miocène de Hammam Boughrara (Roussel)	57
Figure 4.2	Organigramme montrant le schéma descriptif de la purification de la bentonite	59
Figure 4.3	Organigramme montrant le schéma descriptif de la préparation du photocatalyseur Ti- PILC	60
Figure 4.4	photos montrant l'installation photocatalytique et le photoréacteur utilisés	70
Figure 5.1	Spectres D.R.X des échantillons étudiés	78
Figure 5.2.	Spectres UV visible en réflexion diffuse des échantillons étudiés	78
Figure 5.3.	Isothermes d'adsorption - désorption d'azote de: (a) montmorillonite-Na, (b) Ti-PILC (i) et (c) Ti-PILC (ii).	79
Figure 5.4.	Distribution de la taille des pores de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii)	81
Figure 5.5.	Profil TDPA de Ti-PILC (ii).	83
Figure 6.1.	Evolution de la concentration de benzaldéhyde en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation, $\lambda > 290$ nm et $V_{\text{toluène}} = 3$ mL.	86
Figure 6.2.	Evolution de la concentration de paratolualdéhyde en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation, $\lambda > 290$ nm et $V_{\text{paraxylène}} = 3$ mL.	87
Figure 6.3.	Evolution de la concentration d'orthotolualdéhyde en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation, $\lambda > 290$ nm et $V_{\text{orthoxyène}} = 3$ mL.	87
Figure 6.4.	Evolution de la concentration d'acétophénone en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation, $\lambda > 290$ nm et $V_{\text{ethylbenzène}} = 3$ mL.	88
Figure 6.5.	Schéma de la photooxydation des alkylaromatiques en présence de Ti-PILC	95

- Figure 6.6. Adsorption de benzaldehyde dans le toluène de (a): Ti-PILC (i) (8 g/L), 97  
(b): Ti-PILC (ii) (8 g/L) et (c): TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 (8 g/L). Introduire:  
adsorption de benzaldehyde dans le toluène par mètre carré de surface  
de photocatalyseur.
- Figure 6.7. Evolution des des selectivités produits formés en fonction du temps 98  
d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L, V<sub>toluène</sub> = 3 mL et  
 $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.8. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 99  
d'irradiation : concentration de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 = 1g/L, V<sub>toluène</sub> = 3 mL  
et  $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.9. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 99  
d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L, V<sub>paraxylène</sub> = 3 mL et  
 $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.10. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 100  
d'irradiation : concentration de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 = 5g/L, V<sub>paraxylène</sub> = 3 mL  
et  $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.11. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 100  
d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L, V<sub>orthoxyène</sub> = 3 mL et  
 $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.12. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 101  
d'irradiation : concentration de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 = 5g/L,  
V<sub>orthoxyène</sub> = 3 mL et  $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.13. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 101  
d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L, V<sub>ethylbenzène</sub> = 3 mL  
et  $\lambda > 290$  nm.
- Figure 6.14. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps 102  
d'irradiation : concentration de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 = 5g/L, V<sub>ethylbenzène</sub> = 3 mL  
et  $\lambda > 29$  nm.
- Figure 6.15. Evolution de la quantité de benzaldehyde en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  en fonction 103  
du temps d'irradiation de : ■: Ti-PILC (i), ▲: TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 et  
○: Ti-PILC (i) après recyclage.
- Figure 6.16. Evolution de la quantité de paratolualdehyde en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  103  
en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.
- Figure 6.17. Evolution de la quantité d'orthotolualdehyde en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  104

	en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.	
Figure 6.18.	Evolution de la quantité d'acétophenone en $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$ en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.	104
Figure 6.19.	Evolution de la concentration du benzaldéhyde en fonction du film de Ti-PILC (i) : $t = 30$ minutes d'irradiation, $\lambda > 290 \text{ nm}$ et $V_{\text{toluène}} = 4 \text{ mL}$ .	108
Figure 6.20.	Evolution de la concentration du benzaldéhyde en fonction du film de $\text{TiO}_2$ Degussa-P25: $t = 30$ minutes d'irradiation, $\lambda > 290 \text{ nm}$ et $V_{\text{toluène}} = 4 \text{ mL}$ .	108
Tableau 1.1	Conditions opératoires des procédés pétrochimiques	19
Tableau 1.2	Propriétés physiques des alkylaromatiques	21
Tableau 2.1	Description de quelques $\text{TiO}_2$ commerciaux	42
Tableau 3.1	Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces	44
Tableau 3.2	Capacité d'échange cationique de quelques argiles	45
Tableau 3.3	Principaux gisements de bentonite de la région de l'ouest d'Algérie	50
Tableau 3.4	Principaux gisements de bentonite de la région est d'Algérie	51
Tableau 5.1	Analyse chimique de montmorillonite-Na (% en poids)	76
Tableau 5.2	Mesures texturales des différents échantillons utilisés	80
Tableau 5.3	Valeurs d'acidité des échantillons étudiés	82
Tableau 5.4	Résultats récapitulatifs de caractérisation des différents échantillons étudiés	84
Tableau 6.1	Quantités optimales des différents photocatalyseurs	89
Tableau 6.2.	Oxydation photocatalytique des alkylaromatiques par les différents matériaux utilisés <sup>a</sup> .	91
Tableau 6.3.	Propriétés photocatalytique <sup>a</sup> des différents matériaux utilisés dans des mélanges de solvants.	106
Tableau 6.4	Concentration du benzaldéhyde après 30 minutes d'irradiation ( $\lambda > 290 \text{ nm}$ ) du toluène liquide.	109

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Å	: Angstrom
$b_v$	: Bande de valence
$b_c$	: Bande de conduction
BET	: Brunauer, Emmett et Teller
BJH	: Barrer-Joyner-Halenda
B.D.D.T	: Brunauer, Deming, Deming et Teller
O.P.C	: Oxydation partielle catalytique
CPG	: La chromatographie en phase gazeuse
CO <sub>2</sub>	: Dioxyde de carbone
CEC	: La capacité d'échange cationique
$d_{001}$	: Distance basale
DRX	: Diffraction aux rayons X
eV	: Electron volt
E	: Potentiel
HK	: Horvath-Kawazoe
IUPAC	: Chimie pure et appliquée
SEA-PCI	: Spectromètre d'émission atomique de plasma á couplage inductif
M	: Masse d'échantillon.
MA	: Age Miocène
Montmorillonite-Na	: Montmorillonite sodique
$p/p_0$	: Pression relative
$pH_{PZC}$	: Point de Zéro Charge
PPm	: Concentration de titane dans l'échantillon
r	: Le nombre de moles réagissant par unité de temps.
$r_a$	: Le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps.

Ti-PILCs	: Argiles pontées par le titane
UV	: Ultra violet
UVC	: Ultraviolet de longueur d'onde inférieure à 280 nm
V	: Volt
$V_{\text{solution}}$	: Volume de solution
$\Phi$	: Le rendement quantique
$\lambda$	: Longueur d'onde du rayonnement
$\theta$	: Angle de diffraction

## INTRODUCTION

Les hydrocarbures jouent un rôle considérable en chimie organique industrielle qui représente la moitié de l'activité industrielle mondiale. Ils sont à l'origine de la fabrication des caoutchoucs synthétiques, des fibres textiles artificielles, des matières plastiques, des solvants et naturellement de tous les combustibles gazeux et liquides usuels.

Actuellement, la recherche a pour objectif la transformation des hydrocarbures en vue de l'obtention de leurs dérivés oxygénés correspondants pour la grande importance de ces produits qui sont des intermédiaires de haute valeur pour la synthèse organique, et cela implique des réactions d'oxydation.

L'oxydation catalytique représente un processus fondamental pour la production des hydrocarbures fonctionnalisés et des produits chimiques finaux [1-3]. Malheureusement, de nombreuses oxydations catalytiques présentent plusieurs inconvénients tels que la faible sélectivité, rendement assez faible, faible stabilité de catalyseurs et l'emploi de grandes quantités de matériaux polluants.

Pour ces raisons, il existe une forte demande dans le but de développer des catalyseurs hétérogènes et / ou des supports de catalyseurs peu coûteux et non toxiques conduisant à une oxydation sélective des réactifs. Dans ce contexte, l'oxygénation des liaisons C-H des hydrocarbures par l'oxygène moléculaire sous des conditions douces (température ambiante et pression atmosphérique) est toujours en croissance d'intérêt [4].

Parmi les catalyseurs d'oxydation les plus répandus à exigences citées ci-dessus, les semi-conducteurs photoexcités tels que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) qui ont attiré l'attention de nombreux groupes de chercheurs à travers le monde au cours des deux dernières décennies [5-7].



La photooxydation des hydrocarbures comporte l'irradiation des particules de  $\text{TiO}_2$  par les radiations de proche UV qui favorisent la photoexcitation des électrons, créant un site d'oxydation (un trou  $h^+$ ) dans la bande de valence et un site de réduction (un électron  $e^-$ ) dans la bande de conduction. Ces électrons et trous migrent à la surface des particules de  $\text{TiO}_2$  et participent aux réactions d'oxydoréduction avec les hydrocarbures adsorbés. Les radicaux fortement actifs d'hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ) qui sont produits à partir de ces réactions d'oxydoréduction, sont responsables de l'oxydation des hydrocarbures.

Cependant, grâce à la grande oxydation de ses trous photogénérés, l'oxyde  $\text{TiO}_2$  est capable de poursuivre la photooxydation de produit désiré à la minéralisation complète. Ce processus de suroxydation contribue au développement de nombreuses études portant sur l'assainissement de l'environnement mais reste néanmoins un problème majeur si le  $\text{TiO}_2$  photoexcité doit être employé dans les applications synthétiques.

En oxydation catalytique, la modification des catalyseurs (comme l'addition des additifs et la formation des oxydes mixtes) est généralement effectuée afin d'améliorer la sélectivité. En photocatalyse par  $\text{TiO}_2$ , ces essais n'ont pas été réussis, car les impuretés et les défauts produits par ces modifications diminuent son activité en augmentant la vitesse de recombinaison des charges photoproduites [8, 9]. Pour améliorer l'efficacité des photocatalyseurs semi-conducteurs par leur modification structurale, un contrôle de la structure locale des espèces actives est nécessaire [10, 11].

Dans ce contexte, nous explorons pour la photooxydation des hydrocarbures, la possibilité d'utiliser le  $\text{TiO}_2$  sous forme de piliers de nanoparticules intercalés dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite. Du fait de la structure d'argile, le  $\text{TiO}_2$  ainsi élaboré sera en bon contact avec les hydrocarbures de la phase liquide. En outre, il pourra être convenablement irradié puisque la montmorillonite n'absorbe pas dans le domaine spectral UV, surtout si l'on emploie des couches suffisamment minces de ce solide afin de limiter la diffraction des radiations.

Les couches silicatées du groupe smectite telle que la montmorillonite sont naturellement les matériaux couramment utilisés dans la préparation des argiles pontées, en raison de l'abondance de leurs gisements naturels, leur prix de revient, la simplicité de

leur préparation et de leur utilisation, leurs faibles densités de charge et de leurs capacités de gonflement, leurs propriétés hydrophobiques.

Les argiles pontées sont des matériaux à réseau bidimensionnel dans lesquels les charges des cations compensateurs d'argile sont échangeables par des cations métalliques inorganiques. Après calcination de ces derniers, il y'a formation des piliers d'oxydes métalliques dans les espaces intercouches. Il est bien connu que les argiles pontées par le titane (Ti-PILCs) se caractérisent par une grande surface spécifique et de volumes de pores importants [12-15], lesquels sont bénéfiques pour les composés organiques d'interagir avec les sites actifs à la surface. Elles sont capables d'oxyder photocatalytiquement divers substrats organiques [12-14,16-22]. Jusqu' à présent, il n'y' a qu'un seul rapport sur l'utilisation de ces matériaux dans la photocatalyse sélective [15]. Dans ce travail, la photooxydation du benzène et du cyclohexane a été rapportée en utilisant différentes couches silicatées des argiles (mica, montmorillonite, saponite). La distribution des produits entre les dérivés oxygénés a été trouvée dépendante du type d'argile. En particulier, la nature hydrophobique des argiles pontées a un effet positif sur l'efficacité et la sélectivité du  $\text{TiO}_2$  photoexcité.

Les montmorillonites pontées par le titane employées dans le présent travail sont basées sur l'usage de la bentonite provenant du gisement de Roussel (Maghnia à l'ouest d'Algérie). Les propriétés photocatalytiques de ces matériaux ont été étudiées dans l'oxydation des alkylaromatiques liquides tels que le toluène, le paraxylène, l'orthoxylène et l'éthylbenzène choisis comme des modèles des produits de base. Il est indiqué que la recherche de nouvelles voies de réaction pour l'oxydation de ces composés est d'un grand intérêt dans la production des produits chimiques fins depuis que les principales voies employées continuent à présenter de nombreux inconvénients en terme de coût et d'impact sur l'environnement.

Nous avons en premier lieu, présenté une étude bibliographique traitant les points suivants : oxydation des hydrocarbures, la photocatalyse et enfin une partie sur les argiles et argiles pontées.

Dans la deuxième partie, sont présentées les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, purification de la bentonite, préparation des photocatalyseurs à base de la

montmorillonite pontée par les polycations de titane, les méthodes de caractérisation des photocatalyseurs, la quantification des produits de réactions d'oxydation photocatalytiques par la technique chromatographique C.P.G.

La troisième grande partie est consacrée à la présentation et discussions des différents résultats obtenus concernant :

- La caractérisation de la montmorillonite sodique et des catalyseurs par diffraction des rayons X (D.R.X), détermination des surfaces spécifiques (B.E.T), fluorescence X, émission atomique de plasma à couplage inductif (SEA-PCI), acidité de surface (TDPA) et spectroscopie UV visible en réflexion diffuse.
- Mise en œuvre des tests photocatalytiques dans l'oxydation des alkylaromatiques liquides avec étude d'effet de la concentration du catalyseur et d'effet photochimique.
- Les propriétés photocatalytiques des montmorillonites pontées par le titane sont comparées à celles du produit commercial TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 largement utilisé en photocatalyse. Différents facteurs influençant l'efficacité et la sélectivité du processus photocatalytique telles que la morphologie des matériaux et surtout la surface d'interaction des substrats et des photoproduits primaires ont été considérés . Cette dernière a été examinée par les mesures d'adsorption.
- Influence du temps d'irradiation avec recyclage du catalyseur le plus efficace et le plus sélectif.
- Nous avons évalué également la photooxydation concurrentielle entre les alkylaromatiques et le cyclohexane, qui est choisie comme représentant des alcanes vu l'importance industrielle de ses produits d'oxydation.
- Test d'adsorption d'alkylaromatique en présence du cyclohexane.

Et enfin, nous avons terminé notre travail par une conclusion.

## CHAPITRE 1

### OXYDATION DES HYDROCARBURES

#### **1.1. Généralités sur les hydrocarbures**

La chimie organique est celle du carbone et l'hydrogène essentiellement, c'est la chimie des hydrocarbures. Selon la manière dont les atomes de carbone sont liés les uns aux autres, on distingue trois types principaux d'hydrocarbures [23] :

Les hydrocarbures saturés dans lesquels toutes les liaisons C-C sont des liaisons simples, c'est-à-dire résultent de la mise en commun de deux électrons (-C:C-). On les appelle hydrocarbures saturés, car ils ne peuvent pas fixer d'éléments supplémentaires à ceux qui constituent leurs molécules.

Les hydrocarbures insaturés dans lesquels une ou plusieurs liaisons C-C sont des liaisons multiples, c'est-à-dire résultent de la mise en commun de quatre ou de six électrons. Ces composés ne sont pas saturés puisque, grâce aux électrons supplémentaires de leurs liaisons multiples, ils peuvent fixer certains éléments.

Les hydrocarbures aromatiques sont caractérisés par la présence dans leur molécule d'au moins un cycle benzénique. Ces hydrocarbures sont eux aussi insaturés puisque le noyau benzénique est formé de six atomes de carbone liés par des liaisons simples et présente en outre une "insaturation" correspondant à quatre électrons.

Il faut ajouter que, pour les deux premiers types d'hydrocarbures, on distingue ceux dont la molécule est linéaire, ramifiée ou cyclique.

#### **1.2. Principales sources d'hydrocarbures**

Il est bien connu que la principale source actuelle d'hydrocarbures est le pétrole brut. La seconde source est le charbon dont l'importance autrefois primordiale dans le domaine

de l'énergie et de la chimie a progressivement décline au détriment de la première. Les gaz naturels que l'on peut rattacher au pétrole brut par leur origine géologique constituent eux aussi une ressource importante en hydrocarbures. Enfin, les êtres vivants, animaux et plantes constituent une dernière source pour certains hydrocarbures particuliers. Les sables et les schistes bitumineux actuellement peu exploités constituent des réserves d'hydrocarbures dont l'exploitation peut être rentable dans certaines circonstances économiques [23].

### **1.3. Oxydation des hydrocarbures**

#### **1.3.1. Introduction**

Les hydrocarbures présentent une grande importance commerciale : on les utilise comme carburants, comme combustibles, comme huiles lubrifiantes et comme produits de base en synthèse pétrochimique.

La pétrochimie est la science qui s'intéresse à l'utilisation des composés chimiques de base issus du pétrole pour fabriquer d'autres composés synthétiques. Ces fabrications sont, en général, basées sur des réactions chimiques tels que : l'alkylation, la nitration, la chloration, l'hydrogénation et surtout l'oxydation.

#### **1.3.2. Procédés d'oxydation**

Les procédés d'oxydation partielle d'hydrocarbures forment la base de la plupart des procédés pétrochimiques. On entend par oxydation partielle une combustion incomplète conservant en partie le squelette carboné du réactif et aboutissant à des produits tels que des alcools, des aldéhydes, des cétones, des acides..... [24]

Le tableau 1.1 décrit les conditions opératoires de plusieurs opérations unitaires d'oxydation, parmi les procédés pétrochimiques.

Tableau 1.1. Conditions opératoires des procédés pétrochimiques [24]

Procédé	Température (°C)	Pression (bar)
Oxydation partielle	150-400	1,5-100
OPC (oxydation partielle catalytique)	750-900	50
Reformage catalytique	425-540	69
Hydrocraquage	425-480	69-276
Hydrodealkylation	595-760	55-83
Hydrodésulfuration	425	1-103,5

A la lecture de ces données, il est clair que les domaines de température et de pression dans lesquels opèrent ces procédés sont très éloignés des conditions standards. Ces domaines restent mal connus du point de vue des propriétés explosives des mélanges utilisés, rendant hasardeuse toute tentative de détermination plus précise d'un point de fonctionnement optimal [24].

En effet, augmenter le rendement du procédé nécessite la résolution de deux problèmes. Le premier réside dans l'obtention d'une sélectivité suffisante. Dans ce but, le développement de catalyseurs (O.P.C = oxydation partielle catalytique) est en progrès constant. La vitesse de la réaction pose un autre problème. Une vitesse trop faible requiert la mise en place d'importants circuits de recyclage, tandis qu'une vitesse trop élevée entraîne une forte production de chaleur pouvant mener à l'explosion [24].

Les procédés d'oxydation avancée sont basés sur la génération des radicaux hydroxyles qui servent comme oxydant primaire pour la dégradation des polluants organiques. Ces procédés, tels que les systèmes : ozone-peroxyde d'hydrogène [25], ozone-ultraviolets [26], peroxyde d'hydrogène-ultraviolets [27], ont largement démontré leur efficacité dans l'oxydation des composés organiques.

L'oxydation catalytique par un mélange  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{+2}$  à pH acide (connu sous le nom de réactif de Fenton), permet une oxydation partielle de la matière organique. Elle présente l'inconvénient de produire de grosses quantités de boues d'hydroxyde ferrique.

Un autre procédé d'oxydation avancée "La photocatalyse" a émergé ces dernières années. L'oxydation photocatalytique hétérogène en présence de semi-conducteurs est l'une des méthodes les plus attractives, surtout dans le cas de l'oxydation des composés organiques dans les deux régimes : liquide-solide et gaz-solide. Cette méthode offre des avantages variés en comparaison avec les méthodes de traitement traditionnelles car la photoreaction se déroule à température ambiante et pression atmosphérique, sous les radiations du proche UV [28].

## **1.4. Alkylbenzènes**

### **1.4.1. Identification, origine et fabrication.**

Le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes appartiennent à la série des composés aromatiques connus sous le nom d'alkylbenzènes. Ce sont des hydrocarbures aromatiques à noyau monocyclique auquel s'attachent divers groupes alkyles.

Le toluène de structure chimique  $C_6H_5CH_3$ , est un liquide incolore et mobile, d'odeur aromatique agréable. Il est présent dans les huiles lourdes et dans les condensats recueillis lors de la production de gaz naturel. L'industrie pétrochimique le synthétise avec d'autres substances par reformage catalytique, vapocraquage et désalkylation. Il peut également être obtenu au cours de la fabrication des produits chimiques dérivés du charbon.

L'éthylbenzène, de structure chimique  $C_6H_5C_2H_5$ , est un liquide incolore à la température ambiante et d'odeur aromatique qui est présent naturellement dans le pétrole dont il peut être extrait mélangé avec les xylènes.

Les isomères du xylène (ortho-xylène, meta-xylène et para-xylène) de structure chimique  $C_6H_4(CH_3)_2$ , sont tous des liquides incolores à la température ambiante, d'odeurs caractéristiques agréables. Ils sont produits à partir de matières premières brutes issues du pétrole par reformage catalytique ou par craquage pyrolytique.

### **1.4.2. Propriétés physiques.**

Le tableau suivant représente les principales caractéristiques physiques des alkylaromatiques et du cyclohexane.

Tableau 1.2. Propriétés physiques des alkylaromatiques [29].

Paramètres	Toluène	orthoxyène	paraxyène	ethylbenzène	
Masse molaire (g / mole)	92,14	106,16	106,16	106,16	
Point de fusion (°C)	-9.5	-25	13.4	-95	
Point d'ébullition (°C)	110,63	144,4	138,4	136,2	
Densité	- liquide (20 °C)	0,867	0,88	0,8611	0,867
	- vapeur (air =1)	3,14	3,7	3,7	3,66
Point d'éclair (°C)	4,4	27	27	18-21	
Température d'auto inflammation (°C)	552	460	530	432	
Limite d'explosivité	- limite inférieure	1,2	1	1,1	0,8
	- limite supérieure	7,1	6	7	6,7
Dimensions (Å)	- longueur	5,85	5,85	6,86	7,28
	- largeur	4,30	5,55	4,31	4,31
	- épaisseur	1,77	1,77	1,77	1,77

### **1.4.3. L'intérêt synthétique des oxygénates**

L'oxydation des alkylbenzènes et du cyclohexane est une des réactions intéressantes en raison de l'importance des oxygénates (alcools, aldéhydes, cétones,...) pour différentes applications industrielles.

Vue dans notre partie expérimentale, la photooxydation conduit principalement à la conversion du toluène en benzaldéhyde, l'ethylbenzène en acétophénone, le paraxyène en paratolualdéhyde, l'orthoxyène en orthotolualdéhyde. Nous nous sommes intéressés à donner l'usage de ces dérivés oxygénés.

- Le benzaldéhyde de structure chimique  $C_6H_5CHO$ , est un liquide incolore dans les conditions ambiantes habituelles, d'odeur caractéristique.
- Il est largement utilisé comme intermédiaire dans la fabrication des produits odoriférants (parfumerie) et aromatisants (alimentation), principalement le cinamaldéhyde et ses dérivés. Il est employé directement comme agent aromatisant (arômes artificiels d'amande et de cerise).
- Le benzaldéhyde est également un intermédiaire chimique dans la fabrication d'alcools aromatiques, d'acide benzoïque, de produits chimiques utilisés en photographie.



- Il est employé comme solvant des huiles, des résines, de l'acétate et du nitrate de cellulose. Il est utilisé dans la fabrication de pesticides et de produits pharmaceutiques (chloramphénicol, éphédrine, ampicilline, diphénylhydantoïne et autres produits). Il est d'autre part employé comme répulsif des abeilles lors de la récolte du miel [30].

➤ L'acétophénone de structure chimique  $C_6H_4COCH_3$ , est un liquide huileux, incolore à odeur fruitée et douce.

- L'acétophénone est utilisé dans l'industrie de parfumerie, surtout dans les parfums de jasmin et chèvrefeuille, arôme d'amande, cerise, fraise, tabac et vanille.

- L'acétophénone est employé comme solvant des éthers et des esters de la cellulose pour la production des résines solubles en alcool.

- Il est utilisé comme intermédiaire dans la synthèse organique d'alcool styrallyl et acétate, aldéhyde C-16, chloroacéthophenone (composant de gaz lacrymogène), produits pharmaceutiques intermédiaires, etc..... Il est également utilisé comme somnifère.

➤ Le paratolualdéhyde de structure chimique  $C_6H_4CHO$ , est un liquide clair huileux, d'odeur caractéristique.

- Le paratolualdéhyde est utilisé comme intermédiaire dans la synthèse des produits pharmaceutiques, des colorants parfumés et agrochimiques.

- Il est employé comme intermédiaire pour la production de l'acide téréphtalique servant dans la fabrication de matières polymériques utilisées comme fibres et films.

- Il est également utilisé comme fixateur aromatisant et additif pour résines.

➤ L'orthotolualdéhyde est utilisé comme intermédiaire pour la production des plastifiants, résines polyesters, antraquinone, phénolphtaleïne, phtalonitrile, phtalimide et colorants.

## CHAPITRE 2

### LA PHOTOCATALYSE

#### **2.1. Introduction**

La photocatalyse représente une branche de la chimie qui étudie les réactions catalytiques, réalisée sous l'effet de la lumière. Le phénomène est totalement relié avec la photochimie et la catalyse [31].

En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste. Il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par une réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [32].

La définition la plus correcte de la photocatalyse inclue le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisatrices.

La photocatalyse est divisée en deux classes : la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. Dans le cas de la photocatalyse homogène, le catalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase alors que dans le deuxième cas, le catalyseur et les réactifs sont dans deux phases différentes (le photocatalyseur est généralement un solide poreux et la phase réactionnelle est un gaz ou liquide).

La photocatalyse hétérogène implique des photoréactions qui se produisent à la surface du catalyseur ; ce dernier est appliqué soit en poudre soit il est supporté sur des matrices. Si le processus de photoexcitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photoréaction sensibilisée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction catalysée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [32].

## **2.2. Principe de la photocatalyse**

La photocatalyse se différencie par son mode d'activation et le catalyseur est généralement un semi-conducteur. Suite à l'absorption de photons d'énergie supérieure ou égale à celle de sa bande interdite, des paires électrons-trous sont créées dans le semi-conducteur sous forme de photo-électrons dans la bande de conduction et de photo-trous dans la bande de valence. Ces porteurs de charges ont une durée de vie limitée. Ils peuvent soit se recombiner suivant divers mécanismes, soit se diffuser en surface du semi-conducteur du fait du gradient de potentiel provoqué par la courbure des bandes.

L'énergie la plus basse de la bande de conduction définit le potentiel de réduction des photo-électrons alors que l'énergie la plus haute de la bande de valence détermine la capacité oxydante des photo-trous. Simultanément, se produit le transfert de molécules vers la zone interfaciale suivie de la diffusion de celles-ci et enfin leur chimisorption sur un site actif de la surface du catalyseur. Dans ce cas, des réactions d'oxydo-réductions sont alors possibles. L'espèce adsorbée est photo-réduite si elle présente un potentiel supérieur à ceux des photo-électrons. Dans le cas contraire, les photo-trous peuvent l'oxyder si leur potentiel est supérieur à cette dernière. Il est possible que les molécules soient directement oxydées, réduites ou bien interagissent avec des intermédiaires particulièrement réactifs en phase adsorbée ou dans le milieu. Ces intermédiaires ou radicaux sont la conséquence de réactions entre photo-porteurs et molécules d'eau et/ou d'oxygène contenues dans le milieu.

L'efficacité photocatalytique est donc une synergie entre plusieurs paramètres : non seulement de nombre et temps de vie des porteurs de charges mais aussi des vitesses d'adsorption/désorption et des réactions mises en jeu.

Le principe de la photocatalyse hétérogène est schématisé sur la figure 2.1.

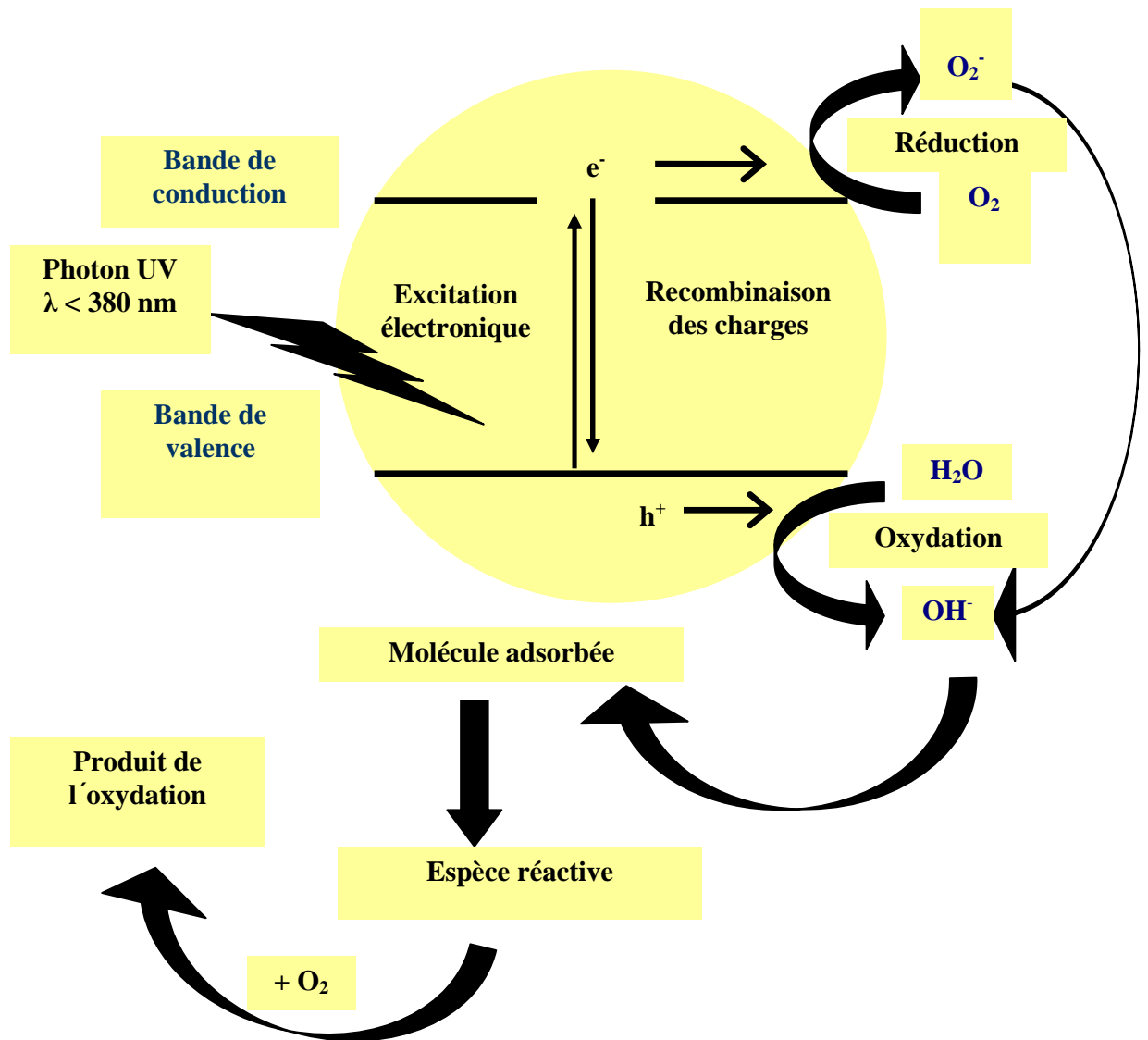


Figure 2.1 : Principe de la photocatalyse.

### **2.3. Mécanisme réactionnel d'oxydation photocatalytique des hydrocarbures**

Vu que la montmorillonite n'absorbe pas les radiations dans le domaine ultraviolet et sur la base de la littérature [5-8, 33-40], un mécanisme réactionnel a été proposé pour la phooydation des hydrocarbures par le dioxyde de titane. Le processus photocatalytique est influencé par la structure de  $\text{TiO}_2$  [8], la nature de la dispersion moyenne [35, 36], l'excitation de la longueur d'onde [37, 38] et la taille des particules [8, 39].

Les réactions d'oxydation photocatalytiques sont initiées lorsque le  $\text{TiO}_2$  absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite

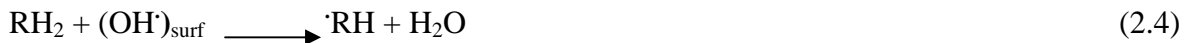
( $\lambda < 380$  nm). Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence (bv) à la bande de conduction (bc), créant ainsi des paires électron ( $e^-$ ) / trou ( $h^+$ ).



Les trous ( $h^+$ ) formés peuvent réagir avec les groupements hydroxyles ( $(\text{OH})_{\text{surf}}$ ) adsorbés à la surface du dioxyde de titane pour former des radicaux hydroxyles ( $(\text{OH}^\cdot)_{\text{surf}}$ )



Il est généralement admis que l'oxydation des hydrocarbures ( $\text{RH}_2$ ) aux radicaux alkyles ( $\text{RH}^\cdot$ ) peut se former soit directement par le trou photogénéré ( $h^+$ ) ou par le radical hydroxyle ( $(\text{OH}^\cdot)_{\text{surf}}$ ) selon les réactions suivantes :



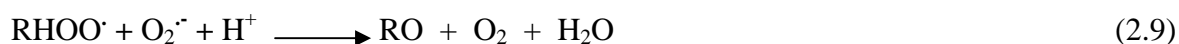
Le piégeage des électrons de conduction par le dioxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) peut conduire à la formation des espèces  $\text{O}_2^{\cdot-}$  et  $\text{H}_2\text{O}^\cdot$ .



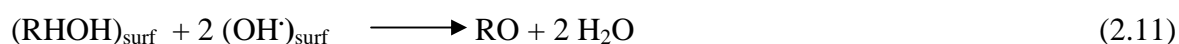
La molécule de dioxygène moléculaire ( $\text{O}_2$ ) peut également réagir avec les radicaux alkyles ( $\cdot\text{RH}$ ) en donnant des radicaux peroxydes ( $\text{RHOO}^\cdot$ ).



La photogénération des radicaux peroxydes ( $\text{RHOO}^\cdot$ ) conduit à la formation des produits oxygénés tels que résumés par les équations suivantes :



La concurrence entre l'équilibre adsorption–désorption des substrats et les intermédiaires réactionnels, lesquels sont également influencés par les effets du solvant, reste un facteur important qui permet de contrôler le mécanisme du processus photocatalytique et la distribution des produits finaux [8, 33,35-36]. Dans ce contexte, il est aussi généralement admis que l'oxydation photocatalytique consécutive des alcools adsorbés peut être une source supplémentaire des composés carbonyles.



## **2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène**

### **2.4.1. La photolyse directe**

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité et l'énergie excédentaire peut être dissipée par plusieurs voies de désactivation qui entraînent [41] :

- Des modifications chimiques : la molécule peut subir une modification directe de son état excité en produit stable, ou conduite à un intermédiaire réactif, par exemple à un radical, capable d'amorcer une réaction en chaîne. Cette modification peut avoir lieu sur la molécule isolée ou faire intervenir un autre réactif l'oxygène par exemple.
- L'absorption d'un quanta d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique  $\Phi$  d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné.

$$\Phi = r / r_a \quad (2.12)$$

Avec :  $r$  : le nombre de moles réagissant par unité de temps.  
 $r_a$  : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps.

Trois cas sont alors envisageables :

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

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont en général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques.

#### **2.4.2. Influence de l'oxygène**

La littérature fournit un large regard sur l'influence de l'oxygène dans l'oxydation photocatalytique des composés organiques car sa présence est nécessaire pour limiter la recombinaison trou / électron et forme des espèces  $O_2^-$  très réactives [41, 42].

La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène dans le milieu réactionnel. Lorsque tout l'oxygène est consommé, la photo décomposition s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction peut redémarrer [41].

#### **2.4.3. Influence de la concentration en catalyseur**

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse du catalyseur utilisé [41, 42]. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur [41, 44, 45].

Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur. En effet, pour une quantité bien définie de  $TiO_2$ , il est nécessaire de connaître la

surface de catalyseur effectivement irradiée. Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur [41, 44, 45].

Un grand nombre de chercheurs [41, 44, 45], se sont intéressés à l'influence de la concentration en catalyseur sur l'efficacité du procédé. Malgré des résultats différents, l'idée qui émerge est que la radiation incidente dans le photoréacteur et le chemin optique sont fondamentaux dans la détermination de la concentration optimale en catalyseur [41, 44, 45]:

- Si la lampe est dans le réacteur, la concentration optimale en  $\text{TiO}_2$  est très grande (environ plusieurs grammes par litre de solution) si le chemin optique est court (plusieurs mm). Dans les autres cas, plusieurs centaines de mg sont nécessaire pour un chemin optique de quelque cm.
- Si la lampe est à l'extérieur de réacteur, mais que le chemin optique est court (1 à 2 cm), la vitesse maximale est obtenue avec une concentration en  $\text{TiO}_2$  de 1 à 2 g/L.
- Si la lampe est à l'extérieur du réacteur, mais le chemin optique est de plusieurs centimètres, la concentration en catalyseur appropriée est de plusieurs centaines de milligrammes par litre de solution.

Dans tous les cas décrit, un effet d'écran est produit quand la concentration en  $\text{TiO}_2$  est très grande. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également sur l'opacité de la solution [41, 44, 45].

Pour bien caractériser un réacteur, il est faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Mais, il n'est pas nécessaire de tester une grande gamme de concentration. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieur à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en  $\text{TiO}_2$ , la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur [41, 44, 45].



#### **2.4.4. Influence d'ions en solution**

La variation de la vitesse de photo décomposition par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou / électron. Cela entraînerait une diminution de la production de radicaux OH<sup>•</sup> [41]

D'un autre côté, les ions métalliques absorbent les radiations UV nécessaires au photocatalyseur. De plus, ils précipitent sous forme d'hydroxyde selon le pH et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement [41].

#### **2.4.5. Influence de la température**

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente soit très faible pour une gamme de température comprise entre 20 et 80 °C [41].

Cependant, à très faibles températures (entre - 40 et 0 °C), l'activité diminue et l'énergie d'activation devient positive. A l'inverse des grandes températures (70 à 80 °C) pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation devient négative [41].

La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique. De plus, La faible température favorise l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80 °C, proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des réactifs est défavorisée [41].

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants aux chaleurs (dilatable), et la concentration en oxygène dans l'eau va diminuer. En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20 et 80 °C. Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [41, 43].

#### **2.4.6. Influence de la cristallinité du catalyseur**

La vitesse de décomposition de certains réactifs peut varier en fonction du catalyseur utilisé. Cela dépend fortement du mode de préparation et des conditions expérimentales. Il est possible de comparer la photoactivité de différentes poudres et d'essayer de comprendre pourquoi des catalyseurs, identiques en apparence, présentent des activités photocatalytiques différentes [41].

Dans le cas du dioxyde de titane, il y'a une différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile (la vitesse est beaucoup plus grande pour le rutile). Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyles nécessaires aux réactions [41].

#### **2.4.7. Effets relatifs à la surface**

Les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydoréduction. La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction seront des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques.

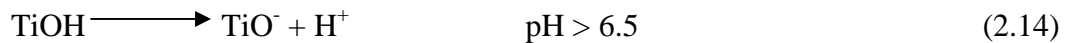
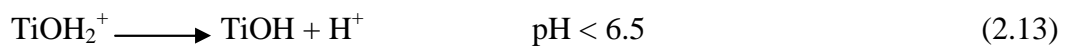
Ponnier et ses coéquipiers [46], rendent compte de l'importance de l'hydroxylation de la surface des oxydes, en général, et du  $\text{TiO}_2$  en particulier, lorsqu'ils sont exposés à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire, sur la surface du semi-conducteur.

Les groupes hydroxyles peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène. Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction du liquide. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques vers la surface du photocatalyseur.

Bien que les radicaux  $\text{OH}^\cdot$  soient formés sur la surface, ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au niveau des premières couches d'eau adsorbées.

#### **2.4.8. Influence du pH**

Le pH en solution affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$  ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle point de Zéro Charge ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ). Il est de 6.5 environ pour le  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 qui est le  $\text{TiO}_2$  le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée [41] :



Dans ces conditions, la décomposition photocatalytique de composés organiques ionisés est très affectée par le pH. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le réactif ionisé et la charge de surface du catalyseur [41].

Lorsque le pH approche du point de zero charge, La charge de l'oxyde disparaît. Il y'a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$ . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à  $\text{pH} = 7$  car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière [41].

#### **2.5. La source lumineuse**

La vitesse de réaction photocatalytique dépend de l'intensité du flux de photon. L'intensité photonique est régie principalement par la puissance du rayonnement lumineux et la distance entre la source d'émission lumineuse et le photocatalyseur. Le dioxyde de titane ne s'active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm. Il faut donc privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Les UVC (ultraviolet de longueur d'onde inférieure à 280 nm) seront privilégiés dans le cas des applications industrielles car ils possèdent une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 280 nm et ils disposent aussi d'un pouvoir bactéricide. En revanche, la source

lumineuse la plus intéressante serait le soleil, car elle est disponible et surtout inépuisable.

La figure 2.2 présente l'absorption du spectre solaire par le  $\text{TiO}_2$ . Ce semi-conducteur n'absorbe qu'une courte fraction, environ 5 %, du spectre solaire. Toutefois, l'énergie solaire reçue à la surface de la terre fluctue en fonction de différents paramètres météorologiques, ce qui permettrait de rendre envisageable dans certains cas, le soleil comme activateur photocatalytique.

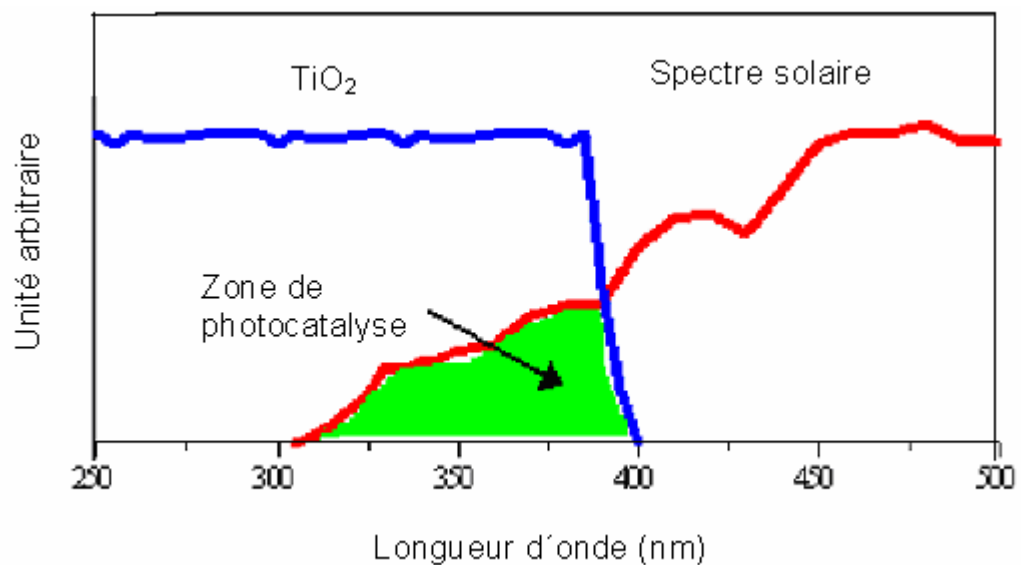


Figure 2.2. Comparaison du spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$  et du spectre d'émission solaire.

## **2.6. Les réacteurs photochimiques**

### **2.6.1. Réacteurs de laboratoires**

Pour les photoréacteurs, la géométrie et les relations spatiales entre le réacteur et la source lumineuse sont très importantes. La configuration géométrique du photoréacteur est déterminée pour obtenir un maximum d'irradiation de la source lumineuse. L'irradiation peut être normale ou parallèle à la surface du réacteur. En sélectionnant une configuration géométrique, il est nécessaire de déterminer le chemin optique de la lumière qui est obtenue dans le réacteur car c'est le facteur le plus important affectant l'absorption lumineuse par le mélange réactionnel [41].

Les formes les plus courantes des photoréacteurs sont les suivantes :

### **2.6.1.1. Les photoréacteurs à immersion**

Ce sont les réacteurs les plus simples utilisés dans la majorité des laboratoires et des pilotes industriels. Il s'agit d'un réservoir agité dans lequel les particules solides de catalyseur sont en suspension dans l'eau. Une ou plusieurs lampes sont immergées dans la suspension (figure 2.3). Ce système a l'avantage de pouvoir travailler en continu. De plus, cette configuration géométrique est très simple à mettre en place et permet d'obtenir une efficacité photonique très grande. L'inconvénient majeur est qu'il est possible de former un film de particules très fines à la surface de la lampe ce qui augmente la dispersion de la radiation lumineuse [41].

### **2.6.1.2. Les photoréacteurs annulaires**

La zone de réaction est délimitée par deux cylindres coaxiaux. La lampe est placée dans l'axe de symétrie. Ce système permet de travailler en continu et discontinu. Pratiquement tous les photons émis par la lampe peuvent agir dans le milieu réactionnel. Si l'épaisseur de la solution est faible, il est possible d'ajouter un miroir autour du réacteur afin d'augmenter la quantité de photons dans le milieu réactionnel (figure 2.4) [41].

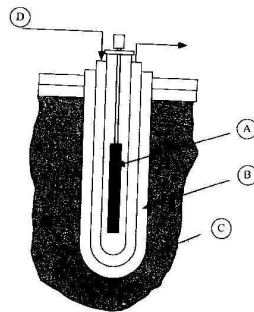


Figure 2.3. Photoréacteur à immersion : (A) lampe UV, (B) isolation thermique, (C) milieu réactionnel (D) eau de refroidissement.

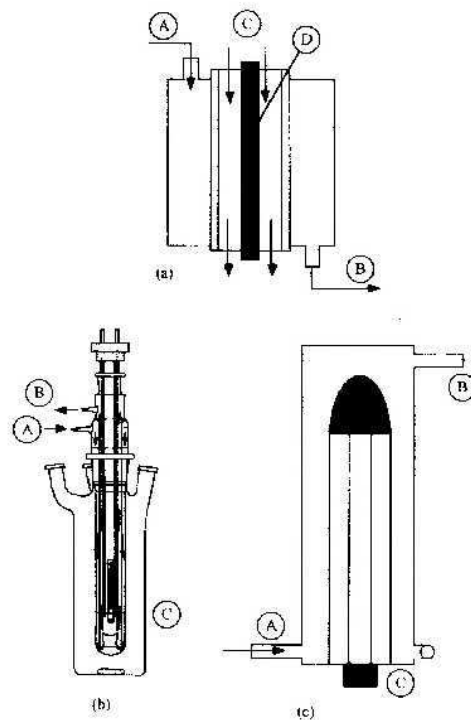


Figure 2.4. Photoréacteur annulaire : (a) photoréacteur annulaire à débit constant :  
 Ⓐ arrivée des réactifs, Ⓑ sortie des produits, Ⓒ liquide de refroidissement, Ⓓ lampe. (b)  
 photoréacteur annulaire : Ⓐ entrée de l'eau de refroidissement, Ⓑ sortie de l'eau de  
 refroidissement, Ⓒ lampe. (c) photoréacteur annulaire à lit fluidisé : Ⓐ arrivée des réactifs,  
 Ⓑ sortie de l'eau de refroidissement, Ⓒ lampe.

### **2.6.1.3. Les photoréacteurs multi-lampes**

Le réacteur est cylindrique, entouré de plusieurs lampes. Cette géométrie est souvent utilisée lorsque les lampes sont fluorescentes et possèdent une puissance très faible. Généralement, les surfaces réfléchissantes sont paraboliques et les lampes sont placées au centre (figure 2.5) [41].

### **2.6.1.4. Les photoréacteurs elliptiques**

Le réacteur cylindrique et la lampe sont placés au centre d'un cylindre réfléchissant elliptique. Dans cette géométrie, la majeure partie des photons arrive sur le réacteur après réflexion sur la surface réfléchissante. Il a été montré que l'énergie n'est pas uniforme dans le photoréacteur, et que l'intensité dépend des paramètres de l'ellipse (figure 2.6) [41].

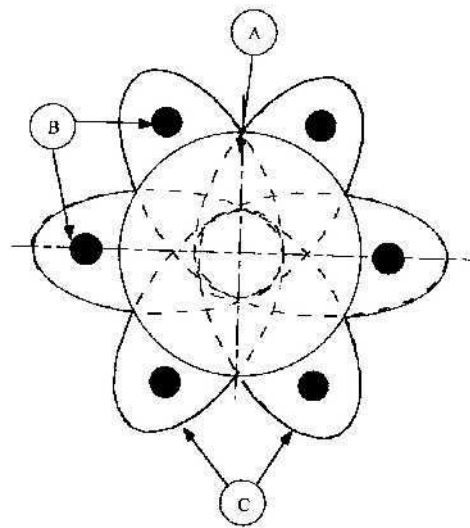


Figure 2.5. Photoréacteur multilampe. (A) réacteur tubulaire, (B) lampes, (C) réflecteurs paraboliques.

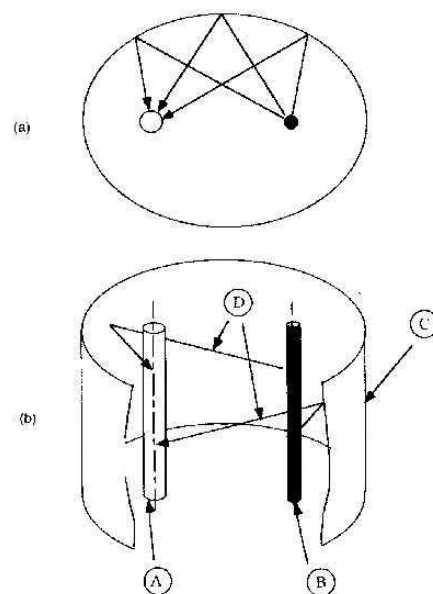


Figure 2.6. Photoréacteur elliptique : (a) vue du dessus, (b) vue en perspective, (A) réacteur cylindrique, (B) lampe, (C) réflecteurs elliptiques, (D) propagation des photons.

#### **2.6.1.5. Les photoréacteurs à film de catalyseur**

Le réacteur cylindrique est constitué d'un film mince de catalyseur dans la paroi interne où circule la solution. La lampe est placée au centre du réacteur (figure 2.7) [41].

### 2.6.1.6. Les photoréacteurs à plaques

Le réacteur est constitué de deux plaques parallèles, l'entrée et la sortie de la solution se font perpendiculaires au sens de déplacement du liquide. L'irradiation lumineuse se fait face aux plaques (figure 2.8) [41].

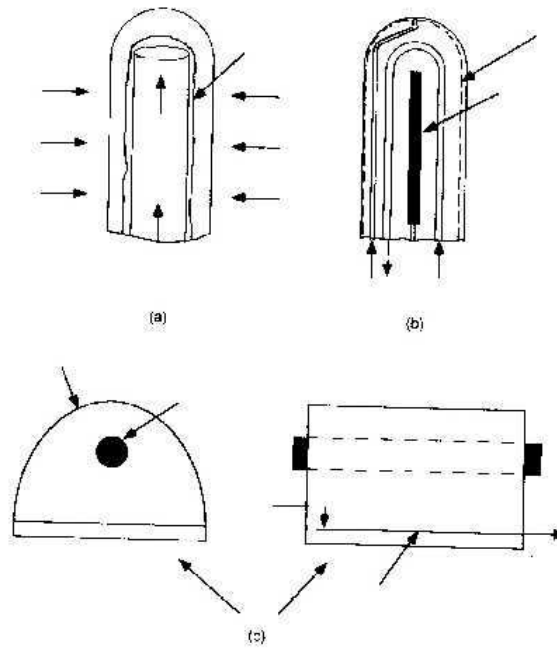


Figure 2.7. Photoréacteur à film de catalyseur. (a) photoréacteur à irradiation extérieure (positive). (b) photoréacteur à irradiation intérieure (négative).  
(c) photoréacteur à film mince.

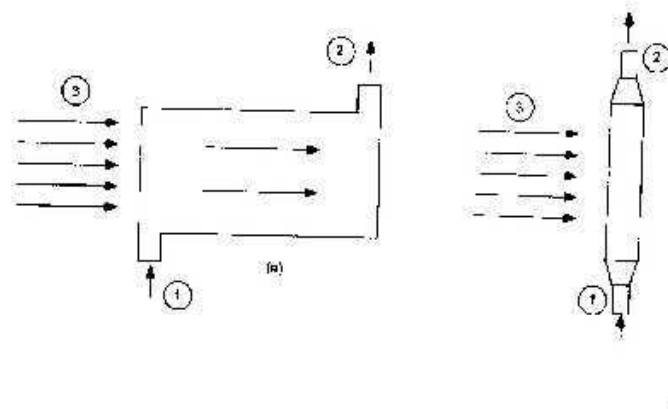


Figure 2.8. Photoréacteur à plaques. (a) vue de face. (b) vue de côté, ① entrée de la solution, ② sortie de la solution, ③ irradiation lumineuse.



### **2.6.2. Réacteurs semi industriels**

Les différents collecteurs solaires ont été classés suivant le niveau de concentration obtenu à l'intérieur. Le rapport de concentration peut être défini entre le rapport de l'aire d'ouverture du collecteur qui absorbe les rayons solaires et l'aire totale du réacteur. L'aire d'ouverture est l'aire interceptant les radiations et l'aire absorbante, l'aire recevant les radiations solaires concentrées [41].

Trois catégories sont ainsi définies [41]:

- Faible concentration ou faible température : jusqu'à 150 °C
- Moyenne concentration ou température moyenne : entre 150 et 400 °C
- Forte concentration ou forte température : au delà de 400 °C

Les collecteurs faibles concentrations sont statiques. Généralement, ce sont des plaques plates orientées vers le soleil suivant la localisation géographique. L'avantage d'un tel système est son faible coût pour la mise en place.

Pour les collecteurs moyennes concentrations le rapport de concentration est compris entre 5 et 50. De plus, ils nécessitent un système qui suit le soleil durant la journée. Les collecteurs paraboliques et les collecteurs holographiques (collecteurs de Fresnel) font parties de cette catégorie. Les premiers ont une surface de réflexion parabolique qui concentre les rayons solaires dans un tube au centre de la parabole. Le collecteur de Fresnel consiste à dévier les radiations solaires par des surfaces réfléchissantes (similaire à des lentilles de Fresnel).

Les collecteurs fortes concentrations ont un point focal à l'intérieur d'une ligne focale et sont placés sur une parabole suivant le mouvement du soleil. Le rapport de concentration est compris entre 100 et 10000 et nécessite une très grande précision optique. Cette catégorie inclut les fours solaires.

### **2.7. Avantages et inconvénients de la photocatalyse**

Les avantages majoritaires de la photocatalyse sont :

- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- Elle se réalise sous conditions ambiantes de température et de pression.

- Utilisation d'une source d'énergie non polluante, à savoir le proche UV, ou encore directement l'énergie solaire.
- Les composés réfractaires au traitement biologique peuvent être oxydés et dégradés par la photocatalyse.

Les inconvénients de cette méthode sont :

- La récupération difficile du photocatalyseur, une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéal est de le fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice catalytique comme l'argile comme l'ont montré certains travaux [21,22].
- Le choix du photocatalyseur est limité car il doit résister à la corrosion, coût bas et efficace.

### **2.8. Applications de la photocatalyse**

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux, purification de l'air, récupération des métaux et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées [47].

En plus, de nombreuses études ont montré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, les tensioactifs et divers composés aromatiques [47].

### **2.9. Les semi-conducteurs**

Le catalyseur est au coeur du processus photocatalytique. Puisque la photocatalyse repose sur l'excitation d'un photocatalyseur par un rayonnement lumineux d'énergie au moins égale à celle de la bande interdite. Ces photocatalyseurs sont plus communément appelés semi-conducteurs.

Il existe de nombreux semi-conducteurs. Ils présentent tous une bande interdite ou un saut énergétique entre leur bande de valence (bv) et leur bande de conduction (bc) qui conduit à la création de paires d'électron - trou positif. Ce saut énergétique dépend de chaque semi-conducteur.

La figure 2.9 montre les différents sauts énergétiques dont certains disposent de bandes interdites positionnées de manière optimale entre la bande de valence et la bande de conduction. Ils sont donc sensibles à la lumière solaire, tel que le sulfure de cadmium CdS qui possède une large bande interdite. Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sera donc principalement excité dans le domaine de l'ultraviolet dont la longueur d'onde est inférieure à 380 nm.

L'oxyde  $\text{TiO}_2$  est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse. Il apparaît comme le plus intéressant, car il est inerte chimiquement et biologiquement, bon marché et surtout peu sensible aux phénomènes de corrosion photochimique. De plus, il possède un potentiel élevé de la bande de valence (+ 3,1 eV), permettant l'oxydation des molécules absorbées et un potentiel de la bande de conduction légèrement négatif (- 0,1 eV), permettant la réduction de l'oxygène.

Du point de vue pratique, l'oxyde  $\text{TiO}_2$  est utilisé sous différentes formes tels que les poudres, grains et peut être aussi déposé sur des supports à base de fibre de verre ou de cellulose. Le  $\text{TiO}_2$  sous forme de poudre possède en revanche une opération supplémentaire de séparation. La société Ahlstrom met à disposition des ensembles avec support et photocatalyseur, qui peuvent facilement s'intégrer dans un réacteur photocatalytique.

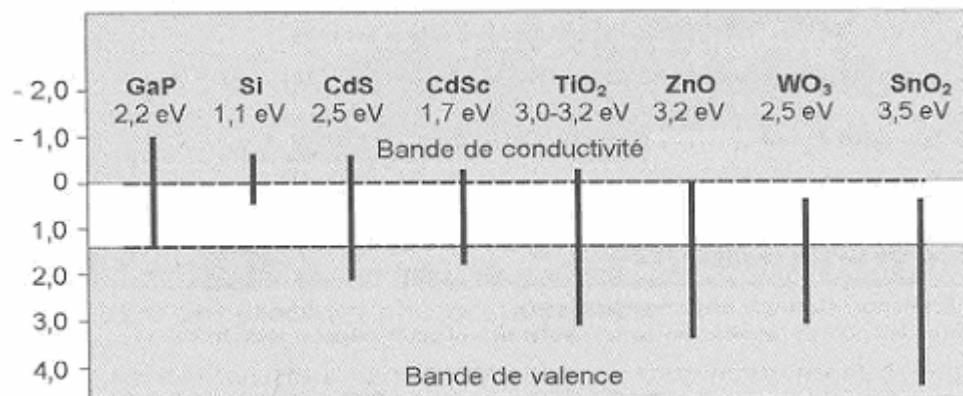


Figure 2.9. Schéma montrant la structure électronique des différents semi-conducteurs.

### **2.9.1. Dioxyde de titane et son activité photocatalytique**

Ces dernières années, de nombreuses études se sont focalisées sur la photocatalyse hétérogène sur les semi-conducteurs. Les résultats obtenus ont montré globalement la grande efficacité de ces produits dans le domaine de la photocatalyse [48-51].

L'activité photocatalytique du  $\text{TiO}_2$  est déterminée en large mesure par sa structure cristalline. En général, il y'a trois phases cristallines : rutile, anatase et brookite. L'anatase est la forme cristalline la plus active parmi les autres formes disponibles [52].

Leurs structures sont présentées sur la Figure 2.10. Le rutile a un réseau tétraédrique de cations dont les cations sont entourés d'octaèdres d'oxygènes. La distance inter-ionique moyenne est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti. L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers. Sa distance inter-ionique Ti-O est de 1,917Å. La brookite a une structure orthorhombique, qui est plus complexe, ces distances Ti-O soient similaires aux autres structures [41].

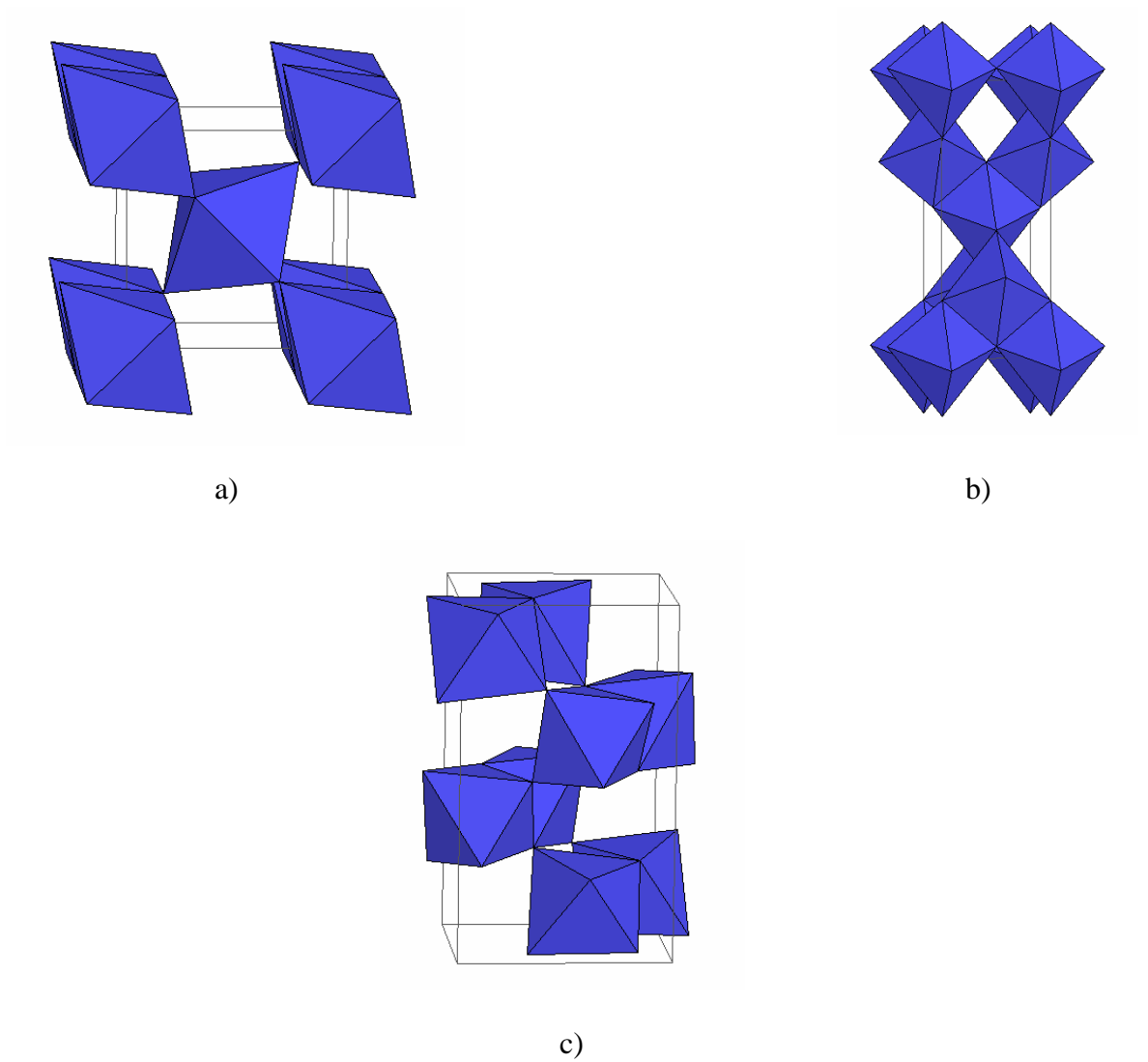


Figure 2.10. Schéma montrant les trois variétés cristallines courantes de TiO<sub>2</sub> :

a) rutile, b) anatase et c) brookite.

Dans le tableau 2.1, nous présentons quelques exemples de l'oxyde TiO<sub>2</sub> commercial avec quelques caractéristiques, utilisés en photocatalyse.

Tableau 2.1 : Description de quelques TiO<sub>2</sub> commerciaux [53].

Photocatalyseur	Structure cristalline	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des particules (nm)
Degussa-P25	75% anatase 25% rutile	50	30
Platinized-P25	75% anatase 25% rutile	45	30
Mikroanatas IF 9308/18	100% anatase	271	/
Millenium PC 500	100% anatase	287	5-10

La différence de largeur de bande interdite de l'anatase (3,2 eV) et du rutile (3,0 eV) permet de comprendre pourquoi h<sup>+</sup> est réductible sur l'anatase tandis qu'il est thermodynamiquement impossible sur le rutile.

Du point de vue thermodynamique, l'anatase et le rutile sont aptes à initier des réactions d'oxydation photocatalytique car la position de la bande de valence est similaire. Cependant, dans plusieurs travaux scientifiques [54, 55], l'anatase a été identifiée comme la variété la plus efficace en photocatalyse. Cette différence d'efficacité peut être attribuée à différents paramètres qui sont : La mobilité des charges créées dans la matrice du semi-conducteur TiO<sub>2</sub> sous l'impact des photons, la taille des grains, la surface spécifique, la teneur en hydroxyles OH de la surface, l'adsorption des espèces à décomposer et l'absorption des photons UV (affectée par la taille des particules et la texture).

Des travaux sur la photoconductivité comparée entre l'anatase et le rutile ont montré que la durée de vie des porteurs de charge, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase que pour le rutile [54, 55]. La vitesse de recombinaison des porteurs de charge est significativement plus grande pour le rutile. Cette recombinaison ralentit la photodégradation des polluants car elle limite la formation des espèces oxydantes, nécessaires à la minéralisation des matières organiques adsorbées sur la surface des grains.

## **CHAPITRE 3**

### **ARGILES ET ARGILES PONTEES**

#### **3.1. Argiles**

##### **3.1.1. Généralités sur les argiles**

Les argiles sont très répandues dans la nature : les roches sédimentaires contiennent 50 % de minéraux argileux, les schistes, 50 à 80 % et les roches éruptives donnent, par décomposition, des argiles.

Leur importance économique est considérable puisqu'elles sont employées dans de nombreuses industries : céramique, porcelaine, briques et tuiles, ciments, réfractaires et produits émaillés, fonderie, chimie, raffinage, boues de forage, colorants, adsorption de matières organiques, pigments.

Les argiles employées dans les différentes fabrications citées ci-dessus sont très variables en nature et en composition. Elles sont constituées par une fraction argileuse et une fraction non argileuse (quartz, feldspaths, calcite, oxydes de fer et d'alumine, matières organiques).

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires.

##### **3.1.2. Classification des argiles**

Les premières classifications des argiles datent du  $xx^{\text{ème}}$  siècle. Au début, les noms qui leur étaient donnés se rapporteraient soit à l'aspect, à la couleur, à la structure de leurs cristaux ou bien aux noms des savants qui les ont étudiés [57]. Une autre classification fût adoptée en se basant sur le fait que les argiles sont des silicates de structures cristallines en feuillets ou fibreuses. Les minéraux argileux phylliteux comprennent des argiles

kaolinitiques, smectitiques, ellitiques, vermiculitiques, micas et chloritiques alors que les minéraux argileux fibreux comprennent les sepiolitiques et les palygorskites [58].

Actuellement, la classification est basée sur les notions structurales : le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Le tableau 3.1 montre la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces.

Tableau 3.1: "Schéma simplifié montrant la classification des principaux groupes de minéraux argileux et de leurs espèces" [59].

Groupe de Minéraux Argileux	Espèce Minérale	Structure T = couche de tétraèdres O = couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite Halloysite Dickite	Minéraux à 2 couches T-O T-O
Smectites	Montmorillonite Saponite Beidellite Nontronite	Minéraux à 3 couches T-O-T ▲ T-O-T
Illites Vermiculites Micas	Illite Vermiculite Muscovite Biotite	H <sub>2</sub> O, cations
Chlorites	Chlorite	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites Palygorskites	Sepiolite (écume de mer) Attapulgate	Minéraux en lattes <div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 10px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-right: 10px;">T-O-T</div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; margin-top: 10px;">T-O-T</div> </div>

### **3.1.3. Structure cristalline du feuillet élémentaire**

Les smectites sont des minéraux phylliteux dont l'unité structurale est composée par des feuillets. Chaque feuillet est à son tour constitué par l'empilement articulé de couches tétraédriques et octaédriques. Les couches octaédriques et tétraédriques sont constituées par des cations associés, normalement à des anions d'oxygène, hydroxyle et/ou fluor. La stabilité de l'ensemble est assurée par des charges positives constituées par des ions logés



dans les cavités formées. Les deux principaux cations constituant cette structure sont  $\text{Si}^{4+}$  et  $\text{Al}^{3+}$  [57].

Cependant de nombreuses substitutions "isomorphes" peuvent avoir lieu. Ainsi, un cation  $\text{Si}^{4+}$  peut être remplacé par un cation  $\text{Al}^{3+}$  et un  $\text{Al}^{3+}$  par un  $\text{Mg}^{2+}$ . De ce fait une altération de la neutralité du système est créée, provoquant une densité de charge négative sur le feuillet. Cette charge est normalement compensée par des cations hydratés qui se trouvent placés dans l'espace interfoliaire, c'est à dire entre deux feuillets. Ici réside les capacités d'échange cationiques des argiles [57].

### **3.1.4. Capacité d'échange cationique des argiles**

La capacité d'échange cationique (CEC) représente la capacité maximale de cations échangeables qu'un matériau peut retenir à un pH donné, ce qui correspond à la somme des sites d'échange occupés par des cations (Ca, Mg, K, Na, H et Al).

Les cations interfoliaires sont normalement échangeables. Leur nombre constitue la capacité d'échange cationique d'une argile exprimée en milliéquivalents de cations échangeables par 100g d'argile. Elle est une caractéristique typique de chaque famille de minéraux argileux. Le tableau 3.2 présente la C.E.C de quelques argiles.

Tableau 3.2 : "Capacité d'échange cationique de quelques argiles" [60].

Argile	C.E.C (meq / 100g d'argile)
Kaolinite	5-15
Montmorillonite	80-150
Illite	10-40
Chlorite	10-40

## **3.2. Argiles montmorillonites**

### **3.2.1. Généralités sur la bentonite**

Les roches argileuses ainsi formées portent le nom de bentonite, d'après le gisement situé près de Fort Benton (Wyoming, Etats-Unis). Elle est formée par la transformation naturelle des cendres volcaniques, dont l'altération s'est produite, il y'a de cela des

millions d'années par lessivage acide ou alcalin. C'est une roche tendre friable très onctueuse au toucher, de teinte blanche, grisâtre ou légèrement teintée de bleue.

Ce matériau est défini comme une argile constituée à plus de 75 % de montmorillonite, cette dernière a été découverte pour la première fois en 1847 dans la montagne de Montmorillon près de Vienne en France.

Elle a une capacité de gonflement dans certains liquides et en particulier dans l'eau, elle peut avoir un pouvoir gonflant allant jusqu'à 30 fois son volume initial. Aussi elle a les propriétés thixotropiques et colloïdales, une grande plasticité, une bonne dispersion, une capacité d'échange cationique élevée (les cations échangeables les plus rencontrés dans la bentonite sont :  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  et d'un degré moindre, le  $\text{Mg}^{2+}$ ) [61].

Grâce à ses propriétés, elle trouve usage dans plusieurs secteurs [62]:

- Elle est utilisée comme terre décolorante (dans l'industrie des matières grasses), dans le traitement des eaux, liant en génie civil (produits d'adjonction aux ciments, béton, revêtement des canaux de barrages,...), isolation des déchets nucléaires, boue de forage, cosmétique et pharmaceutique (fabrication des crèmes fines saponifiées, dentifrices, préparation de la pâte savonneuse), industrie du papier.
- Elle est également utilisée dans l'industrie mécanique, comme moule de sable dans les fonderies, en catalyse (craquage des produits pétroliers), déshydratation des gaz et comme adsorbant de l'humidité des emballages.

### **3.2.2. Structure de la montmorillonite**

La montmorillonite est un aluminosilicate phylliteux, formée par des feuillets constitués par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (figure 3.1).

Les sommets des octaèdres sont constitués par quatre atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles (OH) reliés à quatre atomes d'aluminium situés au centre par des liaisons de coordinations. Les sommets de tétraèdres sont constitués par six atomes d'oxygène reliés à quatre atomes de silicium se trouvant au centre et aux quatre atomes d'oxygène des octaèdres par des liaisons de covalence. Ces feuillets sont liés entre eux par des ponts

d'hydrogènes qui s'établissent entre les hydroxyles (OH) des octaèdres et les atomes d'oxygène de tétraèdre du feuillet adjacent [61].

Trois différentes formes d'association des feuillets peuvent apparaître par dispersion de la montmorillonite dans l'eau (figure 3.2) :

- Association face à face : Ce type d'association peut conduire à l'obtention d'agrégats de feuillets parallèles distants de diamètre moins de 20 Å, caractéristique des micropores.
- Association bord/bord.
- Association bord/face : Les bords des feuillets et les faces permettent la construction d'organisation de type "Château de cartes", caractéristique des mésopores (diamètre varie de 20 Å à 100 Å) et des macropores (diamètre supérieure à 100 Å).

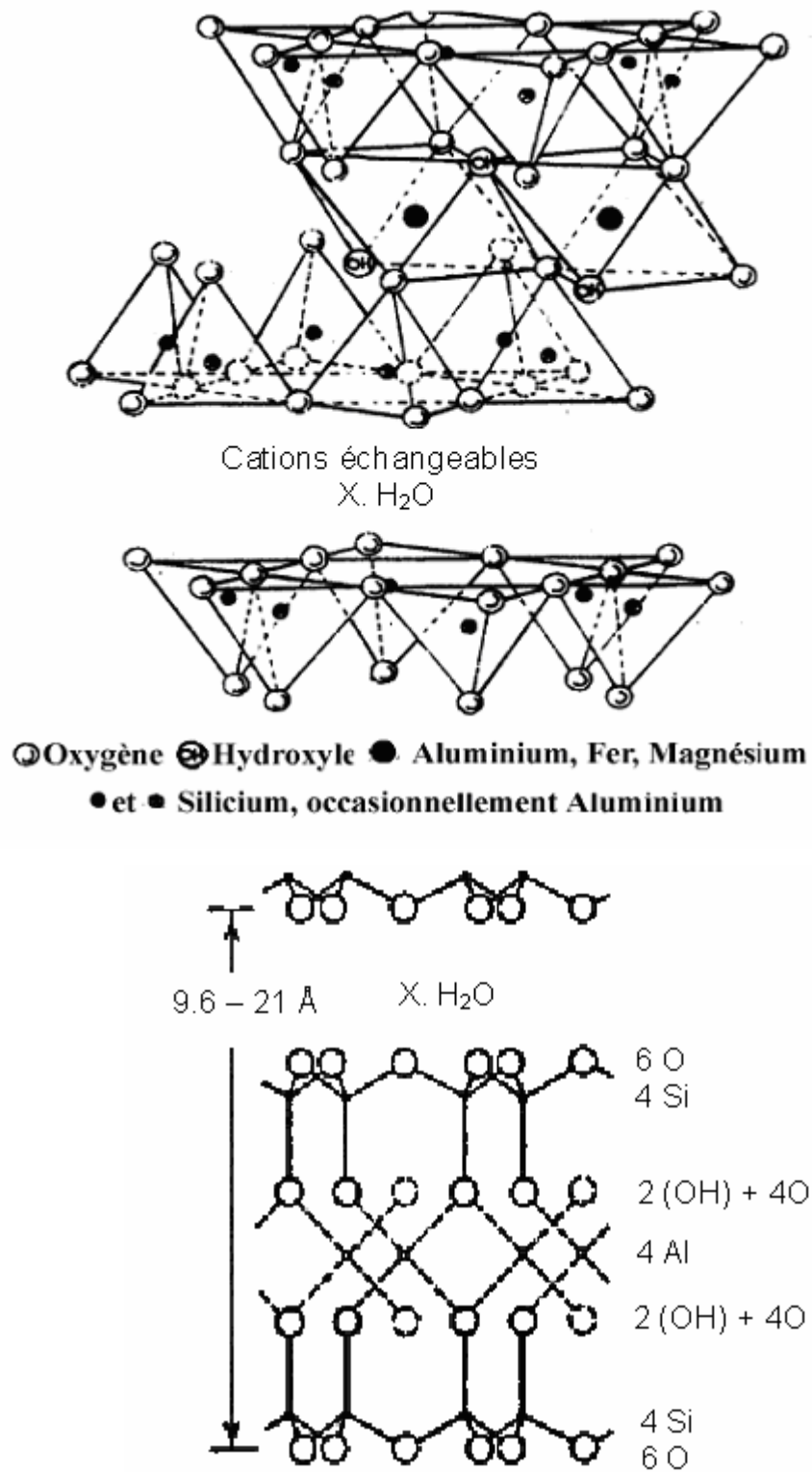


Figure 3.1. Structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim [61].

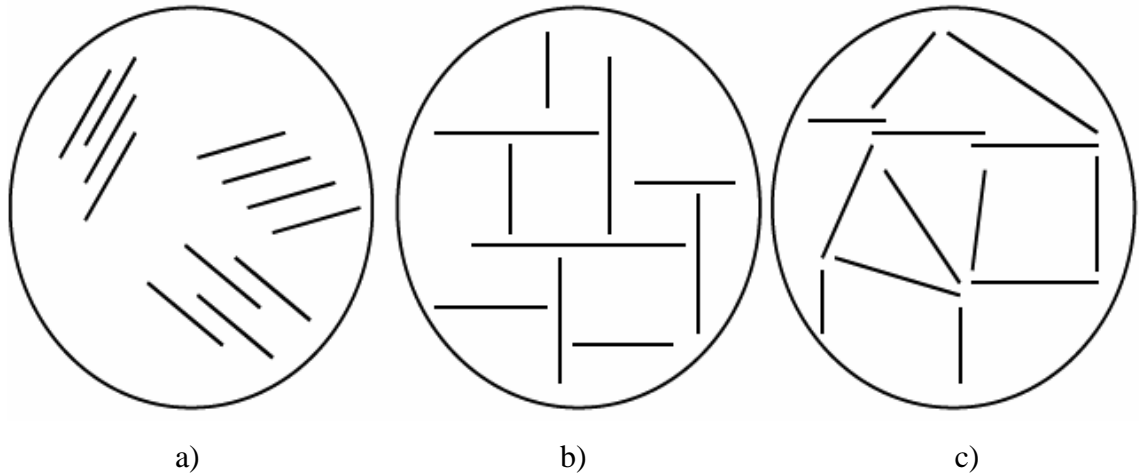


Figure 3.2. Mode d'association des feuillets de montmorillonite en suspension :  
 a) association face à face, b) association bord/face et c) association bord/bord.

### **3.2.3. Gisements de bentonite en Algérie**

En Algérie de grands gisements sont présents, notamment dans les bassins sédimentaires de l'ouest du pays. Comme les principaux gisements dans le monde ils sont majoritairement d'âge tertiaire.

La plupart des gisements algériens de bentonite se rattachent à la catégorie des dépôts formés dans des milieux lacustres à lagunaires d'âge Miocène (- 35 MA), à partir de l'altération de cendres volcaniques acides. Quelques gisements sont plus anciens et datés du Paléogène et du Cénomaniens (Crétacé supérieur).

Les sites intéressants répertoriés sont répartis : à l'ouest 16 gisements dont 2 en exploitation et à l'Est 17 gisements. Seulement, les gisements de Hammam Boughrara et M'zila sont en exploitation.

Les tableaux 3.2 et 3.3 représentent les principaux gisements de bentonite d'Algérie.

Tableau 3.3. Principaux gisements de bentonite de la région de l'Ouest d'Algérie [63].

Gisement (wilaya)	Accès	Géologie	Qualité	Utilisations (Production)	Réserves, conditions de gisement
<b>Hamam Boughrara – 2 secteurs (Tlemcen)</b>	RN35, RN7a, port Ghazaouet 50 km	Argiles bentonitiques sur bord extrusion rhyolitique (Miocène)	Industrielle : absorbant, forage	Absorbant, forage (BENTAL 8 000 t/an + 5 500 t/an terres décolorantes)	Secteurs - Roussel : 2,3 Mt - Dar Embarek : 1,7 Mt
Sidi El Hamidi (Tlemcen)	RN35 20 km Maghnia	Argiles bentonitiques (Miocène)	Industrielle : absorbant, forage		à déterminer
Oued El Melaha : 2 secteurs (Tlemcen)	RN35 10 km Maghnia	Argiles bentonitiques (Miocène) sur bord extrusion rhyolitique	Absorbant, forage (qualité équivalente à <b>Hamam Boughrara</b> )		Secteurs 1 : 0,3 Mt 2 : épaisseur 20m
Cap Figalo (Aïn Temouchent)	Proximité W20	Argiles montmorillonitiques (Miocène)	Céramique, absorbant, forage		Epaisseur 0,8 à 2,5m, extension 4 km <sup>2</sup>
El Araba (Oran)	Proximité RN11	Argiles bentonitiques intercalées dans argiles et marnes (Miocène)	Absorbant, forage		Epaisseur des couches 0,5 à 5 m,
Ghassoul (Mascara)	5 km RN7	Argiles bentonitiques (Miocène sup.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 14 % SiO <sub>2</sub> 51,7 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,5% CaO 4% MgO 5,4 % K <sub>2</sub> O 0,6 %	Absorbant	environ 3 Mt
Ramena (Mascara 29-30)	Prox. RN97	Bentonite (Miocène)	Localement carbonatée		Couche lenticulaire de 3,5m
<b>M'Zila - Djebel Meni (Mostaganem)</b>	6 km RN90	Argiles bentonitiques (Miocène sup.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 13,85 % SiO <sub>2</sub> 64,5 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,9 % CaO 1,86% MgO 2,3 % K <sub>2</sub> O 0,97 %	Absorbant, forage. En exploitation par BENTAL (groupe ENOF) environ 13 000 t/an	1,2 Mt (15 niveaux) Assise de 20 m d'épaisseur
Ben Zagouani (Mostaganem)	Prox. RN11	Argiles bentonitiques carbonatées (Miocène sup.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6,91 % SiO <sub>2</sub> 45,1 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,1 % CaO 16,1% MgO 1,85 % K <sub>2</sub> O 1,52 %	Absorbant, forage	Assise de 20 m (sous niveau de diatomite)
Djebel Setfoora (Mostaganem)	Prox. RN90	Argiles bentonitiques carbonatées (Miocène sup.)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 4,9 % SiO <sub>2</sub> 28 à 41 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 3,5 à 4,9% CaO 13,8 à 27% MgO 2,45 % K <sub>2</sub> O 1,5 à 1,7%	Absorbant, forage	Assise de 20 m (extension du gisement de M'Zila)

*Principaux gisements de bentonite de la région ouest  
Hamma Boughrara et M'Zila sont  
les deux gisements en exploitation*

Tableau 3.4. Principaux gisements de bentonite de la région Est d'Algérie [63].

Gisement (wilaya)	Accès	Géologie	Qualité	Utilisations (Production)	Réserves, conditions de gisement
Draa Saïdia (Sétif)		Crétacé supérieur	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 26,05 % SiO <sub>2</sub> 58,4 % Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2,5 % CaO 3,8% MgO 0,97 % K <sub>2</sub> O 0,6 % (argile grise)	Charge, adsorbant, blanchiment	0,8 Mt
Bou Kramba (Skikda)	Proche RN3, Skikda : 17 km	Argiles bentonitiques (Paléogène)	Montmorillonite : 99%	Absorbant, forage	Forte épaisseur (30m), extension (50m) à préciser
Indice n°22 El Arrouch Nord (Skikda)	Prox. RN3 Port : Skikda 30 km	Argiles bentonitiques (Paléogène)	Argiles homogènes		1 km <sup>2</sup>
Salah Bouchaour Est (Skikda)	W201	Argiles bentonitiques (Paléogène)	montmorillonite 90%, quartz 10%	Absorbant, forage	Epaisseur 2 à 8 m, extension 100 m à préciser
Rhoufi (Batna)	RN31 Batna 100 km	Argiles bentonitiques (Paléogène)		Tous usages	Environ 1 Mt
Oued El Haï (Biskra)		Argiles bentonitiques (Miocène)	montmorillonite : 70 à 95%		Couche de 2 à 2,5 m d'épaisseur

### **3.3. Argiles pontées**

#### **3.3.1. Généralités sur les argiles pontées**

Les produits intercalés sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques ou minéraux, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfoliaire de minéraux argileux (en particulier la montmorillonite sodique). Les cations organiques sont le plus souvent des alkylammonium alors que les cations métalliques sont généralement des polyhydroxymétalliques (polymères inorganiques) obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré.

Le phénomène est initié par un processus d'échange cationique, où les cations échangeables (généralement Na<sup>+</sup>) du minéral argileux sont remplacés par les espèces intercalantes. Par calcination, ces dernières subissent une déshydratation et deshydroxylation en formant des oxydes métalliques appelés piliers qui gardent les couches silicatées bien séparées et par conséquent obtention d'un produit ponté.

Le processus d'intercalation et de calcination peut être schématisé sur la figure 3.3. Celui-ci présente des propriétés nettement meilleures que l'argile de base : grande stabilité

thermique, grande ouverture de pore, grande surface spécifique, meilleures propriétés adsorptives et une activité catalytique et photocatalytique importantes.

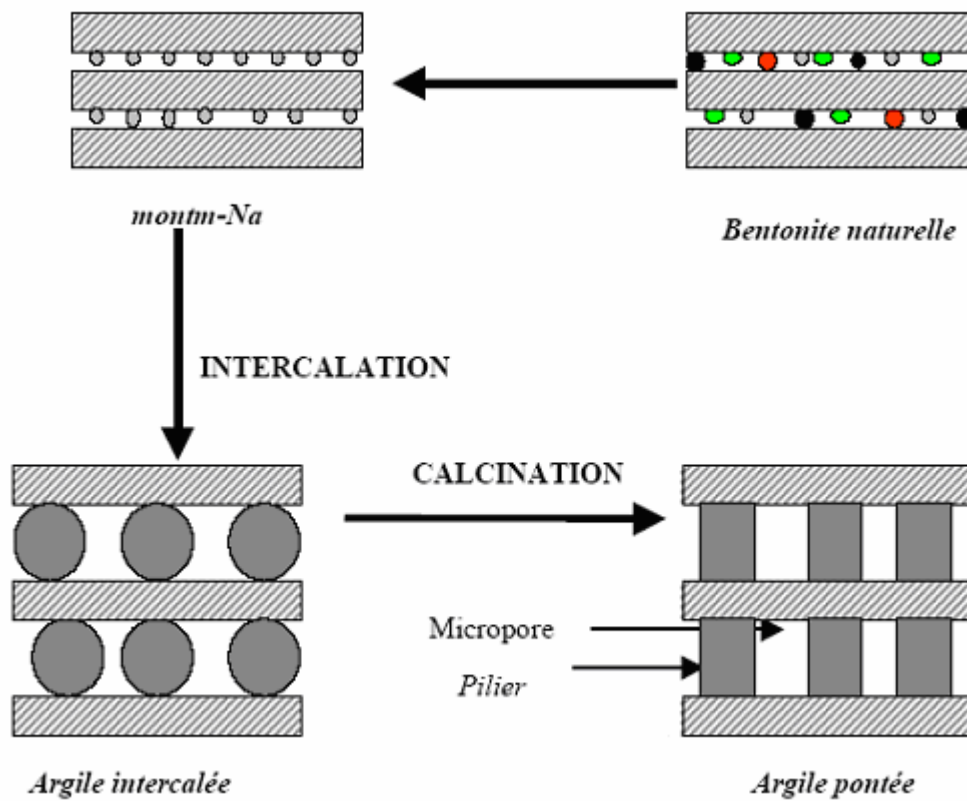


Figure 3.3. Modèle schématique de processus d'intercalation et formation des argiles à piliers.

L'histoire de ces produits montre que le développement a été très lent et que leur évolution a été le fruit de nombreuses recherches.

L'idée d'intercalation a été proposée pour la première fois depuis plus de 50 ans. C'est Barrer et Mc Load [64], qui ont employé des ions de tetraalkylammonium en tant qu'agents d'intercalation. L'inconvénient de ce matériau est l'instabilité thermique des piliers organiques (< 150 °C).



L'escalade des prix du pétrole en 1973 dans l'industrie pétrolière, a rencontré des problèmes de maximisation de la transformation du pétrole brut, en particulier les fractions lourdes, pour donner les composants d'essence. Une forte impulsion a été ainsi donnée au développement des argiles pontées avec stabilité thermique. Les recherches se sont dès lors orientées vers l'intercalation de cations polyhydroxymétalliques à base d'un seul cation tels que Al, Si, Zr, Fe, Ti, Cr ou bien de deux cations tels que Si-Al, Al-Zr, Al-Cr, Al-Cu.

### **3.3.2. Argiles pontées par le titane**

Les argiles pontées à base de titane ont eu une importance dans le domaine de la catalyse, à cause de leurs propriétés remarquables. Le titane a pris alors la propriété d'agent de pontage [65].

Dans ce qui suit, nous présentons en revue les différents travaux relatifs à ce domaine :

La montmorillonite intercalée par le titane a été préparée pour la première fois par Sterte en 1986 et Yamanaka en 1987. Les travaux de Sterte [66], ont donné des résultats qui montrent que les piliers de  $\text{TiO}_2$  dans la montmorillonite mènent à un développement du volume poreux environ  $0.2 \text{ m}^2/\text{g}$  et de surface spécifique ( $200\text{-}350 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et une stabilité thermique jusqu'à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ . Le polymère est obtenu par l'hydrolyse partielle du tetrachlorotitane ( $\text{TiCl}_4$ ) par une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations et différents rapports molaires. Yamanaka [67], a ponté la montmorillonite par l'hydrolyse de l'isopropoxyde de titane par l'acide chlorhydrique. La taille des piliers était de  $13,5\text{-}17 \text{ \AA}$ , la surface spécifique était d'environ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  et la stabilité thermique était supérieure à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Sterte [68], a exploité les résultats obtenus en 1986 à l'application de quelques argiles pontées dans le domaine du craquage catalytique. Il a prouvé que ce matériau est très stable thermiquement. Par ailleurs, Yamanaka [69], a utilisé un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde de titane pour le pontage de la montmorillonite. Après une calcination à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , la distance basale atteint plus de  $40 \text{ \AA}$ , la dimension des micropores formées était environ  $10\text{-}12 \text{ \AA}$ .

Dans un autre travail, Sychev [70], a utilisé une nouvelle méthode de préparation de montmorillonite intercalée par le titane en utilisant des cations de lithium, cobalt et de

calcium. La montmorillonite intercalée qui contient des cations de lithium a présenté la meilleure distance basale et la meilleure surface spécifique à différentes températures.

Pour leur part, Khalfallah et ses coéquipiers [71], ont étudié les paramètres influençant les caractéristiques des argiles intercalées par le titane. La calcination conduit à la formation des microporeux avec une grande surface spécifique (environ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et un espacement interfoliaire de  $15 \text{ \AA}$ .

D'un autre côté, Bouras et ses coéquipiers [72], ont préparé un complexe inorgano-organo-argileux. Ils ont utilisé un polymère cationique à base de titane et un tensioactif pour le pontage de la montmorillonite. Ce matériau avait un espace interfoliaire supérieur à  $20 \text{ \AA}$  et une grande stabilité thermique.

Par la suite, Ding et ses coéquipiers [14], ont ponté la montmorillonite par le titane par la technique de sol-gel en utilisant différentes méthodes de séchage, à l'air après une extraction de l'éthanol et un séchage supercritique (extraction par un fluide supercritique :  $\text{CO}_2$ ). Les différents essais ont montré que le matériau obtenu par séchage supercritique présente une meilleure activité dans l'oxydation du phénol en phase aqueuse.

Ooka et ses coéquipiers [19], ont synthétisé des montmorillonites intercalées par l'hydrolyse de tétraisopropoxyde de titane par l'acide chlorhydrique. Ils ont utilisé un traitement hydrothermique afin d'étudier la cristallinité des piliers  $\text{TiO}_2$  en anatase. Cette étude montre qu'en échangeant les conditions de traitement hydrothermique ( $T = 200$  à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $t = 1$  à  $24\text{h}$ ), la taille et le diamètre moyen de pore atteignent  $40\text{-}90 \text{ \AA}$ . Une meilleure activité photocatalytique a été présentée par ces matériaux dans la dégradation du trichloréthylène contenu dans l'eau. Ensuite des recherches plus approfondies par Awate et Suzuki [17], Horio et ses coéquipiers [73], ont montré que les montmorillonites intercalées par le titane obtenus par le traitement hydrothermique présentent les meilleurs propriétés texturales, supériorité d'adsorption et meilleure dégradation photocatalytique des colorants basiques (bleu méthylène et bleu pur victoria) et d'endocrine disruptors en comparaison à celles obtenues par l'échange ionique conventionnel.

Valverde et ses collaborateurs en 2002, Asencio et ses collaborateurs en 2003, ont étudié les paramètres influençant les propriétés texturales de la montmorillonite intercalée

par le titane. Les travaux de Valverde et ses collaborateurs [74], ont donné des résultats qui montrent que les piliers de  $\text{TiO}_2$  dans la montmorillonite mènent à un développement de la distance basale environ  $24 \text{ \AA}$  et une stabilité thermique au dessus de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en fixant les paramètres suivantes : rapport molaire  $\text{HCl} / \text{Ti} = 2.5$ , rapport de  $\text{Ti}/ \text{argile}$  égale à  $15 \text{ mmol/g}$  et suspension argileuse  $0.15\%$ . Le polymère est obtenu par l'hydrolyse partielle d'éthoxyde de titane par une solution d'acide chlorhydrique. Asencio et ses collaborateurs [75], ont intercalé la montmorillonite par l'hydrolyse d'alkoxyde de titane par l'acide chlorhydrique. La distance basale était de  $26 \text{ \AA}$ , surface spécifique d'environ  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  et stabilité thermique au dessus de  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en utilisant : le methoxyde de titane, rapport de  $15 \text{ mmol}$  de  $\text{Ti/g}$  d'argile et suspension argileuse  $0.13\%$ .

Dans le même axe de recherche, Yochida et ses collaborateurs [20, 76], ont intercalé différents types d'argile (saponite, montmorillonite, fluorine mica et fluorine hectorite) par l'hydrolyse de tétraisopropoxyde de titane par l'acide acétique. La distance basale était de  $43\text{-}56 \text{ \AA}$  et la surface BET calculée à partir d'isotherme d'adsorption d'azote  $\text{N}_2$  était de  $268\text{-}402 \text{ m}^2/\text{g}$  et à partir d'adsorption de  $\text{H}_2\text{O}$  était de  $177\text{-}277 \text{ m}^2/\text{g}$ . Ils ont montré par la suite que l'augmentation d'hydrophobicité des différents matériaux est en accord avec l'adsorption et la dégradation photocatalytique du toluène vapeur dans l'air et d'ester phtalate dans l'eau.

Khalaf et ses collaborateurs [21], ont synthétisé des montmorillonites intercalées par l'hydrolyse de tétraisopropoxyde de titane par l'acide chlorhydrique ou par l'acide acétique. L'étude de la variation du rapport  $\text{Ti}/\text{argile}$  et les modes de calcination a été présentée. Une grande activité photocatalytique a été trouvée pour un rapport  $\text{Ti}/\text{argile}$  égal à  $10 \text{ mmol/g}$ , préparée en utilisant  $\text{HCl}$  et calciné par micro-ondes. Ils ont trouvé que ce matériau est moins actif que Degussa P25 pour l'élimination de 4-chlorophénol dans l'eau, mais plus actif pour l'élimination du méthanol dans l'air.

Enfin, tous ces progrès suggèrent de nouvelles possibilités pour l'application des argiles pontées. Cependant, le but principal recherché dans cette étude est l'emploi de ces solides comme photocatalyseurs dans la technologie de l'oxydation sélective des hydrocarbures liquides notamment les alkylbenzènes (toluène, ethylbenzène, orthoxylène et paraxylène).

## **CHAPITRE 4**

### **MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES**

#### **4.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les techniques de préparation et de caractérisation des bentonites pontées au titane et leur application dans des réactions photocatalytiques pour l'oxydation sélective des alkylaromatiques à savoir: toluène, paraxylène, orthoxylène et ethylbenzène.

Les analyses de caractérisation de montmorillonite-Na et des photocatalyseurs ont été réalisées en collaboration avec l'équipe de recherche de laboratoire de la catalyse, sous la direction du professeur José Luis Valverde Palomino, département de chimie de l'ingénieur, faculté des sciences chimiques, université de Castilla-La Mancha, Ciudad Real, Espagne.

Les tests d'oxydation photocatalytiques des alkylbenzènes ont été réalisés faits en collaboration avec l'équipe de recherche du laboratoire de photocatalyse et photoélectrocatalyse sous la direction du professeur Andrea Maldotti, département de chimie, université de Ferrara, Borsari, Italie.

#### **4.2. Préparation des photocatalyseurs à base de la bentonite**

##### **4.2.1. Echantillonnage**

La bentonite brute dite "Roussel" obtenue des gisements de Maghnia - Algérie (figure 4.1), est connue par sa meilleure pureté comparée à celle des gisements de Mostaganem – Algérie qui contient un peu plus d'oxyde de fer. C'est pour cette raison, que nous avons choisi de l'utiliser dans la photooxydation des alkylaromatiques (toluène, orthoxylène, paraxylène et ethylbenzène).

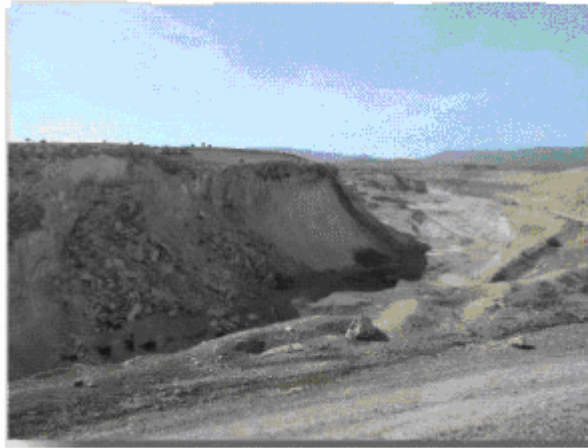


Figure 4.1. Gisement de bentonite miocène de Hammam Boughrara (Roussel).

#### **4.2.2. Purification de la bentonite**

Le but de cette purification est d'éliminer d'une part les impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite,...) qui se trouvent dans la bentonite naturelle, et d'autre part, de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par le sodium (bentonite homoionique sodique) et surtout l'obtention des fractions granulométriques  $< 2 \mu\text{m}$ . La procédure de purification et homoionisation a été reportée antérieurement [77, 78].

L'échantillon de bentonite Roussel de (Maghnia) (10% en poids) est dispersé dans cinq litres d'eau distillée et le mélange est agité mécaniquement pendant une durée de huit heures afin d'assurer une meilleure dispersion (obtention d'une solution colloïdale).

Après une décantation de la suspension dans des éprouvettes de deux litres, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1M) et la suspension est soumise de nouveau à une agitation mécanique pendant une durée de quatre heures de contact. Cette opération est répétée quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile par l'ion sodium ( $\text{Na}^+$ ). Afin d'éliminer l'excès de NaCl, nous avons procédé à des lavages successifs par de l'eau distillée jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile.

La suspension est ensuite mise dans des éprouvettes de deux litres et la fraction inférieure à  $2 \mu\text{m}$  est siphonnée par aspiration des dix premiers centimètres à l'aide d'une

pipette Robinson-Kohn après une durée de huit heures selon la loi de Stokes. Le reste est réagité. Nous recommençons l'opération autant de fois jusqu'à ce que la fraction sus-jacente de la suspension de 10 cm devienne presque limpide après huit heures de repos. La suspension obtenue est séparée et est lavée cinq fois à l'eau distillée par centrifugation à grande vitesse (2300 tours / min) pendant 30 minutes afin d'éliminer l'excès du sel.

Enfin, pour éliminer les sels résiduels, nous avons procédé au traitement final des échantillons par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues sont mises dans des sacs d'acétate de cellulose. Ces derniers sont plongés dans des cristallisoirs remplis à moitié d'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif.

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

Par la suite, la montmorillonite sodique obtenue est séchée à 40°C pendant 72 heures afin d'éliminer l'eau qu'elle contient. Nous la symboliserons dans la suite de cette étude par montmorillonite-Na.

Le mode opératoire de traitement et purification de cette bentonite est schématisé dans l'organigramme illustré par la figure 4.2.

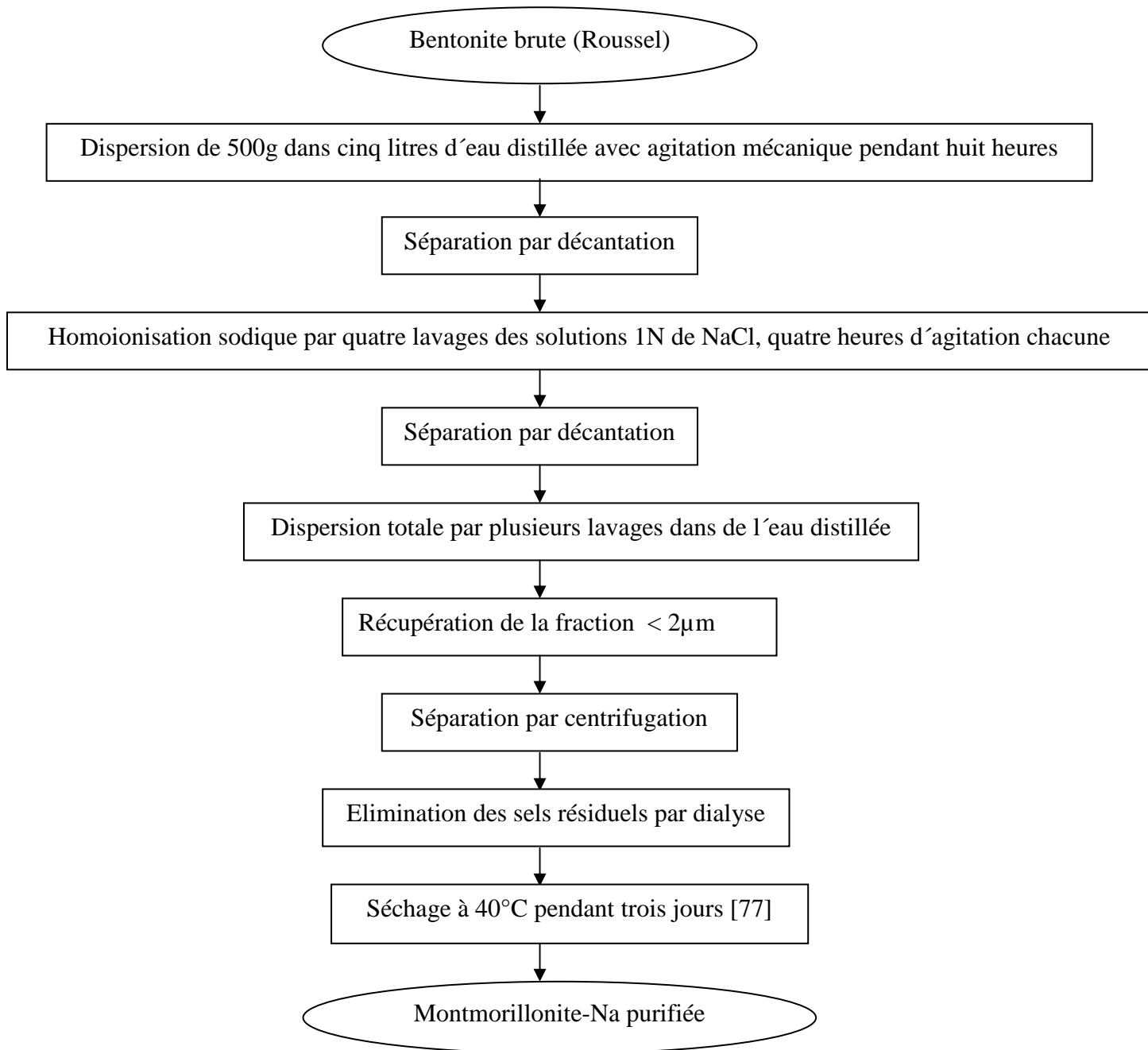


Figure 4.2. Organigramme montrant le schéma descriptif de la purification de la bentonite.

#### **4.2.3. Pontage de la montmorillonite par le titane**

Le pontage se fait en deux étapes, la première est la préparation des solutions polymériques à base de titane et la deuxième consiste à l'intercalation de montmorillonite-Na par ces polymères afin d'espacer le mieux possible les feuillets du minéral et créer des micropores dans ce dernier.

Les différentes étapes de préparation des photocatalyseurs sont récapitulées dans l'organigramme illustré par la figure 4.3 qui suit :

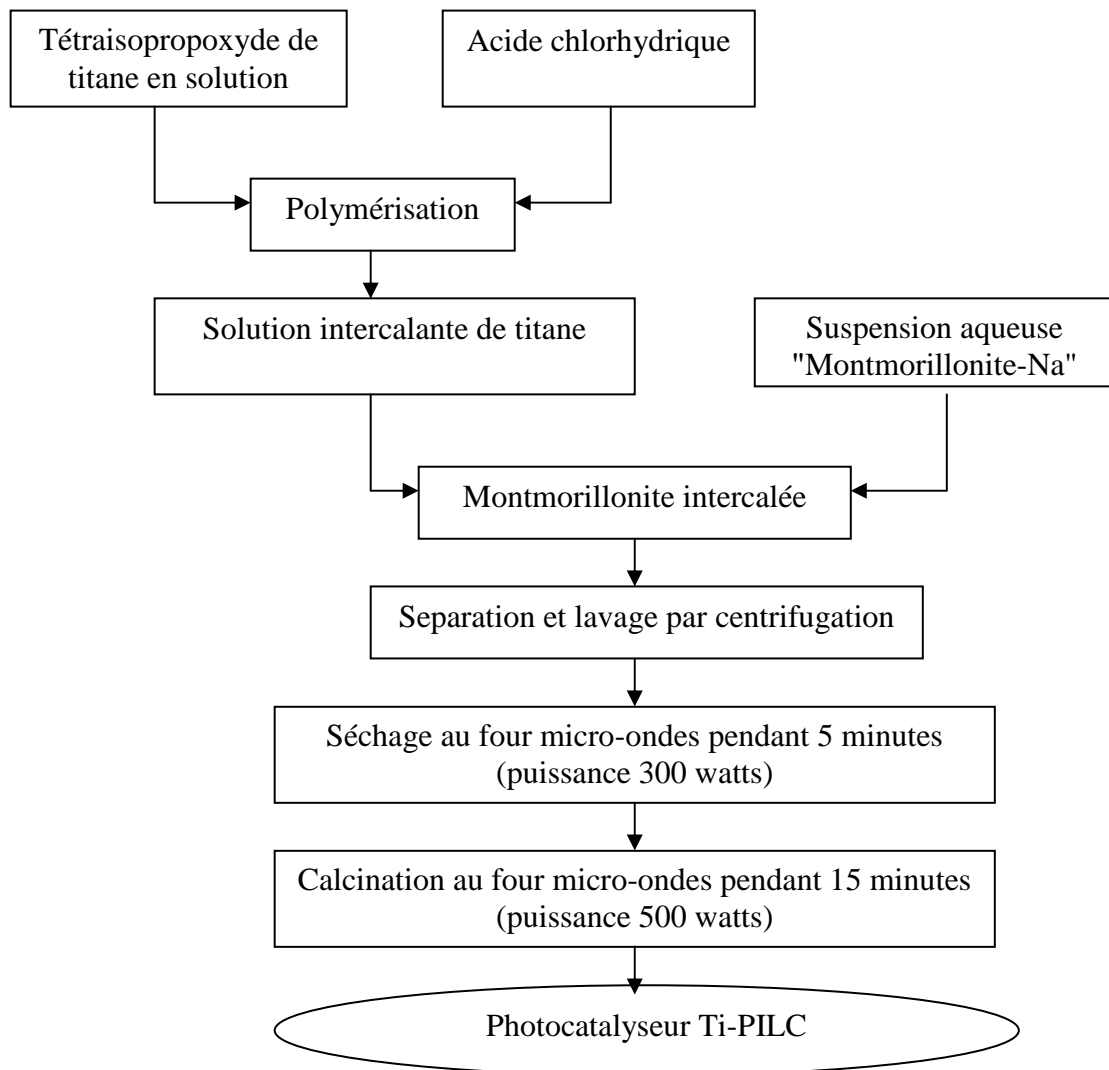


Figure 4.3. Organigramme montrant le schéma descriptif de la préparation du photocatalyseur Ti-PILC.

Cette opération a été réalisée selon des conditions opératoires optimisées par des travaux antérieurs, essentiellement ceux établis par Yoneyama [12] avec certaines modifications. Ainsi Yoneyama a utilisé un rapport Ti/montmorillonite-Na égal à 40 mmol/g impliquant une concentration d'acide de mélange égal à 0,61 M et le séchage a été réalisé sous air libre à la température ambiante. Notre travail consiste à utiliser une solution de tétraisopropoxyde de titane ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter à une solution d'acide chlorhydrique (1 M) afin d'obtenir un rapport molaire



HCl/Ti = 4. La solution résultante est mise sous agitation magnétique pendant trois heures à température ambiante. Le polymère ainsi préparé est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 1 mL/min à une suspension aqueuse de montmorillonite-Na (1% en poids) de façon à avoir un rapport Ti/montmorillonite-Na = 10 mmoles/g. Ce mélange ayant une concentration d'acide de 0,3 M est soumis à une agitation pendant trois heures à 50 °C pour assurer l'insertion des polycations dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite. Le solide ainsi obtenu est séparé de la solution par centrifugation, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séché au four micro-ondes à puissance moyenne de 300 watts pendant 5 minutes et enfin calciné à 500 watts pendant 15 minutes. Ce photocatalyseur est nommé Ti-PILC (i).

Un autre matériau a été préparé à la suite d'une procédure différente de la précédente, selon des conditions opératoires optimisées par des travaux antérieurs, essentiellement ceux établis par Valverde [74] avec certaines modifications. Ainsi, Valverde a utilisé une solution d'éthoxyde de titane, une suspension aqueuse de montmorillonite-Na (0.15% en poids), un rapport Ti/montmorillonite-Na = 15 mmoles/g sous agitation pendant douze heures. Le solide est séché à 60 °C puis calciné pendant deux heures à différentes températures : 200, 300, 400 et 500 °C. Notre travail consiste à utiliser une solution de tétraisopropoxyde de titane ajoutée goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à décanter à une solution d'acide chlorhydrique (5 M) afin d'obtenir le rapport molaire HCl/Ti = 2.5. La solution résultante est mise sous agitation magnétique pendant trois heures à température ambiante. Le polymère ainsi préparé est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 1 mL/min à une suspension aqueuse de montmorillonite-Na (0.5% en poids) de façon à avoir un rapport Ti/montmorillonite-Na = 10 mmoles/g. Ce mélange avec une concentration d'acide de 0,1 M est soumis à une agitation pendant 16 heures. Le solide ainsi obtenu est séparé de la solution par centrifugation, il est lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée puis séché et calciné comme indiqué ci-dessus. Ce photocatalyseur est nommé Ti-PILC (ii).

Dans les deux cas, la calcination a été effectuée avec le traitement microondes car cette procédure conduit à des matériaux photocatalytiques avec une activité élevée à celle obtenue avec le chauffage conventionnel [21, 22]. Cette différence réside dans le fait que le traitement microondes favorise le transport des molécules d'eau vers la surface du solide

afin d'inhiber la formation des irrégularités à se comporter comme des centres de recombinaison des charges photoproduites [21, 22].

Il est à signaler que les solutions polymériques préparées doivent être limpides et dépourvues de toute particule solide afin d'éviter la formation des précipités d'hydroxydes de titane.

#### **4.4. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs**

Dans ce qui suit, nous présentons les différentes techniques utilisées pour la caractérisation de nos échantillons à savoir montmorillonite-Na, Ti-PILC (i) et (ii).

- L'analyse par fluorescence X a été utilisée afin de déterminer la composition chimique de montmorillonite-Na qui est la matière de base pour la préparation des montmorillonites pontées au titane.

- L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) et les propriétés texturales, ont été utilisées afin de suivre l'évolution de la distance basale, de la phase anatase, de la surface spécifique, du volume microporeux, de la surface microporeuse et du volume poreux de la montmorillonite avant et après le pontage.

- L'analyse par spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif (SEA-PCI) a été utilisée afin de déterminer les pourcentages de dioxyde de titane dans les montmorillonites après le pontage.

- L'analyse par spectroscopie UV visible en réflexion diffuse, a été étudiée afin de confirmer le chargement de dioxyde de titane à l'intérieur des montmorillonites pontées.

- La détermination de l'acidité de surface des montmorillonites pontées et de la montmorillonite sodique a été étudiée par thermodésorption programmée de l'ammoniac (TDPA)

##### **4.3.1. Fluorescence X**

La spectrométrie de fluorescence X, est une méthode d'analyse chimique élémentaire utilisant une propriété physique de la matière, la fluorescence de rayons X.

Lorsqu'on bombarde une matière avec des rayons X, elle réémet de l'énergie sous forme de rayons X ; c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon. En analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse de la montmorillonite-Na a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre de fluorescence X de marque "Philips", de type "Pw 2540 vrc sample changer" et de modèle "Magix Pro" piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

La méthode de préparation d'échantillon consiste à mélanger 0,5 g de montmorillonite-Na calciné dans un four à 1100 °C pendant trois heures avec 5 g de tétraborate de dilithium ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) séché à 110 °C et trois gouttes de lithium de brome (LiBr). Le mélange ainsi obtenu est comprimé dans un autre appareil de marque "Philips" et de modèle "prl.X<sub>3</sub>" afin d'obtenir des pastilles solides spéciales destinées à l'analyse.

#### **4.3.2. Diffraction des rayons X (D.R.X).**

Lors d'un traitement thermique d'un matériau, différentes réactions peuvent avoir lieu, par exemple: déshydratation, évaporation et liquéfaction de certaines substances, transformation de phases cristallines, dissolution et cristallisation de nouvelles phases.

La diffraction des rayons X permet de suivre l'évolution des phases cristallines lors d'un tel traitement. Cette méthode ne constitue pas une analyse chimique, car les phases amorphes ne peuvent pas être déterminées. Par contre elle permet d'établir les modifications cristallines (polymorphes) des phases présentées et de les quantifier. Cette information est utile, car la réactivité de différentes formes polymorphiques peut varier considérablement, par exemple le  $\text{TiO}_2$  est relativement stable sous forme de rutil mais réagit facilement sous forme d'anatase.

L'identification des phases cristallines par diffraction des rayons X est rendue possible grâce aux périodicités de l'arrangement atomique (structure) des cristaux qui sont uniques d'une phase à l'autre. Ces périodicités sont dues à un empilement de plans identiques dans un cristal et sont décrites par des longueurs correspondant aux distances

entre les plans d'empilement. Cette distance entre les plans réticulaires est nommée distance réticulaire "d" et est donnée par la loi de Bragg :

$$\lambda = 2 d \sin \theta \quad (4.1)$$

Ou d : distance interréticulaire.

$\lambda$  : longueur d'onde du rayonnement (Å).

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

Dans notre cas, l'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de marque "Philips" et de type "Pw 1710" doté d'une anticathode en cuivre et d'un filtre de nickel utilisant une raie  $K_{\alpha}$  de cuivre ( $\lambda = 1,5405$ ). Cet appareil est géré par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

La plage  $2\theta$  balayée varie de  $2^{\circ}$  à  $40^{\circ}$  et les diffractogrammes relatives à la montmorillonite-Na et Ti-PILC (i et ii) sont obtenues en utilisant des poudres très fines.

#### **4.3.3. Spectroscopie UV visible en réflexion diffuse**

Les spectres UV visible des échantillons (montmorillonite-Na, Ti-PILC (i), Ti-PILC (ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25) ont été enregistrés avec un spectrophotomètre JASCO V-570 équipé d'un accessoire de réflexion diffuse, les valeurs R% ont été transformées par la formule de Kubelka Munk.

#### **4.3.4. Mesures texturales (Méthode de B.E.T)**

La texture d'un solide est définie par sa surface spécifique et sa structure poreuse. Une méthode couramment employée pour caractériser la texture poreuse des catalyseurs, est l'analyse des isothermes d'adsorption et de désorption.

Dans notre cas, la surface spécifique des argiles est estimée par la méthode B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller) (voir appendice A). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique de type "Micromeritics ASAP 2010". Une masse 0,2 g d'échantillon (montmorillonite-Na, Ti-PILC i et ii), est soumise à un dégazage pendant 16 heures à 180 °C sous vide  $6,6 \times 10^{-9}$  bar. Le volume poreux est évalué à partir d'adsorption de  $N_2$  à une pression relative  $p/p_0$  égale à 0,95.

La distribution de la taille des micropores (diamètre  $< 20 \text{ \AA}$ ) est déterminée en utilisant la méthode de Horvath-Kawazoe (HK) [79] (voir appendice B) alors que la distribution de la taille des mésopores ( $20 \text{ \AA} < \text{diamètre} < 100 \text{ \AA}$ ) est obtenue en appliquant la méthode de Barrer-Joyner-Halenda (BJH) [80] (voir appendice C).

#### **4.3.5. Spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif (SEA-PCI)**

C'est une méthode d'analyse élémentaire qui permet de mesurer les teneurs en éléments métalliques et quelques éléments non métalliques, mais elle ne renseigne pas sur la forme chimique sous laquelle se trouvent ces éléments dans l'échantillon. Dans notre cas, c'est la détermination du titane (% en poids) contenu dans la montmorillonite-Na et Ti-PILC (i) et (ii).

Le principe de la spectrométrie d'émission atomique par couplage en plasma induit est basé sur la formation d'un plasma dans un flux de gaz rare. Ce plasma est formé à partir d'une décharge électrique créée dans un flux d'argon gazeux. L'argon circule dans une série de tubes de quartz concentriques (torche), entourés par une spire (bobine d'induction). Le passage d'un courant alternatif dans la bobine d'induction produit un champ électromagnétique qui engendre des courants induits. La torche étant alimentée en argon, ces courants produisent une étincelle qui permet l'excitation de l'argon gazeux. Les électrons sont alors accélérés par le champ électromagnétique. Il en résulte une collision entre les atomes d'argon et la production d'un grand nombre d'électrons et d'ions argon, eux-mêmes accélérés. Ce processus se poursuit jusqu'à ce qu'une partie du gaz soit ionisé. On obtient alors un plasma à une température voisine de 10000 K. L'échantillon liquide est nébulisé puis transmis vers le plasma. Il subit différentes étapes (décomposition, atomisation et ionisation) qui conduisent à une excitation des atomes et des ions. Après cette excitation, les atomes contenus dans l'échantillon émettent de la lumière avec une longueur d'onde qui leur est caractéristique. Cette lumière est transmise par l'intermédiaire du système optique (réseau + prisme) vers un détecteur qui permet le dosage. Les ions

excités émettent un rayonnement dont la longueur d'onde est caractéristique de l'élément. L'intensité du rayonnement émis est proportionnelle à la concentration de l'élément dans l'échantillon.

#### **4.3.5.1. Etablissement de la courbe d'étalonnage**

Nous préparons par dilution dans l'eau, une série de solutions de différentes concentrations à partir de la solution standard de titane (1000 mg /L de Ti dans H<sub>2</sub>O) et analysées par la suite analysées par SEA-PCI. Nous établissons alors la droite représentant l'intensité de rayonnement émis en fonction de la concentration de titane (la droite d'étalonnage passe par l'origine).

#### **4.3.5.2. Analyse quantitative par SEA-PCI**

L'appareil utilisé est un analyseur VARIAN Liberty-RL Séquentiel SEA-PCI. La manipulation consiste à ajouter 5 mL d'acide fluorhydrique HF (45%) à 0,1 g de chaque échantillon. Les suspensions résultantes sont mises dans un four micro-ondes (puissance 1000 watts) pendant 30 minutes, ou la température est augmentée de 0 °C à 220 °C pendant 7 minutes et est maintenue constante par la suite à 220 °C pendant 13 minutes puis elle est diminuée jusqu'à 21 °C pendant 10 minutes.

Les analyses SEA-PCI sont réalisées après addition de l'eau distillée à chaque suspension jusqu'à 100 mL. L'erreur de ces mesures est de l'ordre de  $\pm 1\%$ .

La concentration de titane considéré est déterminée par rapport à l'étalonnage pré-établi et le titane chargé (% en poids) dans les échantillons, est donnée par la relation suivante :

$$\text{Ti (\% en poids)} = [(\text{PPm (mg/L)} \times V_{\text{solution}} (\text{L})) / (1000 (\text{mg/g}) \times M (\text{g}))] \times 100$$

(4.2)

Où PPm : Concentration de titane dans l'échantillon donné par l'appareil.

$$V_{\text{solution}} = 0.1 \text{ L}$$

M : Masse d'échantillon.

#### **4.3.6. Mesure d'acidité totale**

L'acidité totale d'un solide est une propriété très importante qui conditionne le rendement et la sélectivité de certaines réactions chimiques catalysées par ce solide. L'étude de l'acidité de surface des différents échantillons à savoir : montmorillonite sodique et montmorillonites pontées par le titane (i) et (ii), est réalisée par la thermodésorption programmée de l'ammoniac (TDPA) en utilisant un analyseur micrométrique TPD/TPR 2950 avec un détecteur de conductivité thermique (T.C.D). Nous avons utilisé un réacteur tubulaire en quartz où nous avons introduit la laine de verre à l'intérieur et on l'a pesé. L'échantillon (0,2 g de chacun) est mis dans ce réacteur et est prétraité dans un débit d'hélium (> 99,99%), avec une vitesse de chauffage de 15 °C/min jusqu'à la température de 400 °C. Après une période d'une heure à cette température, l'échantillon est refroidi à 180 °C puis saturé dans un courant d'ammoniac pendant 15 minutes. Nous avons choisi ce temps de saturation puisque les expériences de contrôle à 15, 20, 25 et 30 minutes donnent des résultats très similaires de TDPA. L'échantillon est laissé ensuite équilibré dans un flux d'hélium à 180 °C pendant une heure. L'ammoniac est alors désorbé en utilisant une rampe de température de 15 °C/min jusqu'à l'obtention de la même température utilisée en prétraitement. L'acidité totale est définie comme la densité totale de sites acides, obtenus par intégration de l'aire au-dessous de la courbe (signal T.C.D en fonction de la température).

Quand à la détermination du type d'acidité, l'adsorption de la pyridine est la plus connue pour différencier les deux types de sites acides de Lewis et de Bronsted. Mais en fonction des moyens disponibles, l'étude des sites acides a été faite approximativement par les spectres de désorption d'ammoniac. La courbe représentant signal de T.C.D en fonction de la température d'adsorption contient deux pics qui ont été classés comme faible acidité (150-190 °C) et forte acidité (> 250 °C). L'usage de ces pics ne repose sur aucun pic des sites acides spécifiques de Bronsted ou Lewis mais il a été un moyen pratique de classer la force de distribution d'acide obtenu par cette méthode [81]. La moyenne d'erreur relative à la détermination de l'acidité est inférieure à 3%. Les résultats sont affichés automatiquement sur ordinateur par utilisation du poids de chaque échantillon après analyse.

Cependant, la technique la plus fiable est l'adsorption-désorption de la pyridine en raison de sa bonne corrélation avec la distribution des centres acides prédire en théorie [82]

#### **4.4. Méthode d'analyse (Chromatographie en phase gazeuse)**

La caractérisation des produits de réaction d'oxydation durant la réalisation de la partie expérimentale a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse.

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est, comme toutes les techniques de chromatographie, une méthode qui permet de séparer des molécules d'un mélange éventuellement très complexe de natures très diverses. Elle s'applique principalement aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. Elle est de plus en plus utilisée dans les principaux domaines de la chimie.

Le mélange à analyser est vaporisé à l'entrée d'une colonne, qui renferme une substance active solide ou liquide appelée phase stationnaire, puis il est transporté à travers celle-ci à l'aide d'un gaz porteur (ou gaz vecteur). Les différentes molécules du mélange vont se séparer et sortir de la colonne les unes après les autres après un certain laps de temps qui est fonction de l'affinité de la phase stationnaire avec ces molécules.

L'appareil utilisé est un chromatographe de marque HP 6890 série, muni d'un détecteur à ionisation de flamme et piloté par un micro-ordinateur pour l'exploitation des résultats.

Les conditions chromatographiques optimales appliquées pour la caractérisation des produits des tests photocatalytiques des alkylaromatiques sont : une colonne capillaire HP-WAX de longueur 30 m, de diamètre 0,32 mm et d'épaisseur 0,5  $\mu\text{m}$ . La phase stationnaire est le polyéthylène glycol réticulé.

- Température initiale (colonne) = 50 °C.
- Température finale (colonne) = 130 °C.
- Vitesse de chauffage = 15 °C/min (de 50 °C à 130 °C).
- Pression = 15,3 kPascal.
- Température de l'injecteur = 250 °C.
- Température de détecteur = 300 °C.
- Débit de gaz vecteur ( $\text{N}_2$ ) = 4 mL/min.
- Débit d'air = 450 mL/min.
- Débit d'hydrogène = 40 mL/min.



L'injection se fait à l'aide d'une seringue Hamilton et le volume d'échantillon injecté = 1  $\mu$ L.

L'analyse quantitative des produits d'oxydation (benzaldéhyde, orthotolualdéhyde, paratolualdéhyde, acétophénone, cyclohexanol et cyclohexanone) a été effectuée à l'aide des des solutions étalons (solutions standards).

Toutes les valeurs reportées dans le chapitre qui suit représentent la moyenne arithmétique de trois analyses différentes.

#### **4.5. Mise en œuvre des tests photocatalytiques**

Dans cette partie, nous allons utiliser nos matériaux synthétisés précédemment ainsi que le TiO<sub>2</sub> degussa-P25 (commercial) comme photocatalyseurs pour l'oxydation des alkylaromatiques (toluène, orthoxylène, paraxylène, ethylbenzène) choisis comme des modèles des produits de base.

Chaque test photocatalytique a été répété trois fois dans le but d'évaluer l'erreur qui est restée dans l'intervalle de  $\pm 5\%$  autour de la valeur moyenne.

##### **4.5.1. Description du photoréacteur**

Le photoréacteur utilisé pour la réalisation de ce travail est un tube cylindrique fermé en verre de pyrex et de capacité volumétrique de 15 mL. L'irradiation UV est réalisée avec une lampe externe à pression de mercure Helios italquartz Q400 dont le refroidissement est assuré par un ventilateur. Les flux des photons ont été de 15 mW cm<sup>-2</sup>, mesurés avec un radiomètre ultraviolet MACAN UV 203X.

La sélection de la lumière est réalisée à l'aide d'un filtre en verre qui ne laisse passer que des radiations dont la longueur d'onde est supérieure à 290 nm. La figure ci-dessous représente des photos d'installation photocatalytique et le phoréeacteur utilisés dans la partie expérimentale.

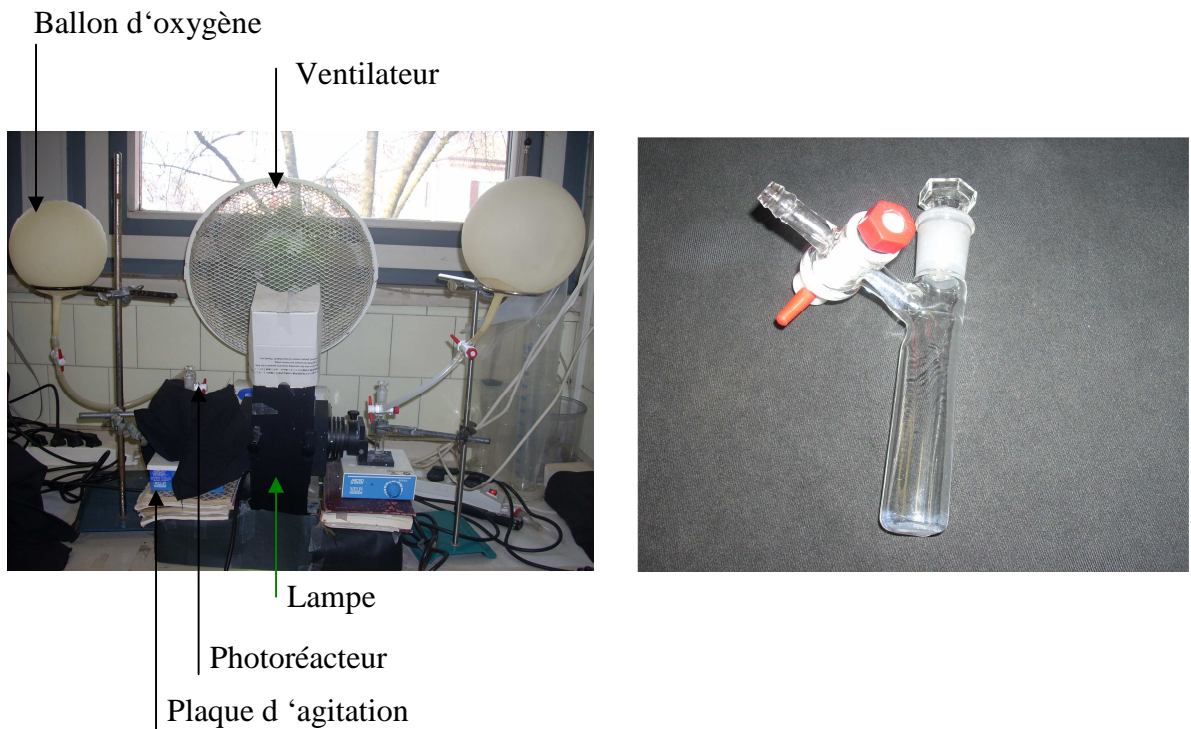


Figure 4.4. Photos montrant l'installation photocatalytique et le photoréacteur utilisés.

#### **4.5.2. Détermination de dioxyde de carbone**

La détermination de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) est réalisée à travers des mesures électrochimiques. Pour chaque test photocatalytique, le dioxyde de carbone est déterminé en gardant le réacteur hermétiquement fermé comme décrit ci-dessus. A la fin d'irradiation et à l'aide d'une seringue, 3 mL de solution NaOH de concentration 0.05 M sont mises dans le réacteur et le mélange est agité manuellement pendant trois minutes afin que le CO<sub>2</sub> formé réagisse avec la solution NaOH selon la réaction suivante :



La solution résultante est centrifugée afin de séparer les deux phases. Par la suite, la phase aqueuse qui contient l'ion HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> est analysée par un pH mètre (Basic 20 crisson). La manipulation consiste à mélanger 1 mL de solution saturée d'acide citrique monohydraté à 2 mL de cette solution afin de récupérer le CO<sub>2</sub> selon la réaction :



La solution ainsi obtenue est agitée magnétiquement et son potentiel (E) est déterminé à l'aide d'une électrode de détection de CO<sub>2</sub> (mod.9666).

A travers une série de solutions de carbonate d'hydrogène de sodium (NaHCO<sub>3</sub>) de différentes concentrations connues, le tracé de la courbe d'étalonnage s'effectue (E = f (log [NaHCO<sub>3</sub>])) et à partir de l'équation de celle-ci, les concentrations des solutions inconnues seront déterminées. Les expériences sont réalisées dans l'obscurité afin d'évaluer le CO<sub>2</sub> atmosphérique.

#### **4.5.3. Tests d'oxydation photocatalytique sélective des alkylbenzènes**

Toutes les expériences photocatalytiques sont réalisées dans un réacteur fermé en irradiant les quantités désirées des photocatalyseurs agitées dans 3 mL de solution et thermostatées à 26 ±1 °C. Le réacteur est rempli d'oxygène avant irradiation afin d'assurer une pression atmosphérique.

Les dispersions sont laissées en obscurité pendant 20 minutes avant irradiation pour atteindre l'équilibre d'adsorption des réactifs.

##### **4.5.3.1. Effet de la concentration en photocatalyseur**

Vu que la concentration des catalyseurs est un paramètre important pour l'augmentation de la vitesse d'oxydation, nous avons jugé utile d'optimiser les quantités des suspensions des catalyseurs en présence de la lumière. Pour cette raison, nous avons utilisé un volume de 3 mL de chaque alkylbenzène pur mis en contact avec différentes quantités de catalyseurs de Ti-PILC (i), Ti-PILC (ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 chacun, sous agitation magnétique, à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de 26 ±1 °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr.

L'irradiation UV est effectuée pendant 60 minutes après adsorption à l'obscurité pendant 20 minutes. Les dispersions contenant les photocatalyseurs sont centrifugées et les produits restés adsorbés dans les poudres irradiées sont extraits avec le dichlorométhane (3 mL). Les phases organiques sont analysées par CPG.

#### **4.5.3.2. Test photochimique**

Afin d'évaluer la possibilité que l'oxydation photolytique directe d'alkylbenzene peut se produire dans les conditions expérimentales employées et du fait que la montmorillonite-Na ne contient pas le dioxyde de titane photoactif et la silice dispersée n'est pas photochimiquement active, nous avons procédé à des essais photochimiques.

Une quantité de 4 g/L de montmorillonite-Na ou de silice est irradiée dans 3 mL de chaque alkylaromatique pur employé, sous agitation magnétique, à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de  $26 \pm 1$  °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr. Après 60 minutes d'irradiation, la dispersion est centrifugée et la solution obtenue est analysée par CPG.

#### **4.5.3.3. Photooxydation des alkylaromatiques en présence de différents catalyseurs**

Afin de comparer l'activité photocatalytique de Ti-PILC (i et ii) avec celle de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25, nous avons réalisé des tests photocatalytiques dans les mêmes conditions opératoires.

Les quantités déjà optimisées des photocatalyseurs sont irradiées dans 3 mL de chaque alkylaromatique pur employé, sous agitation magnétique, à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de  $26 \pm 1$  °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr. L'irradiation UV est effectuée pour 60 minutes après adsorption à l'obscurité pendant 20 minutes. Les dispersions des produits ainsi obtenues sont centrifugées et les produits restés adsorbés dans les poudres irradiées sont extraits avec le dichlorométhane (3 mL). Les phases organiques sont analysées par CPG.

#### **4.5.3.4. Tests d'adsorption**

Afin de vérifier expérimentalement que l'adsorption des photoproduits primaires, est l'un des principaux facteurs contrôlant leur suroxydation en dioxyde de carbone, nous avons procédé à quelques tests d'adsorption. Pour cela, nous avons mélangé 3 mL de différentes concentrations de benzaldéhyde contenues dans le toluène avec 8g/L de catalyseur Ti-PILC (i), Ti-PILC (ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 chacun. Les mélanges sont agités magnétiquement à la température de  $26 \pm 1$  °C. Après adsorption à l'obscurité pendant 30 minutes, Les dispersions contenant les catalyseurs sont centrifugées et les solutions sont analysées par C.P.G.

D'autres expériences d'adsorption sont réalisées en mettant 1 g de Ti-PILC (i) ou Ti-PILC (ii) ou 0,2 g de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 dans un réacteur de 20 mL de volume. Ensuite la cellule est hermétiquement fermée et le mélange gazeux de toluène et cyclohexane est introduit à l'aide d'une seringue dont les concentrations finales sont toutes de l'ordre de 5 ppm. Le photocatalyseur est laissé en contact avec la phase gazeuse pendant 20 minutes. Les quantités de gaz non adsorbées par les solides en poudre sont déterminées par analyse chromatographique en phase gazeuse. Le rapport entre l'aire chromatographique après 20 minutes et l'aire initiale est calculé pour chaque gaz et le résultat obtenu relatif au toluène est divisé par celui obtenu du cyclohexane.

#### **4.5.3.5. Effet du temps d'irradiation**

Pour l'étude de l'activité photocatalytique des catalyseurs et la sélectivité des réactions des substrats par rapport aux produits carbonylés, nous avons réalisé l'irradiation prolongée en utilisant les quantités déjà optimisées de Ti-PILC (i) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 chacun, dispersé dans 3 mL de chaque alkylaromatique pur employé. Cette opération est réalisée à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de 26 ±1 °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr. Les solutions sont agitées magnétiquement pendant 20 minutes à l'obscurité avant irradiation afin de favoriser une grande adsorption à la surface du catalyseur.

La détermination des produits des réactions des alkylbenzènes est effectuée par analyse CPG en faisant des prélèvements pour chaque 30 minutes d'irradiation jusqu'à 240 minutes.

#### **4.5.3.6. Recyclage du catalyseur le plus efficace**

Afin de vérifier la possibilité de recycler le photocatalyseur sans la perte de son activité photocatalytique, nous avons procédé à son recyclage dans le cas du toluène. Une quantité de 4g/L de Ti-PILC (i) est irradiée dans 3 mL du toluène pur, sous agitation magnétique, à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de 26 ±1 °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr.

La solution est agitée magnétiquement pendant 20 minutes à l'obscurité avant irradiation. L'analyse du benzaldéhyde est effectuée par analyse CPG en faisant un prélèvement pour chaque 20 minutes d'irradiation durant 120 minutes de la réaction. Nous

avons séché le photocatalyseur dans l'étuve à 75°C pendant 10 minutes et nous avons répété trois fois la même expérience.

#### **4.5.3.7. L'oxydation compétitive des alkylbenzenes et cyclohexane**

Afin d'évaluer l'hydrophobicité et l'hydrophilicité des photocatalyseurs, des expériences d'adsorption concurrentielles sont effectuées en utilisant des solutions de cyclohexane contenant respectivement le toluène ( $1,9 \times 10^{-2}$  M) ou paraxylène ( $1,5 \times 10^{-2}$  M) ou orthoxylène ( $1,8 \times 10^{-2}$  M) ou ethylbenzène ( $1,3 \times 10^{-2}$  M) comme substrats. Les quantités optimales des photocatalyseurs Ti-PILC (i et ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 chacun, sont irradiées dans 3 mL de chaque solution du cyclohexane contenant l'alkylaromatique.

Le mélange est agité magnétiquement à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de  $26 \pm 1$  °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr. L'irradiation UV est effectuée pour 60 minutes après adsorption à l'obscurité pendant 20 minutes. Les dispersions des produits ainsi obtenues sont centrifugées et les produits restés adsorbés dans les poudres irradiées sont extraits avec le dichlorométhane (3 mL). Les phases organiques sont analysées par CPG.

#### **4.5.3.8. Usage des films de photocatalyseurs**

Vu l'importance d'utilisation des films de photocatalyseurs dans l'industrie, nous nous sommes proposés de préparer quelques films au laboratoire.

##### **4.5.3.8.1. Préparation (Méthode de graphite)**

La méthode de préparation des films de photocatalyseurs consiste à ajouter quelques gouttes de graphite à une quantité finement broyée de Ti-PILC (i) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 chacun, afin d'obtenir différents rapports massiques photocatalyseur/graphite. Ensuite, nous avons ajouté quelques gouttes d'isopropanol au mélange obtenu dans le but de former une crème homogène.

Les échantillons sont bien étalés sur des lames en pyrex de dimension 1 x 2,5 cm de manière à avoir une surface parfaitement plane. Ces dernières sont séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toute autres perturbations, puis dans l'étuve à 100 °C pendant 30 minutes.

#### **4.5.3.8.2. Utilisation**

Afin d'étudier la photoactivité de Ti-PILC (i) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25, quelques expériences ont été réalisées en mettant 4 mL de toluène pur en contact de différents rapports massiques photocatalyseur/graphite, sous agitation magnétique, à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de 26 ±1 °C et sous pression d'oxygène de ballon de 760 torr. Après 30 minutes d'irradiation, les solutions sont analysées par CPG.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS DES CARACTERISATIONS DES MATERIAUX

#### **5.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous résumons nos résultats expérimentaux ainsi que leurs interprétations. Nous analyserons respectivement les résultats relatifs aux caractérisations physico-chimiques des matériaux synthésés, suivis par ceux des tests d'oxydation photocatalytiques sélectifs des alkylaromatiques en phase liquide.

Des travaux approfondis sur la caractérisation physico-chimique des argiles pontées par le titane ont été reportés antérieurement [12, 15, 21-22, 74-75]. La montmorillonite sodique obtenue par la purification de la bentonite brute, est considérée comme la matière de base pour la synthèse des photocatalyseurs. Pour cela, il est utile de connaître sa composition chimique que nous avons déterminée par l'analyse en fluorescence X. Les principales caractéristiques de la montmorillonite-Na sont regroupées dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1. Analyse chimique de montmorillonite-Na (% en poids)

	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	CaO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	MnO	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
%	53,8	17,6	2,6	3,8	0,26	1,7	1,7	0,16	0,019	0,04

#### **5.2. Analyse par diffraction des rayons X (D.R.X)**

Les spectres D.R.X des matériaux étudiés montmorillonite-Na, Ti-PILC (i) et (ii) sont indiqués sur la figure 5.1.

Le petit angle de réflexion dû à la distance basale  $d_{001}$ , nous a permis d'obtenir des informations sur l'effet d'intercalation de l'argile. Nous constatons que le pic situé à  $2\theta = 7.0^\circ$  de montmorillonite-Na est décalé à environ  $2\theta = 5^\circ$  dans Ti-PILC montmorillonite (i) et Ti-PILC (ii). Ce résultat indique clairement l'élargissement d'espace interfoliaire



d'argile comme conséquence de processus de pontage (de 12.6 Å de montmorillonite-Na à environ 17 Å des échantillons pontés). La petite différence dans les valeurs de  $d_{001}$  des échantillons pontés, n'a pas été prise en considération puisque le pic (001) cause une appréciable erreur dans la mesure de la distance basale. En particulier, nous pouvons estimer que les piliers de titane introduits dans les espaces interfoliaires d'argile poussent les feuillets d'environ 7.4 Å : distance basale de 17 Å moins l'épaisseur de feuillet de 9.6 Å.

D'autre part, la figure 5.1 montre aussi que le pic correspondant à la diffraction du plan (001) devient plus intense et bien définie dans le cas d'échantillon Ti-PILC (i). Ceci est en accord parfait avec d'autres résultats obtenus antérieurement [64], indiquant que l'augmentation du rapport molaire HCl/Ti utilisé pour la préparation des argiles pontées par le titane, conduit à l'augmentation d'intensité de la distance basale (001). Il est à noter que le pic le plus intense et le plus étroit dans Ti-PILCs peut être du à l'existence de différents états d'hydratation, à la cristallisation de polyoxocations de titane, à la perte d'eau d'hydratation adsorbée ou même aux différentes structures d'oxyde de titane que peut générer une distribution homogène des piliers (différents piliers de titane de même taille) [83].

Les spectres indiquent que le Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) montrent la même intensité à  $2\theta = 25^\circ$ , due à la présence de la phase anatase [79] en plus des autres pics présents relatifs à la montmorillonite sodique et qui sont localisés à  $2\theta = 29^\circ$  et  $2\theta = 35^\circ$ .

Nous remarquons aussi, que l'impureté cristalline la plus importante est le quartz, caractérisé par deux pics situés à  $2\theta = 20^\circ$  et  $2\theta = 27^\circ$ .

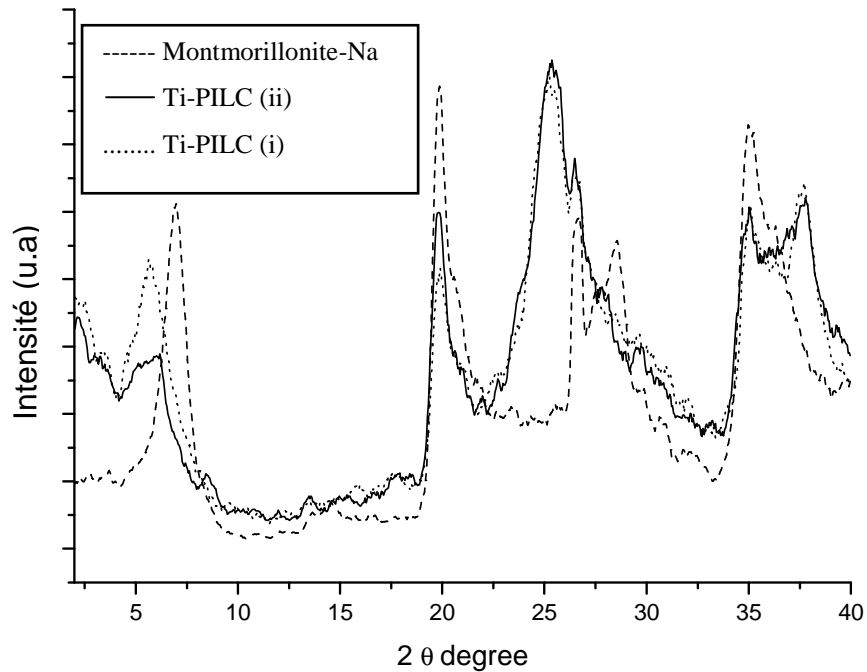


Figure 5.1. Spectres D.R.X des échantillons étudiés

### **5.3. Spectroscopie UV visible en reflexion diffuse**

La spectroscopie UV visible en reflexion diffuse confirme la présence de l'oxyde  $\text{TiO}_2$  à l'intérieur des échantillons pontés. La figure 5.2 indique que les spectres de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) montrent une limite d'absorption typique de cet oxyde à environ 400 nm. Il est également considéré que  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 présente une gamme très similaire.

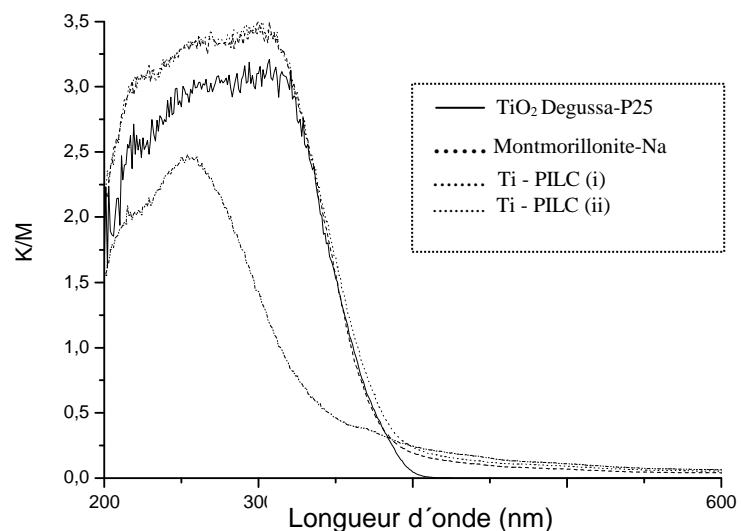


Figure 5.2. Spectres UV visible en reflexion diffuse des échantillons étudiés.

#### 5.4. Mesures texturales (B.E.T)

Les isothermes représentant l'adsorption/désorption de l'azote  $N_2$  sur les différents supports utilisés sont montrées sur la figure 5.3.

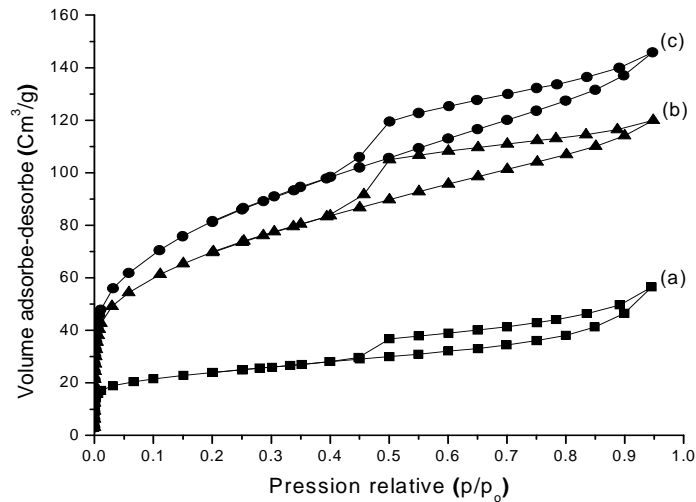


Figure 5.3. Isothermes d'adsorption - désorption d'azote de: (a) montmorillonite-Na, (b) Ti-PILC (i) et (c) Ti-PILC (ii).

A basses pressions ( $p/p_0 < 0,4$ ), toutes les isothermes sont du type I selon la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (B.D.D.T) [84] (voir appendice D). Ce type d'isotherme est caractérisé par des systèmes microporeux [85]. Nous constatons également que les pentes des isothermes à basses pressions augmentent dans les matériaux Ti-PILC (i) et (ii), conséquence de processus de pontage. Cependant, à hautes valeurs de pressions, les isothermes correspondent au type II, qui sont caractérisés par des systèmes avec une large taille de pores.

La présence d'une boucle d'hystérésis indique l'existence d'une certaine mésoporosité sur ces matériaux. La forme de la boucle d'hystérésis est du type H3 selon l'organisation internationale de la chimie pure et appliquée (IUPAC) [85] (voir appendice E). Elle est caractéristique des argiles dont les particules s'entassent en feuillets.

Les résultats des mesures texturales des différents échantillons utilisés sont mentionnés dans le tableau 5.2 ci-dessous.

Tableau 5.2. Mesures texturales des différents échantillons utilisés.

Echantillon	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Surface Microporeuse (m <sup>2</sup> /g)	Volume Microporeux (cm <sup>3</sup> /g)	Volume Poreux (cm <sup>3</sup> /g)
Montmorillonite-Na	85,3	47,9	0,021	0,087
Ti-PILC (i)	250,8	199,9	0,111	0,185
Ti-PILC (ii)	282,6	215,9	0,126	0,225
TiO <sub>2</sub> Degussa-P25	55	Non poreux	Non poreux	Non poreux

Comme conséquence de processus de pontage, l'argile modifiée obtenue est ouverte et par conséquent, les molécules sont accessibles à adsorber. Nous constatons dans le tableau 5.2 que la surface spécifique de Ti-PILC (i) et (ii) est environ trois fois plus grande que celle de l'argile de départ (montmorillonite-Na). Ceci est dû principalement à la création de remarquables ouvertures de micropores, en parfait accord avec les résultats de D.R.X obtenus auparavant. Cette différence est attribuée à la création du réseau microporeux très important entre les feuillets associés face à face de la montmorillonite. Cela entraîne, en effet, une ouverture de pores et une grande évolution de la surface spécifique qui dépasse 200 m<sup>2</sup>/g. D'autre part, nous constatons que les mesures texturales de Ti-PILC (ii) sont légèrement élevées par rapport à celles de Ti-PILC (i). Ceci, peut être attribué aux différentes conditions expérimentales de la préparation de ces deux matériaux tels que la température et le temps de contact de polymère avec la suspension argileuse [75, 79, 86]. De plus, la distribution des micropores est limitée par la distance interpiliers plutôt que par la distance interfoliaire.

L'équation de Horvath-Kawazoe (HK) a été utilisée pour la détermination de la distribution de la taille des micropores des échantillons. Cette dernière est représentée sur la figure 5.4. Les échantillons Ti-PILC (i) et (ii) contiennent une distribution bimodèle de la taille des micropores centrée autour de deux pics : 5,5 et 9,1 Å. Cette distribution de la taille est compatible à celle reportée précédemment pour des argiles pontées par le titane [33, 75, 87-88].

La mésoporosité des échantillons est caractérisée en utilisant la méthode de Barrer-Joyner-Halenda (BJH). La figure 5.4 montre que certaines différences existent entre la distribution des mésopores des échantillons Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii). Le Ti-PILC (i) contient une distribution unimodèle de la taille des mésopores centrés à environ 39 Å.

Néanmoins, l'échantillon Ti-PILC (ii) montre une distribution bimodèle de la taille des mésopores à environ 24 et 39 Å. D'après Huston [88], la mésoporosité est due à l'entassement en feuillets dans l'argile elle-même, évidemment par la boucle d'hystérésis vu en isotherme d'adsorption-desorption de montmorillonite-Na. Selon Van Olphen [89], cet entassement défectueux est le résultat d'attraction entre les surfaces basales chargées négativement et les bords du cristal chargés positivement afin de former une structure interne château de cartes. Ceci est le résultat d'association bord-face des feuillets de la montmorillonite.

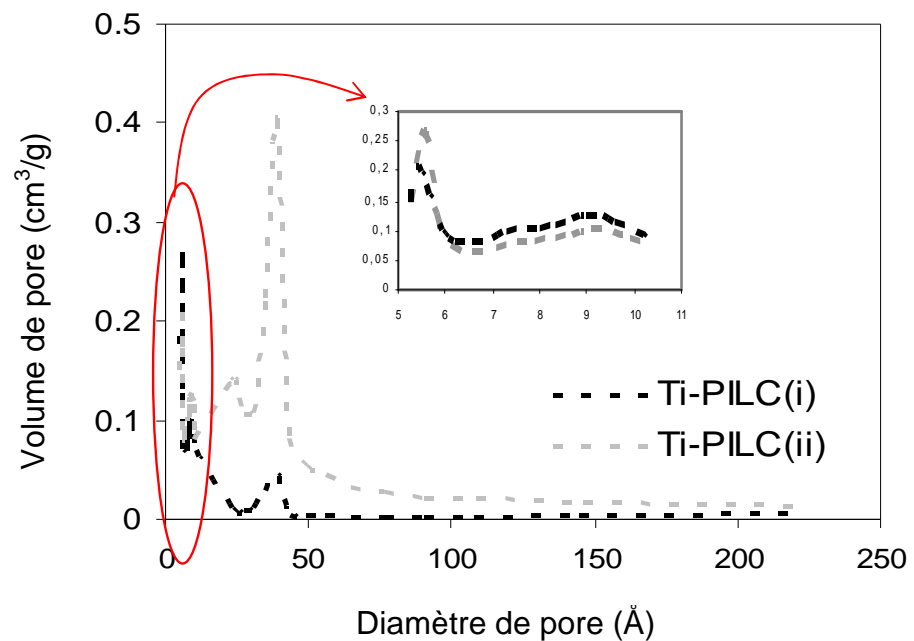


Figure 5.4. Distribution de la taille des pores de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii).

### **5.5. Spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif (SEA-PCI)**

L'analyse (SEA-PCI) nous a indiqué que le dioxyde de titane présent dans Ti-PILC (i) et (ii) existe en proportion assez importante (il est de l'ordre de 27,6 % massique) alors qu'il n'était en réalité dans la montmorillonite-Na que de 0,16 % massique. Cette quantité de semi-conducteur est principalement localisée dans l'espace interfoliaire sous forme de piliers et peut exister en petites quantités à l'extérieur des feuillets de la montmorillonite [67, 90].

### 5.6. Etude de l'acidité de surface (Thermodésorption programmée de l'ammoniac)

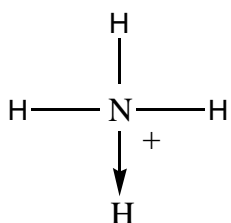
Le tableau 5.3 rassemble les résultats de la mesure d'acidité totale et les types d'acidité en mmole de  $\text{NH}_3/\text{g}$  solide de montmorillonite-Na et Ti-PILC (i et ii).

Tableau 5.3: Valeurs d'acidité des échantillons étudiés.

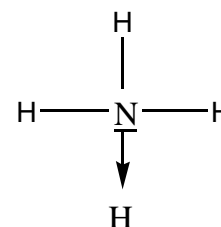
Echantillon	Acidité totale (mmole $\text{NH}_3/\text{g}$ solide)	Faible acidité (mmole $\text{NH}_3/\text{g}$ solide)	Forte acidité (mmole $\text{NH}_3/\text{g}$ solide)
Montmorillonite-Na	0,205	0,163	0,042
Ti-PILC (i)	0,461	0,027 (6%)	0,434
Ti-PILC (ii)	0,246	0,042 (17%)	0,204
$\text{TiO}_2$ Degussa-P25	0,068	$n_d$	$n_d$

$n_d$  : non déterminé.

Les valeurs indiquées sur le tableau (5.3) représentent le nombre de mmole de  $\text{NH}_3$  adsorbé sur la surface du solide par unité de masse de montmorillonite sodique ou pontée. Nous rappelons que l'ammoniac ( $\text{NH}_3$ ) utilisée, est une monobase forte qui peut réagir avec les deux types de sites acides (Bronsted et Lewis) à travers le doublet non liant de l'azote comme représenté ci-dessous :



Site de Bronsted



Site de Lewis

Comme il a été récemment examiné [80], l'acidité des argiles pontées provient des couches d'argile, d'agent ponté, ou d'une interaction entre ces deux facteurs. Les piliers de titane sont la principale source de type forte acidité de Lewis, alors que la faible acidité de Brønsted provient des groupements hydroxyles des couches d'argile [91, 92]. Généralement les spectres de désorption d'ammoniac des argiles pontées sont complexes. Cependant, la basse température (150-190 °C) et la haute température (> 250 °C) peuvent

être observées qu'elles ont été reliées respectivement à la faible et la forte acidité (tableau 5.3).

Les spectres de désorption d'ammoniac des argiles pontées par le titane (figure 5.5 à titre d'exemple montre le profil de désorption de  $\text{NH}_3$  de Ti-PILC (ii)) sont généralement répandu dans l'intervalle de température 110-500 °C, ce qui indique un degré élevé d'ammoniac fortement chimisorbé que desorbé dans les régions de hautes températures ( $T > 250$  °C).

Le tableau 5.3 montre que l'acidité totale des argiles pontées au titane a augmenté en raison du processus d'intercalation. De plus, nous avons constaté que l'acidité totale aussi que la forte acidité de Lewis de Ti-PILC (i) (préparé avec un rapport molaire HCl/Ti égale à 4) sont plus élevées que celles de Ti-PILC (ii) (préparé avec un rapport molaire HCl/Ti égale à 2.5). D'autre part, l'acidité d'échantillon Ti-PILC (ii) a augmenté légèrement par rapport à la montmorillonite sodique. Ces résultats sont en accord avec d'autres études [79], qui ont démontré que l'acidité de la solution de pontage (rapport molaire HCl / Ti) influe fortement sur la densité des sites acides et affecte probablement la nature des espèces de titane en solution, le degré de polymérisation et l'échange de polycations de titane.

Le tableau 5.3 montre également que la faible acidité de Ti-PILC (ii) due aux sites de type Bronsted (17 % du total) est plus élevée que celle de Ti-PILC (i) (6 % du total). Une conséquence possible de cette conclusion, est que le Ti-PILC (ii) peut présenter un caractère plus hydrophilique, puisque la densité élevée des sites acides de Bronsted, provenant des groupes hydroxyles structurales des couches argileuses s'accroît [90].

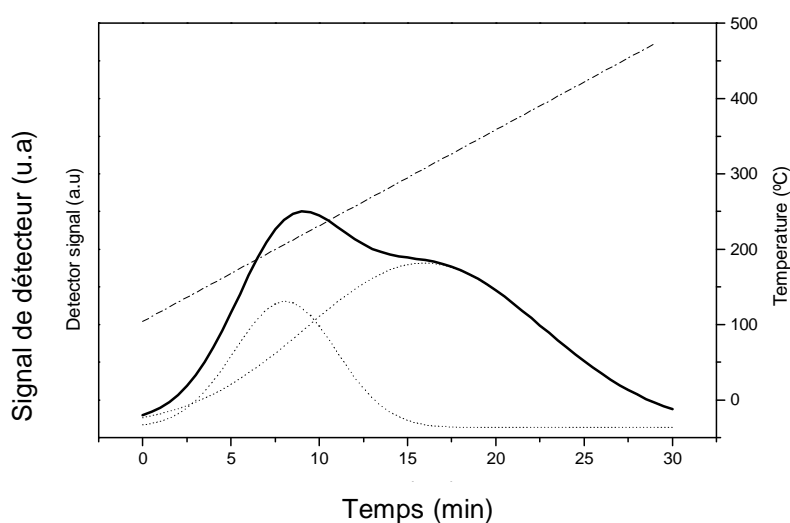


Figure 5.5. Profil TDPA de Ti-PILC (ii).

Le tableau 5.4 résume les différents résultats relatifs à la distance basale, aux propriétés texturales, aux pourcentages massiques en  $\text{TiO}_2$  et à l'acidité de surface des échantillons étudiés.

Tableau 5.4. Résultats récapitulatifs de caractérisation des différents échantillons étudiés.

Echantillon	$d_{001}$ (Å)	Surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Surface microporeuse ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Volume microporeux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	Volume poreux ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$\text{TiO}_2$ (% en poids)
Montmorillonite-Na	12,6	85,3	47,9	0,021	0,087	0,16
Ti-PILC (i)	~17	250,8	199,9	0,111	0,185	27,6
Ti-PILC (ii)	~17	282,6	215,9	0,126	0,225	27,6
$\text{TiO}_2$ Degussa-P25	/	55	Non poreux	Non poreux	Non poreux	100

Acidité totale (mmole $\text{NH}_3/\text{g}$ solide)	Faible acidité (mmole $\text{NH}_3/\text{g}$ solide)	Forte acidité (mmole $\text{NH}_3/\text{g}$ solide)
0,205	0,163	0,042
0,461	0,027	0,434
0,246	0,042	0,204
0,068	$n_d$	$n_d$

$n_d$  : non déterminé.

Ces résultats de caractérisation nous ont permis d'évaluer l'efficacité du pontage et la porosité des photocatalyseurs préparés.



## CHAPITRE 6

### RESULTATS DES TESTS D'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE SELECTIVE DES ALKYLAROMATIQUES LIQUIDES

#### **6.1. Introduction**

L'activité photocatalytique des catalyseurs employés Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) ainsi que TiO<sub>2</sub> Degussa-P25, a été étudiée dans l'oxydation des alkylaromatiques suivants : toluène, orthoxylène, paraxylène et ethylbenzène.

Dans les conditions expérimentales que nous avons employé, les catalyseurs ont été suspendus dans 3 mL de chaque hydrocarbure pur et irradiés à la longueur d'onde supérieure à 290 nm, à la température de  $26 \pm 1$  °C et sous pression d'oxygène de 760 torr. L'analyse chromatographique en phase gazeuse a confirmé que la capacité de TiO<sub>2</sub> à l'oxydation des alkylaromatiques [93-96] à travers les équations (5.3 à 5.11) est bien retenue à l'intérieure d'argile montmorillonitique. En fait, la photoexcitation conduit principalement à la conversion du toluène en benzaldéhyde, orthoxylène en orthotolualdéhyde et paraxylène en paratolualdéhyde. Des expériences photocatalytiques similaires ont montré que les catalyseurs utilisés peuvent également convertir l'ethylbenzène en acétophénone principalement en raison de la plus forte réactivité de l'atome de carbone secondaire.

La dominance de ces produits carbonylés a été reportée précédemment notamment dans la photooxydation du toluène en phase liquide [93, 97] et en phase gazeuse [94], du paraxylène en phase liquide [98] et l'ethylbenzène en phase liquide [99].

Les essais effectués en absence de la lumière ont montré également qu'il n'y a pas de produits d'oxydation, ce qui montre qu'aucune adsorption n'a été réalisée.

Nous avons confirmé expérimentalement qu'une seule extraction est suffisante pour désorber les produits. Nous avons noté aussi que les quantités des produits carbonylés extraites de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) à la fin de toute expérience photocatalytique sont très faibles (5 %).

## **6.2. Activité photocatalytique et son optimisation**

Afin d'optimiser les quantités des suspensions des photocatalyseurs par rapport à l'absorption de la lumière incidente, certaines expériences photocatalytiques sont effectuées en variant les quantités des montmorillonites pontées suspendues dans chaque alkylaromatique pur. Les figures (6.1 à 6.4) rapportent les concentrations des produits carbonylés après 60 minutes d'irradiation en variant en ordre croissant les quantités de différents catalyseurs dispersés dans les alkylbenzènes.

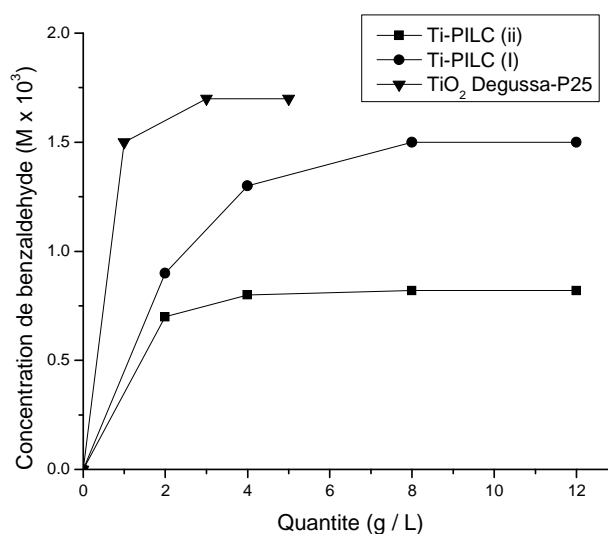


Figure 6.1. Evolution de la concentration de benzaldéhyde en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation,  $\lambda > 290 \text{ nm}$  et  $V_{\text{toluène}} = 3 \text{ mL}$ .

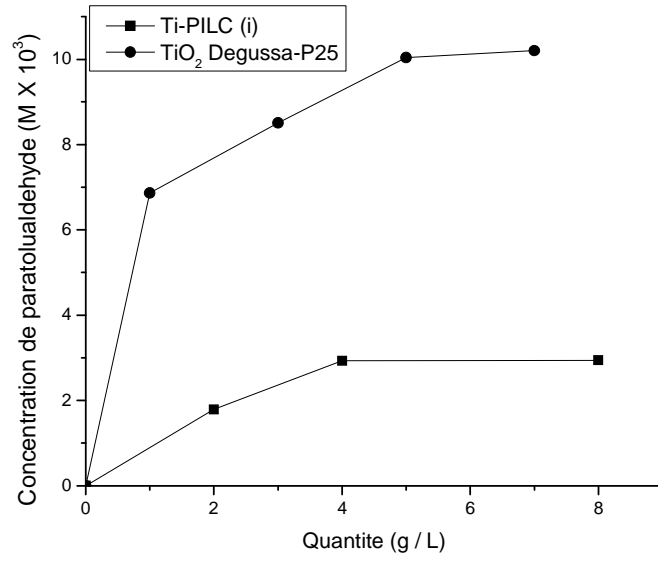


Figure 6.2. Evolution de la concentration de paratolualdéhyde en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation,  $\lambda > 290$  nm et  $V_{\text{paraxylène}} = 3$  mL.

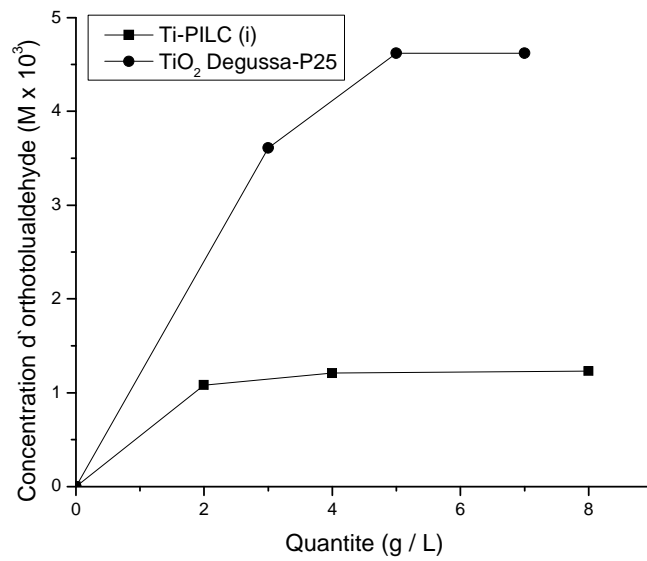


Figure 6.3. Evolution de la concentration d'orthotolualdéhyde en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation,  $\lambda > 290$  nm et  $V_{\text{orthoxyène}} = 3$  mL.

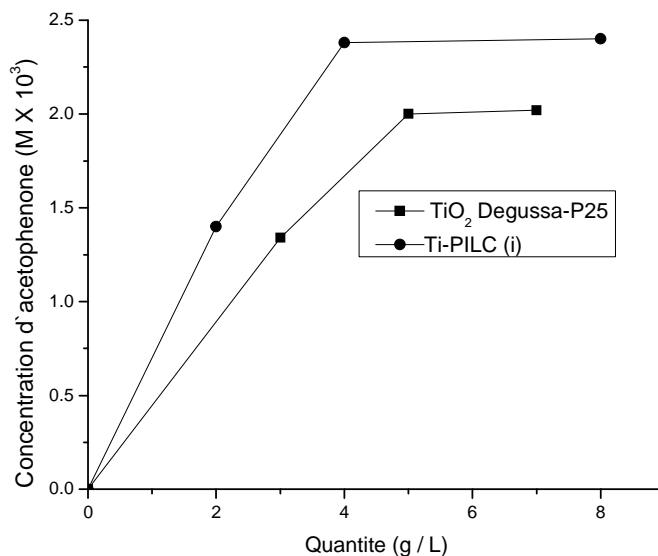


Figure 6.4. Evolution de la concentration d'acétophénone en fonction de la quantité du photocatalyseur après 60 minutes d'irradiation,  $\lambda > 290 \text{ nm}$  et  $V_{\text{ethylbenzène}} = 3 \text{ mL}$ .

Nous signalons à ce passage que tous ces résultats incluent les valeurs de la photochimie de chaque hydrocarbure.

De plus, nous avons constaté que les concentrations des différents produits carbonylés augmentent dans le même sens que les quantités des poudres dispersées jusqu'à certaines limites, lesquelles correspondent aux quantités maximales des photocatalyseurs et permettent à toutes les particules d'être totalement illuminées.

A partir de ces figures, nous avons évalué les quantités optimales des différents photocatalyseurs pour les utiliser ultérieurement dans les tests photocatalytiques. Ces quantités optimales des différents photocatalyseurs sont regroupées dans le tableau suivant.

Tableau 6.1. Quantités optimales des différents photocatalyseurs.

Photocatalyseur	Substrat	Quantité optimale (g/L)
Ti-PILC (i et ii)	Toluène	4
	Orthoxylène	4
	Paraxylène	4
	Ethylbenzène	4
TiO <sub>2</sub> Degussa-P25	Toluène	1
	Orthoxylène	5
	Paraxylène	5
	Ethylbenzène	5

A travers ces travaux, nous avons maintenu ces quantités optimales pour comparer la réactivité des alkylaromatiques étudiés.

### **6.3. Photolyse directe**

Quelques expériences sont effectuées afin d'évaluer la possibilité que possède l'oxydation photolytique directe des alkylaromatiques étudiées et qui pourrait se produire dans les conditions expérimentales employées. Ces expériences sont réalisées en irradiant chaque alkylaromatique pur contenu dans une dispersion en poudre de montmorillonite-Na de 4 g/L. Un temps de 60 minutes d'irradiation de nos systèmes a causé l'oxydation des substrats organiques en certaines quantités de produits carbonylés correspondants du fait que l'argile montmorillonite-Na ne contient pas le TiO<sub>2</sub> photochimiquement actif. En particulier le toluène donne 0,4 μmole de benzaldéhyde, le paraxylène 1,8 μmole de paratolualdéhyde, l'orthoxyène 1,2 μmole d'orthotolualdéhyde et enfin, l'ethylbenzène donne 1,3 μmole d'acétophénone.

Les données d'activité photocatalytique des différents photocatalyseurs sont reportées, par la suite, après soustraction de la contribution de la photolyse directe des alkylaromatiques en présence de montmorillonite-Na.



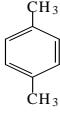
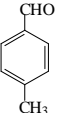
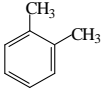





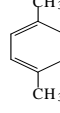
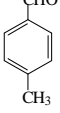
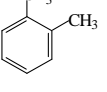
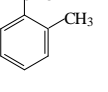
Des expériences analogues de contrôle ont été également effectuées en irradiant les alkylaromatiques en présence de SiO<sub>2</sub> (4g/L). Les quantités des produits d'oxydation sont





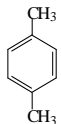
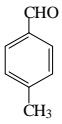
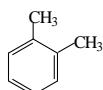
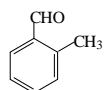


similaires (dans la marge d'erreur expérimentale) à ceux obtenus avec l'argile, indiquant que la photoactivité observée des alkylaromatiques en présence de montmorillonite-Na peut être due à une photoactivation de matériau.

#### **6.4. Photooxydation des alkylbenzènes en présence de différents catalyseurs**

Les valeurs des essais d'oxydation photocatalytique des alkylbenzènes en présence de différents catalyseurs sont représentées dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2. Oxydation photocatalytique des alkylaromatiques par les différents matériaux utilisés<sup>a</sup>.

Photocatalyseur	entrée	substrat	$\mu$ moles de produit d'oxydation ( $\mu$ moles de produit d'oxydation / gramme de $TiO_2$ )	$\mu$ moles de $CO_2$ ( $\mu$ moles de $CO_2$ / gramme de $TiO_2$ )
Ti-PILC (i)	1		 3,5 (3,27)	< 0,4
	2		 7 (6,3)	< 0,4
	3		 2,4 (2,2)	< 0,4
	4		 5,8 (5,2)	< 0,4
Ti-PILC (ii)	5		 2,0 (1,8)	< 0,4
	6		 5,7 (5,2)	< 0,4
	7		 1,2 (1,1)	< 0,4

	8		 5,5 (5,0)	< 0,4
TiO <sub>2</sub> Degussa-P25	9		 4,1 (4,1)	4,5 (4,5)
	10		 28,3 (5,7)	6,5 (1,3)
	11		 12,7 (2,5)	12,7 (2,5)
	12		 4,7 (0,9)	3,0 (0,6)

<sup>a</sup> 4 g/L est la quantité optimale de Ti-PILC (i) ou Ti-PILC (ii) utilisée dans ces expériences. La quantité optimale de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 est 1 g/L pour le toluène et 5 g/L pour l'orthoxyène, paraxylène et ethylbenzène. Chaque photocatalyseur est suspendu dans 3 mL d'hydrocarbure pur et irradié pendant 60 minutes à  $\lambda > 290$  nm, à  $26 \pm 1^\circ\text{C}$  et 760 Torr d'O<sub>2</sub>. Les valeurs sont la moyenne de trois expériences répétées et l'erreur est de  $\pm 5\%$ .

Le tableau 6.2 montre la conversion de chaque alkylbenzène en produit correspondant et en CO<sub>2</sub> en présence de Ti-PILC (i), Ti-PILC (ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25. Les entrées (1-8) du tableau 6.2 rapportent les activités photocatalytiques de Ti-PILC (i et ii) dans l'oxydation du toluène, paraxylène, orthoxyène et l'ethylbenzène. La colonne 4 montre spécialement la quantité totale des produits carbonyliques après 60 minutes d'irradiation. Les rendements entre parenthèses sont les rapports entre les quantités des produits d'oxydation en  $\mu\text{moles}$  et les masses en grammes de TiO<sub>2</sub> réellement présents dans l'échantillon (27.6 % en poids pour les argiles pontées).

Il est considéré que le rendement de photooxydation du paraxylène est significativement supérieur à celui du toluène, comme prévu, estimant que cette molécule contient deux groupes méthyles réactifs. Un autre paramètre qui influe sur la réactivité relative du toluène et du paraxylène, peut être la durée de vie des radicaux alkyles photogénérés correspondant (eq 2.3). En fait, la présence d'un groupe méthyle additionnel au paraxylène devrait augmenter la durée de vie des radicaux alkyles correspondants, afin de favoriser leur oxydation au paratolualdéhyde. D'autre part, les entrées 3 et 7 montrent que le taux d'oxydation de l'orthoxyène est nettement inférieur à celui du paraxylène. Il est probable que, dans ce cas, les restrictions stériques provoquées par la proximité des deux groupes méthyles dans l'orthoxyène inhibent son oxydation photochimique sur la surface de semi-conducteurs. Les entrées 4 et 8 indiquent que la réactivité de l'éthylbenzène est nettement plus élevée à celle du toluène du fait que l'abstraction d'hydrogène de carbone secondaire est plus facile que de carbone primaire. Ceci montre bien que les alkylaromatiques étudiés ont des diamètres similaires et chacun d'entre eux est capable de diffuser dans l'espace interfoliaire des argiles pontées. Les effets de diffusivité à l'intérieur de la porosité du catalyseur peuvent affecter significativement leurs réactivités relatives.

Les entrées (9-12) du tableau 6.2 rapportent les résultats obtenus lorsque les expériences photocatalytiques sont effectuées en présence de semi-conducteur commercial TiO<sub>2</sub> Degussa-P25. Ce matériel est principalement connu par sa phase anatase. Il a une surface spécifique d'environ 55 m<sup>2</sup>/g et une taille moyenne des particules de l'ordre de 30 nm.

D'une manière générale, la comparaison entre Ti-PILC (i et ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 devrait être faite avec une certaine prudence en raison de la différence des propriétés physico-chimiques entre ces deux matériaux. Cependant, le photocatalyseur commercial a été largement étudié afin d'offrir une référence semi quantitative pour une première évaluation de l'étude des argiles pontées en photocatalyse.

L'irradiation des quantités optimales de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 suspendues dans l'alkylaromatique pur conduit à la formation de mêmes produits obtenus avec le Ti-PILC (i), avec à peu près le même rendement total en référant à un gramme de semi-conducteur photoactif. Les entrées (4, 8, 12) du tableau 6.2 montrent que la principale différence entre



ces deux photocatalyseurs concerne la réactivité de l'éthylbenzène, dont le rendement d'oxydation est nettement plus élevé en présence de Ti-PILC (i et ii) photoexcités qu'avec le TiO<sub>2</sub> Degussa-P25. Il est également considéré que le rapport entre les rendements d'oxydation de paraxylène et orthoxylène pour TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 (environ 2,3 référant à un gramme de TiO<sub>2</sub>) est nettement inférieur à ceux de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) (2,9 et 4,7 respectivement). Ce résultat confirme que les effets de taille sont importants dans le contrôle de la réactivité des micropores de Ti-PILCs à l'égard de ces deux isomères.

#### **6.4.1. Les rendements des produits partiellement oxygénés**

Le dioxyde de carbone dérive de la dégradation oxydative complète du substrat organique et doit être compté parmi les produits de réaction dans la photocatalyse avec TiO<sub>2</sub>. Bien que ce soit un avantage dans la réduction des polluants, il est un inconvénient dans le cas présent, lorsque l'objectif est l'accumulation des intermédiaires précieux de réaction.

Quelques expériences spécifiques ont été effectuées dans un réacteur fermé afin de recueillir le CO<sub>2</sub> formé. Un point intéressant à noter (voir tableau 6.2) est que le rendement de CO<sub>2</sub> de chacun de Ti-PILC (i et ii), est presque négligeable pour tous les alkylaromatiques étudiées.

D'une manière générale, l'interaction du substrat avec la surface du photocatalyseur est un facteur important dans le contrôle de la sélectivité des processus photocatalytiques. Nous estimons que les espèces chimiques qui sont plus étroitement associées avec la surface photoactive devraient faire l'objet d'une oxydation plus rapide.

Il est bien connu que la nature hydrophobique de l'espace interfoliaire des argiles pontées [12-15, 18, 20-21] devrait jouer un rôle fondamental pour favoriser l'approche des molécules non polaires, tels que les alkylaromatiques aux piliers photoactifs de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii). En fait, l'adsorption de ces substrats peut avoir lieu à travers ces interactions  $\pi$  avec les sites de Lewis présents sur la surface des argiles pontées (voir tableau 5.3 et figure 6.5), en accord avec des études antérieures menées sur des mélanges aromatiques/TiO<sub>2</sub> [93]. Une contribution supplémentaire à l'adsorption des substrats doit provenir à partir des interactions entre les nuages des électrons  $\pi$  et les cations tels que Na<sup>+</sup> présents à la surface des argiles [100-102].

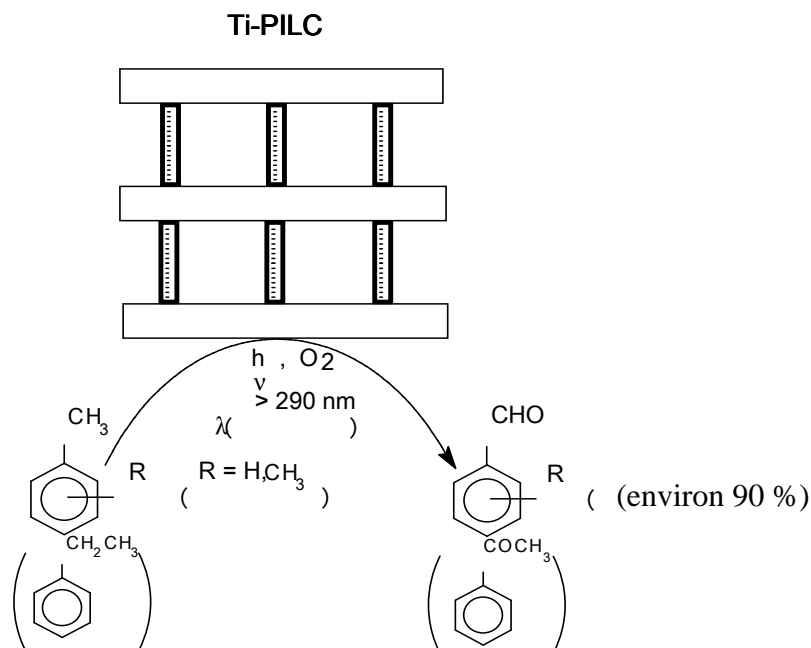


Figure 6.5. Schéma de la photooxydation des alkylaromatiques en présence de Ti-PILC.

Il faut tenir compte du fait que tous les facteurs qui favorisent une approche facile des substrats aromatiques à la surface photoactive de  $TiO_2$  peuvent être inhibés en même temps par l'interaction du semi-conducteur avec les photoproduits primaires.

En fait, l'interaction de ces intermédiaires oxygénés polaires avec la surface est gênée par la présence des alkylaromatiques déjà adsorbés et leur désorption est favorisée par la nature hydrophobique d'espace interfoliaire. Ceci montre bien l'accumulation des produits partiellement oxygénés dans la solution, afin de prévenir leur suroxydation au dioxyde de carbone, en accord avec les résultats rapportés dans la dernière colonne du tableau 6.2. Dans une certaine mesure, l'interaction  $\pi$  avec les sites de surface peut également expliquer que le rapport entre les rendements d'oxydation de paraxylène et de toluène est plus élevé à 2 en se référant à un gramme de  $TiO_2$  (colonne 4 du tableau 6.2). En fait, l'addition des groupes  $CH_3$  peut augmenter la densité des charges de nuage électronique  $\pi$  des anneaux aromatiques, afin de favoriser l'interaction du paraxylène avec la surface de Ti-PILCs.

L'examen des données présentées dans le tableau 6.2 indique que les composés carbonylés et le CO<sub>2</sub> sont formés en quantités comparables avec TiO<sub>2</sub> Degussa-P25, indiquant par là que la sélectivité chimique de cet photocatalyseur est significativement inférieure à celle de Ti-PILCs. Ce résultat est en parfait accord avec les considérations ci-dessous sur les effets de phénomène d'adsorption compétitive. En fait, le TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 devrait être moins accessible aux substrats aromatiques que Ti-PILCs puisque : i) il est moins hydrophobique, ii) son acidité signalée précédemment est faible [93, 103] et iii) il manque des cations d'interaction. En outre, la suroxydation des intermédiaires partiellement oxydés semble être favorisée sur la surface hydrophilique de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25. La colonne 4 du tableau 6.2 montre que le rapport entre les rendements de paraxylène et de toluène avec TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 est significativement faible (1,4) que ceux de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) (2 et 2,9 respectivement). Aussi ce résultat est en accord puisque les interactions  $\pi$  avec les sites de surface spécifique sont moins importantes pour TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 que pour Ti-PILCs.

### **6.5. Tests d'adsorption des produits primaires**

Nous avons confirmé expérimentalement que l'adsorption des photoproduits primaires est un facteur principal qui contrôle leur suroxydation en dioxyde de carbone. Chaque photocatalyseur hétérogène (8g/L) est dispersé dans le toluène pur contenant le benzaldéhyde à différentes concentrations. La quantité d'aldéhyde adsorbée est évaluée après 30 minutes d'agitation. La figure 6.6 rapporte les propriétés d'adsorption de Ti-PILC (i), Ti-PILC (ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25.

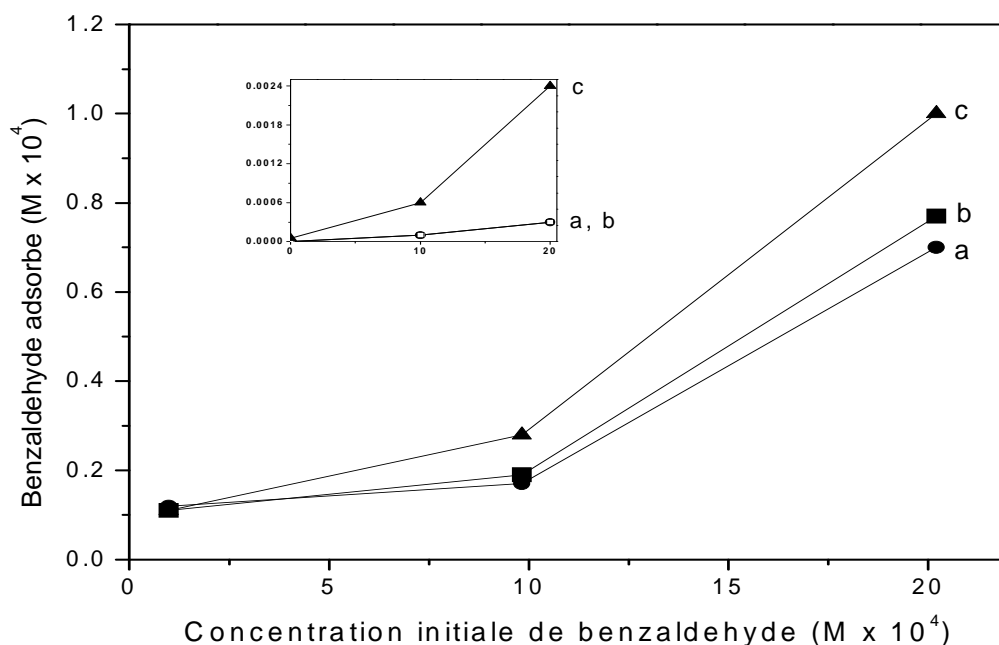


Figure 6.6. Adsorption de benzaldehyde dans le toluène de (a): Ti-PILC (i) (8 g/L), (b): Ti-PILC (ii) (8 g/L) et (c): TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 (8 g/L). Introduire: adsorption de benzaldehyde dans le toluène par mètre carré de surface de photocatalyseur.

Cette figure montre qu'avec tous les catalyseurs, la concentration adsorbée de benzaldéhyde augmente fortement avec leurs concentrations respectivement dans la solution. Nous constatons que malgré la grande surface spécifique des argiles pontées, elles n'adsorbent le benzaldéhyde qu'en très faibles quantités.

Le tableau 6.2 montre évidemment que l'efficacité photocatalytique de Ti-PILC (i) est, dans une certaine mesure, plus élevée que celle de Ti-PILC (ii) pour tous les alkylaromatiques étudiés. Les effets d'adsorption peuvent être, en partie, un facteur aussi important dans le contrôle de la réactivité relative des argiles pontées. En fait, la forte acidité de Ti-PILC (i) due aux sites de type Lewis, capable d'interagir avec les substrats aromatiques, est plus élevée que celle de Ti-PILC (ii) (tableau 6.2). De plus, la faible densité des sites acides de Bronsted dans Ti-PILC (i) (provient en partie de groupes hydroxyles) devrait favoriser son interaction avec les substrats organiques en comparaison avec celle de Ti-PILC (ii).

### 6.6. Efficacité et sélectivité

Vu que la Ti-PILC (i) est plus efficace que Ti-PILC (ii), nous avons rapporté les propriétés photocatalytiques de ce matériel et de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 par rapport aux produits formés, sous irradiation prolongée (figures 6.7 à 6.14).

Puisque les photoproduits minoritaires (faibles quantités) n'ont été pas identifiés, nous n'avons pas pu calculer leurs concentrations et par conséquent les selectivités rapportées sur les figures (6.7 à 6.14) ont été calculés à partir des aires des produits formés (selectivité en terme de surface) selon la formule suivante :

$$\text{Selectivité}_{(\text{produit A})} (\%) = [\text{Aire de produit A} / \sum \text{aires des produits}] \times 100 \quad (6.1)$$

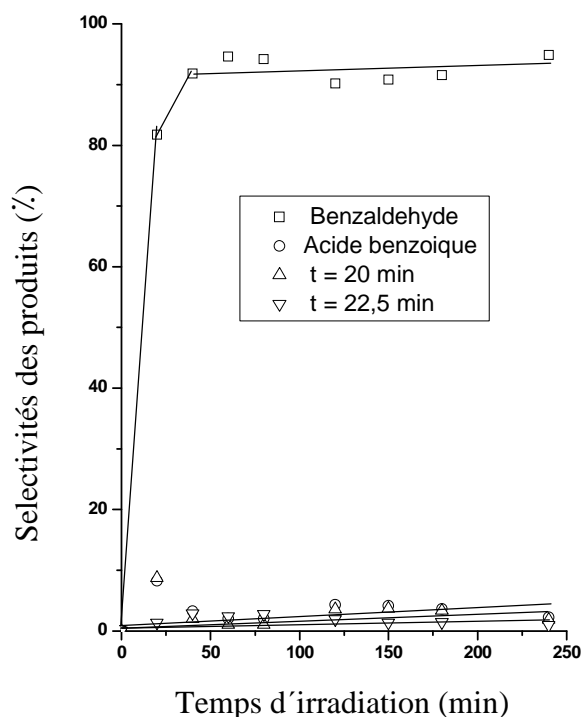


Figure 6.7. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L, V<sub>toluène</sub> = 3 mL et  $\lambda > 290$  nm.

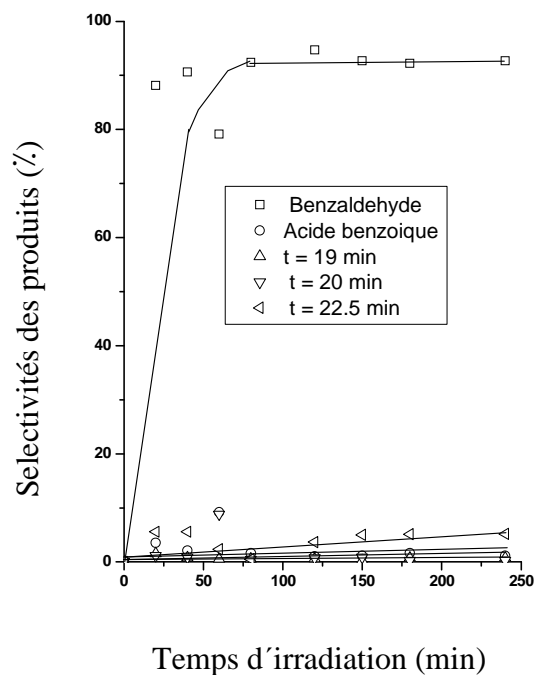


Figure 6.8. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 = 1 g/L,  $V_{\text{toluène}} = 3$  mL et  $\lambda > 290$  nm.

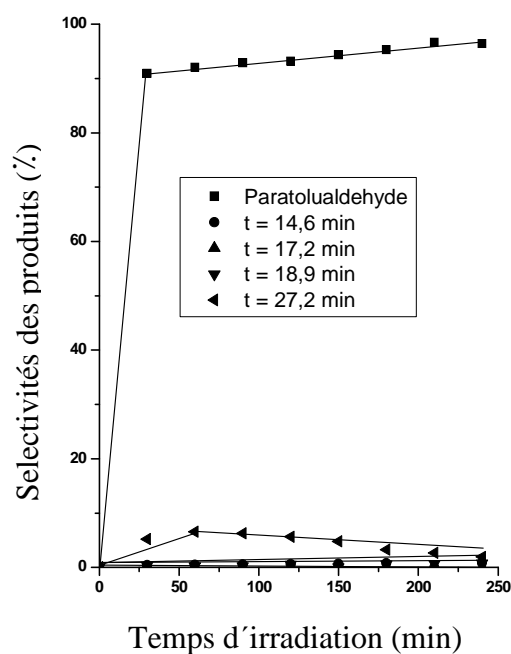


Figure 6.9. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de  $\text{Ti-PILC (i)} = 4$  g/L,  $V_{\text{paraxylène}} = 3$  mL et  $\lambda > 290$  nm.

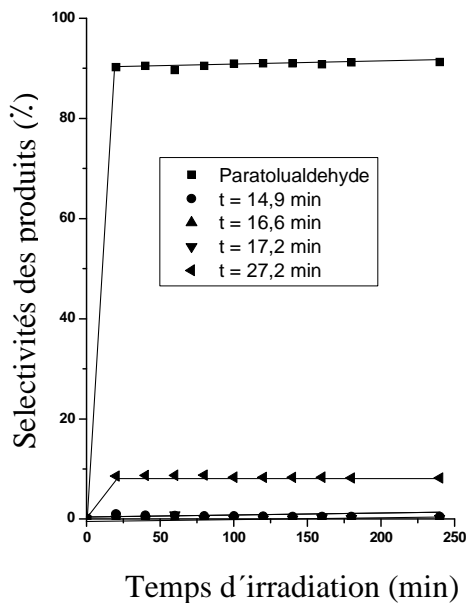


Figure 6.10. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 = 5g/L,  $V_{\text{paraxylène}} = 3 \text{ mL}$  et  $\lambda > 290 \text{ nm}$ .

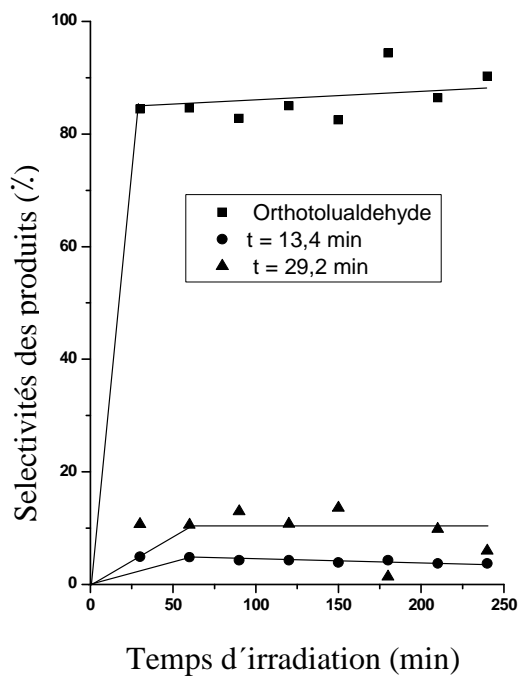


Figure 6.11. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L,  $V_{\text{orthoxylyène}} = 3 \text{ mL}$  et  $\lambda > 290 \text{ nm}$ .

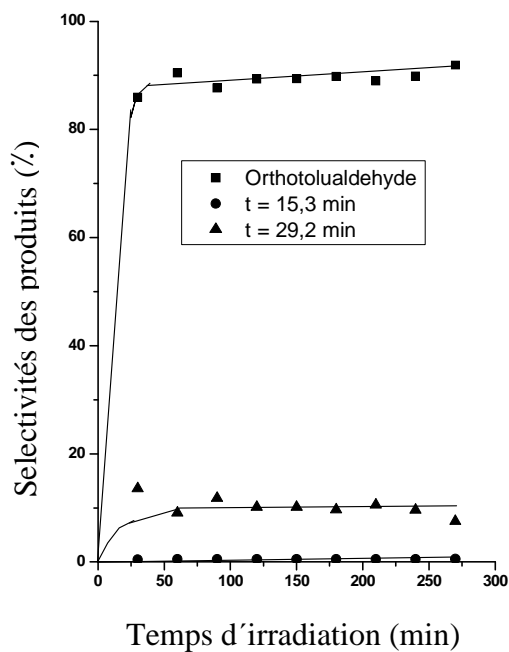


Figure 6.12. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 = 5g/L,  $V_{\text{orthoxyène}} = 3 \text{ mL}$  et  $\lambda > 290 \text{ nm}$ .

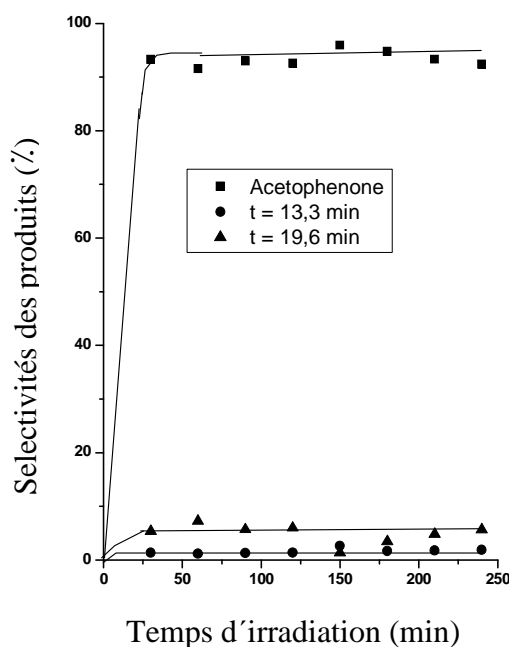


Figure 6.13. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de Ti-PILC (i) = 4g/L,  $V_{\text{ethylbenzène}} = 3 \text{ mL}$  et  $\lambda > 290 \text{ nm}$ .



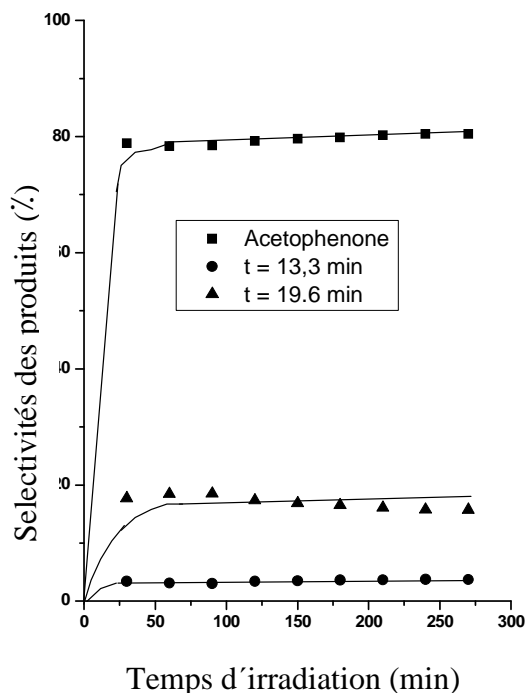


Figure 6.14. Evolution des selectivités des produits formés en fonction du temps d'irradiation : concentration de  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 = 5g/L,  $V_{\text{éthylbenzène}} = 3 \text{ mL}$  et  $\lambda > 290 \text{ nm}$ .

D'après ces figures, nous constatons que les principaux produits de la photooxydation du toluène, du paraxylène, d'orthoxylyène et d'éthylbenzène sont respectivement le benzaldéhyde, le paratolualdéhyde, l'orthotolualdéhyde et l'acétophénone. Ces composés ont donné environ 90 % de l'ensemble de la surface chromatographique en phase gazeuse des photoproduits obtenus. De faibles quantités de composés non identifiés, probablement dues au processus de la photooxydation, ont été également formées.

Dans le cas de l'éthylbenzène et  $\text{TiO}_2$  Degussa-P25 (voir figure 6.14), deux pics chromatographiques inconnus représentent moins de 25% de la surface globale chromatographique ont été détectés.

Afin de comparer l'efficacité et la stabilité des deux photocatalyseurs, nous avons représenté graphiquement l'évolution des principaux produits en terme de composé carbonylés par gramme de  $\text{TiO}_2$  en fonction du temps (figures 6.15 à 6.18).

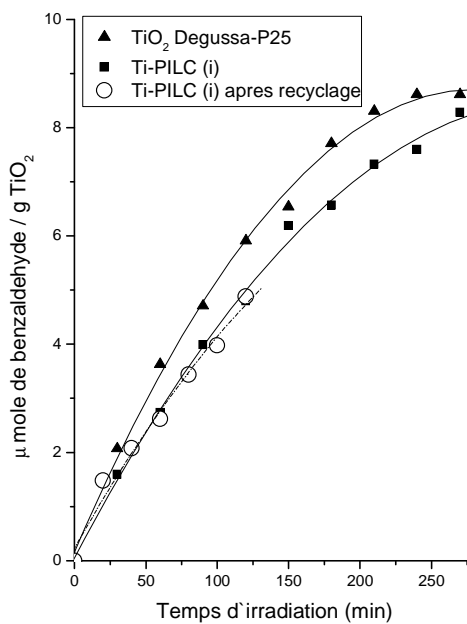


Figure 6.15. Evolution de la quantité de benzaldéhyde en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.

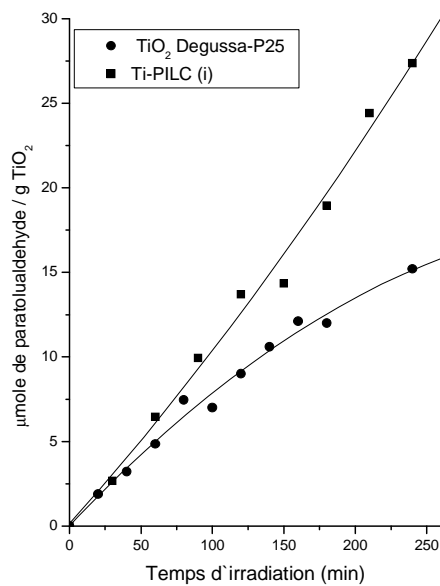


Figure 6.16. Evolution de la quantité de paratolualdéhyde en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.

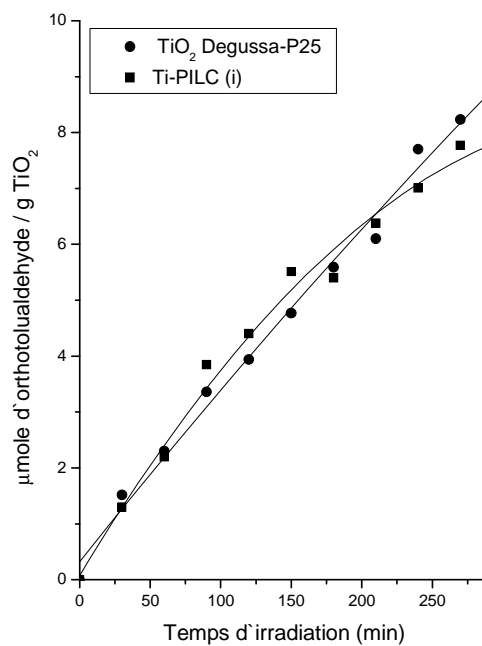


Figure 6.17. Evolution de la quantité d'orthotolualdéhyde en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.

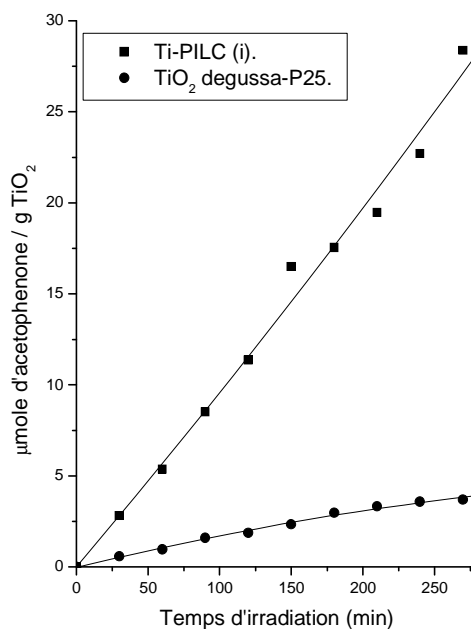


Figure 6.18. Evolution de la quantité d'acétophénone en  $\mu\text{mole} / \text{g TiO}_2$  en fonction du temps d'irradiation des différents catalyseurs.

D'après ces figures, nous constatons que l'efficacité en fonction du temps d'irradiation des deux photocatalyseurs est presque la même dans le cas de la photooxydation du toluène et orthoxylène alors qu'elle est plus élevée pour Ti-PILC (i) dans le cas de la photooxydation du paraxylène et ethylbenzène, ce qui confirme les résultats obtenus du tableau 6.2. Cela est d'un intérêt particulier en tenant compte également du fait que la sélectivité de Ti-PILC (i) est plus élevée que celle de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 (voir le dioxyde de carbone dans le tableau 6.2).

D'autre part, Il est constaté que le Ti-PILC (i) est stable et sa stabilité est confirmée par des expériences répétées dans le cas du toluène. La figure 5.20 montre que le taux de photooxydation du toluène n'a pas changé lorsque l'expérience photocatalytique est réalisée avec des échantillons recyclés de Ti-PILC (i) (voir les cercles vides).

Ces résultats sont particulièrement intéressants puisqu'il est possible d'arrêter l'oxydation des alkylaromatiques au stade des intermédiaires carbonyliques, qui sont connus pour être des éléments importants dans la synthèse organique.

### **6.7. L'oxydation compétitive des alkylaromatiques et cyclohexane**

Il a été montré que les activités photocatalytiques de Ti-PILC (i), Ti-PILC (ii) et TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 dépendent de leur interaction avec les substrats aromatiques et leurs photoproduits primaires. Nous avons pensé que l'extension de notre étude aux hydrocarbures non aromatiques pourrait fournir un complément d'aide indirecte à cette proposition. Pour cette raison, nous avons décidé d'utiliser le cyclohexane à cause de son importance dans l'oxydation notamment dans l'industrie chimique et dont la photooxydation par l'oxygène moléculaire sous des conditions douces continue à faire l'objet de nombreuses recherches [5-8, 33- 38, 40, 104-106].

Le tableau 6.3 récapitule les résultats obtenus lorsque les photocatalyseurs sont irradiés en présence des mélanges avec des couples (cyclohexane, alkylaromatique).

Des analyses chimiques ont montré que, dans tous les cas, l'excitation photochimique conduit à la conversion du cyclohexane aux mêmes produits oxygénés obtenus avec TiO<sub>2</sub> Degussa-P25, c'est-à-dire la cyclohexanone et le cyclohexanol [5-8, 33- 38, 40, 104-106].

Tableau 6.3. Propriétés photocatalytiques<sup>a</sup> des différents matériaux utilisés dans des mélanges de solvants.

Entrée	Système	$\mu$ moles de cyclohexanol et cyclohexanone ( $\mu$ moles de cyclohexanol et cyclohexanone /gramme de $TiO_2$ )	$\mu$ moles de produit d'oxydation aromatique ( $\mu$ moles de produit d'oxydation aromatique /gramme de $TiO_2$ )	Rendement d'oxydation aromatique <sup>b</sup> (%)
1	Ti-PILC (i) dans toluène/cyclohexane	3,7 (3,4)	Benzaldéhyde 0,5 (0,46)	13
2	Ti-PILC (i) dans paraxylène/cyclohexane	2,7 (2,4)	Paratolualdéhyde 1,5 (1,4)	55
3	Ti-PILC (i) dans orthoxylène/cyclohexane	2,0 (1,8)	Orthotolualdéhyde 0,6 (0,55)	30
4	Ti-PILC (i) dans ethylbenzène/cyclohexane	2,8 (2,4)	Acétophénone 0,2 (0,18)	7,2
5	Ti-PILC (ii) dans toluène/cyclohexane	1,6 (1,4)	Benzaldéhyde 0,24 (0,22)	15
6	Ti-PILC (ii) dans paraxylène/cyclohexane	1,8 (1,6)	Paratolualdéhyde 0,72 (0,66)	41
7	Ti-PILC (ii) dans orthoxylène/cyclohexane	2,0 (1,8)	Orthotolualdéhyde 0,45 (0,4)	22
8	Ti-PILC (ii) dans ethylbenzène/cyclohexane	2,3 (2,1)	Acétophénone 0,2 (0,18)	8,7
9	$TiO_2$ Degussa -P25 dans toluène/cyclohexane	14,4 (14,4)	Benzaldéhyde 0,1 (0,1)	0,7
10	$TiO_2$ Degussa-P25 dans paraxylène/cyclohexane	12,3 (2,5)	Paratolualdéhyde 0,9 (0,18)	7,3
11	$TiO_2$ Degussa-P25 dans orthoxylène/cyclohexane	12,6 (2,5)	Orthotolualdéhyde 0,5 (0,1)	4,0
12	$TiO_2$ Degussa-P25 dans ethylbenzene/cyclohexane	12,0 (2,4)	Acétophénone 0,1 (0,02)	0,8

<sup>a</sup> Une heure d'irradiation ( $\lambda > 290$  nm) des photocatalyseurs dispersés dans 3 mL du cyclohexane contenant le toluène ( $1,9 \times 10^{-2}$  M) ou paraxylène ( $1,5 \times 10^{-2}$  M) ou orthoxylène ( $1,8 \times 10^{-2}$  M) ou ethylbenzène ( $1,3 \times 10^{-2}$  M), à  $26 \pm 1$  °C et 760 Torr d' O<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> Rapport de concentration (%) entre les produits d'oxydation aromatiques et le rendement totale au cyclohexanol et cyclohexanone.

Les valeurs sont la moyenne de trois expériences répétées et l'erreur est de  $\pm 5\%$ .

La dernière colonne de tableau 5.7 rapporte la sélectivité des produits oxygénés des alkylaromatiques en terme de rapport (%) entre leur concentration et la concentration totale de cyclohexanol et cyclohexanone. Une comparaison entre ces rapports montre que, Ti-PILC (i) est de loin supérieure pour la fonctionalisation des alkylaromatiques que TiO<sub>2</sub> Degussa-p25 par un facteur d'au moins 7. Le succès des catalyseurs à base des argiles pontées dans l'oxygénation des alkylaromatiques en présence du cyclohexane est en accord parfait avec la capacité de ces substrats à interagir avec la surface photoexcitée, même si une contribution de la réactivité plus élevée de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 à promouvoir la suroxydation des alkylaromatiques ne peut être exclue. Les différentes propriétés organophiliques affectent également, à un certain degré, l'activité relative de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) aussi dans ces mélanges réactionnels. De plus, nous constatons dans le tableau 6.3 que l'échantillon (i) est légèrement plus actif en terme de rendement général d'oxydation que l'échantillon (ii).

D'autres expériences ont été effectuées afin de confirmer que l'oxydation des alkylaromatiques est relativement facile en présence du cyclohexane par les argiles pontées et cela est relié à leurs adsorptions préférentielles. Ti-PILC (i) ou Ti-PILC (ii) ou TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 ont été mis dans un réacteur (20 mL) contenant un mélange de gaz toluène et le cyclohexane (5 ppm chacun). Après 20 minutes, les quantités de gaz non adsorbés par les solides en poudre ont été déterminées par analyse chromatographique en phase gazeuse. Les résultats obtenus confirment que l'interaction du toluène avec des argiles pontées est plus forte que celle avec TiO<sub>2</sub> Degussa-P25. En fait, le rapport entre le toluène et le cyclohexane en phase gazeuse après 20 minutes de contact avec le solide a été  $0,35 \pm 0,05$  pour Ti-PILC (i);  $0,43 \pm 0,05$  pour Ti-PILC (ii) et  $0,65 \pm 0,05$  pour TiO<sub>2</sub> Degussa- P25.

### 6.8. Usage des films de photocatalyseurs

Les figures 6.19 et 6.20 représentent la photooxydation de toluène en présence des films de catalyseurs.

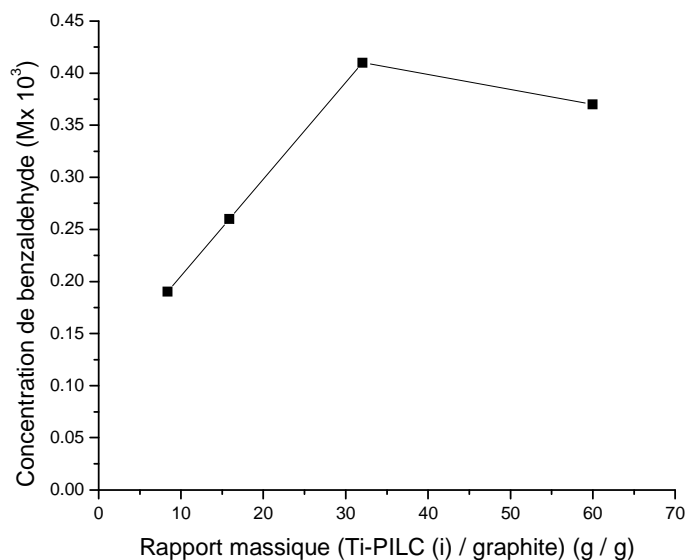


Figure 6.19. Evolution de la concentration du benzaldéhyde en fonction du film de Ti-PILC (i) :  $t = 30$  minutes d'irradiation,  $\lambda > 290$  nm et  $V_{\text{toluène}} = 4$  mL.

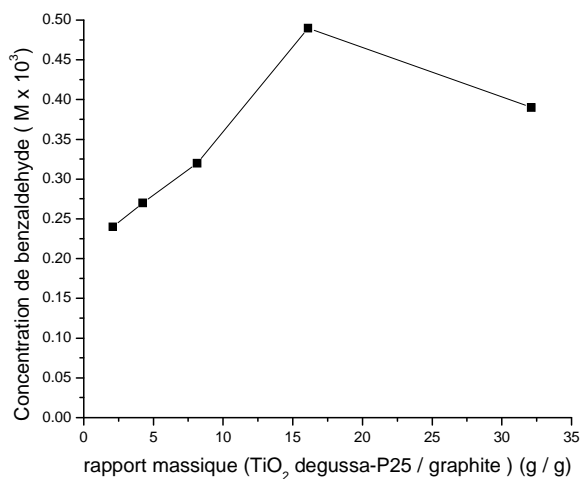


Figure 6.20. Evolution de la concentration de benzaldéhyde en fonction de film de TiO<sub>2</sub> Degussa-P25:  $t = 30$  minutes d'irradiation,  $\lambda > 290$  nm et  $V_{\text{toluène}} = 4$  mL.

D'après ces figures, nous constatons que, dans les deux cas de photocatalyseurs, la concentration du benzaldéhyde après 30 minutes d'irradiation augmente fortement avec les rapports massiques photocatalyseur/graphite jusqu'à certaines limites, ce qui correspond à la masse maximale de photocatalyseur/graphite permettant à toutes les particules de photocatalyseurs d'être totalement illuminées. A partir de ces graphes, nous avons choisi les rapports massiques optimaux des photocatalyseurs/ graphites de 32,04 pour Ti-PILC (i) et de 16, 1 pour TiO<sub>2</sub> Degussa-P25.

Le tableau ci-dessous (6.4) regroupe les résultats de la photooxydation du toluène en utilisant les catalyseurs sous forme de films.

Tableau 6.4. Concentration du benzaldéhyde après 30 minutes d'irradiation ( $\lambda > 290\text{nm}$ ) du toluène liquide.

Catalyseur	Concentration du benzaldéhyde ( $\text{M} \times 10^4$ )
Rapport massique (Ti-PILC (i)/graphite) = 32,04	4,1
Rapport massique (TiO <sub>2</sub> Degussa-P25/graphite) = 16,1	4,9

Nous constatons que les résultats obtenus relatifs à l'utilisation des films photocatalyseurs confirment ceux obtenus précédemment dans l'utilisation des poudres photocatalyseurs en suspensions. Vu l'importance des films de photocatalyseurs dans l'industrie, nous avons réussi à les préparer et à les utiliser à l'échelle de laboratoire.



## CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude, vise principalement l'oxydation photocatalytique des alkylaromatiques liquides (toluène, orthoxylène, paraxylène et ethylbenzène) en leurs dérivés carbonylés correspondants par l'utilisation des catalyseurs solides synthétisés à partir de la bentonite algérienne (Roussel de Maghnia).

Nous avons synthétisé deux montmorillonites pontées par le titane en utilisant deux procédures différentes. La caractérisation de ces produits par les analyses DRX, BET et SEA-PCI, donne des distances basales, des surfaces spécifiques et des pourcentages massiques d'intercalation de dioxyde de titane très élevés par rapport à la montmorillonite sodique, ce qui confirme la réussite d'intercalation de gros piliers de titane entre les feuillets d'argile. D'autre part, l'analyse TDPA, nous a permis de différencier entre les deux montmorillonites pontées à travers le nombre de sites de Lewis adsorbés et le caractère hydrophobique des deux systèmes.

Le processus photocatalytique est réalisé dans des conditions douces de température et de pression en utilisant la lumière proche UV et l'oxygène moléculaire comme oxydant. Nous avons constaté que les principaux produits de la photooxydation du toluène, orthoxylène, paraxylène et l'ethylbenzène sont respectivement le benzaldéhyde, orthotolualdéhyde, paratolualdéhyde et l'acétophénone.

Les essais effectués en absence de la lumière montrent qu'il n'y a pas de produits d'oxydation alors que ceux de photolyse, donnent des résultats faibles, ce qui nous a conduit à la soustraction de la photolyse directe des alkylaromatiques dans tous les tests photocatalytiques.

L'influence de la concentration des différents photocatalyseurs a été étudiée et les quantités optimales de leurs suspensions ont été déterminées afin de les utiliser dans les tests photocatalytiques.

Les résultats d'oxydation photocatalytiques montrent que pour les argiles pontées par le titane, le rendement de photooxydation de paraxylène est supérieur à celui du toluène et d'orthoxylène. D'autre part, la réactivité d'éthylbenzène est plus élevée que celle du toluène.

La sélectivité chimique est le principal critère sur lequel les propriétés photocatalytiques de ces matériaux ont été évaluées dans ce travail. Les résultats de notre recherche montrent que l'accumulation des intermédiaires précieux des réactions à partir des alkylaromatiques en présence de Ti-PILC (i) et Ti-PILC (ii) photoexcités est possible puisque la capacité minéralisante de ces matériaux, en donnant le CO<sub>2</sub> comme produit indésirable, est négligeable. Il a été indiqué que les conditions de réaction ont été réalisées pour l'obtention des composés carbonylés avec une sélectivité aux alentours de 90% (en terme de surface). Celle-ci est significativement plus élevée que celle obtenue lorsque les mêmes expériences sont réalisées avec TiO<sub>2</sub> degussa-p25. On notera que la possibilité d'arrêter l'oxydation des hydrocarbures au stade des produits importants tels que les aldéhydes est particulièrement intéressante du point de vue synthèse.

On notera aussi que l'efficacité photocatalytique de Ti-PILC (i) est, dans une certaine mesure, plus élevée que celle de Ti-PILC (ii) pour tous les alkylaromatiques étudiés. Les effets d'adsorption peuvent être, en partie, un facteur aussi important dans le contrôle de la réactivité relative des argiles pontées. En fait, la forte acidité de Ti-PILC (i) due aux sites de type Lewis, capable d'interagir avec les substrats aromatiques, est plus élevée que celle de Ti-PILC (ii). En outre, la faible densité des sites acides de Bronsted dans Ti-PILC (i) (provient en partie de groupes hydroxyles) devrait favoriser son interaction avec les substrats organiques si on compare avec celle de Ti-PILC (ii).

Notre étude a été menée de manière à corrélérer les aspects structuraux, les propriétés de surface et la nature chimique des substrats avec les rendements et la sélectivité du processus photocatalytique. Cette sélectivité observée est rationnelle en terme d'adsorption compétitive des substrats organiques et des intermédiaires de réaction à la grande surface

des argiles pontées par le titane. En particulier, la nature hydrophobique des photocatalyseurs ainsi que le phénomène d'adsorption sont bénéfiques pour les alkylaromatiques pour atteindre les sites photoactifs.

Les résultats obtenus avec les mélanges des alkylaromatiques et cyclohexane montrent que le Ti-PILC (i) est plus efficace pour la formation des produits des alkylaromatiques que le TiO<sub>2</sub> Degussa-P25 par un facteur d'au moins 7. Dans ce cas également, l'une des principales raisons de la réussite de l'oxydation des alkylaromatiques par les argiles à piliers de titane, est probablement leurs capacités d'interagir avec la surface photoexcitée.

Des expériences répétées dans le cas du toluène montrent que le Ti-PILC (i) est stable, indiquant par là qu'il ne perd pas son activité chimique au cours de son recyclage.

Vu l'importance des films de photocatalyseurs dans l'industrie, nous avons réussi à les préparer et à les utiliser à l'échelle de laboratoire. En plus, ces résultats confirment les résultats des photocatalyseurs en suspension.

Comme note finale, nous résumons que les conclusions ci-dessus peuvent ouvrir des perspectives pour le développement de nouveaux systèmes photocatalytiques efficaces et sélectifs d'intérêt général pour l'oxydation des autres classes des substrats aromatiques.

**APPENDICE A**  
**DETERMINATION DE LA SURFACE SPECIFIQUE SELON LA THEORIE DE**  
**BRUNAUER, EMMETT ET TELLER (B.E.T)**

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts. Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938) qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses:

- La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- Existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

L'équation qui en découle (équation B.E.T.) est la suivante:

$$\frac{p}{V_{ads}(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m \cdot c} + \frac{c - 1}{v_m \cdot c} \cdot \frac{p}{p_0}$$

Avec  $V_{ads}$  : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression  $p$

$p_0$  : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

$v_m$ : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant

$c$  : constante caractéristique du système gaz-solide avec  $c = e^{(E_1 - E_L)/R \cdot T}$

$E_1$  : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide

$EL$  : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée

$R$  : constante des gaz parfaits

$T$  : température absolue

Suivant les valeurs de  $c$  et de  $v_m$  introduites, on obtient les isothermes d'adsorption.

Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives (entre 0.05 et 0.1) où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

D'après la relation précédente, on reporte graphiquement les valeurs de  $(P / V_{ads} (P_0 - P))$  en fonction de  $P/P_0$ . On obtient une droite du type  $y = \alpha \cdot x + \beta$ , avec  $\alpha = (c - 1 / v_m \cdot c)$  et  $\beta = (1 / v_m \cdot c)$ . On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite  $v_m$  et  $c$  ( $v_m = 1 / \alpha + \beta$  et  $c = 1 / \beta \cdot v_m$ ). Connaissant  $v_m$ , on peut alors déterminer la surface spécifique  $S_{BET}$  avec la relation suivante:

$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{v_m \cdot N}{V_M}$$

Avec  $\sigma$ : surface occupée par une molécule de vapeur

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6.025 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

$V_M$  : volume molaire (22.4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77°K,  $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ ,  $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , et la relation devient  $S_{BET} = 4.37 \cdot v_m$ .

**APPENDICE B**  
**DETERMINATION DE DISTRIBUTION DE TAILLES DE MICROPORES**  
**(METHODE DE HORVATH - KAWAZOE) (HK)**

La méthode HK a été initiée pour exploiter des isothermes obtenue à l'azote sur des tamis moléculaires possédant des pores en fentes. Elle a été ensuite étendue aux pores cylindriques (extension de Saïto et Foley) et sphériques pour des systèmes Ar ou N<sub>2</sub> sur des zéolithes ou des aluminophosphates.

L'idée de base ici est que la pression relative  $P/P_0$  nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant :

$$RT \ln \left( P/P_0 \right)_{\text{pore}} = f \left( \phi(r)_{\text{pore}} \right)$$

Avec  $\Phi(r)_{\text{pore}}$  : potentiel d'interaction type Lennard-Jones d'une molécule de gaz adsorbé à une distance  $r$  de la surface solide, fonction des caractéristiques du solide et du gaz.

Les hypothèses sont :

- Les micropores ne peuvent être que complètement vides ou complètement pleins en fonction d'un seuil de pression relative.
- Le gaz se comporte comme un gaz parfait.
- La contribution de l'entropie dans l'énergie libre d'adsorption est négligée devant celle de l'énergie interne.

Pour l'extension de Saïto et Foley les hypothèses supplémentaires sont :

- Les pores sont des cylindres de longueur infinie.
- La paroi interne des pores est une couche unique d'atomes assurant un potentiel d'interaction continu.

Remarque :

La distribution de taille de pore obtenue par cette méthode présente un pic de plus faible taille (vers 0,4 nm pour l'azote, taille la plus petite dans laquelle une molécule d'azote peut rentrer) qui est en fait un artéfact et non un pic correspondant à une taille de pore réelle.

**APPENDICE C**  
**DETERMINATION DE DISTRIBUTION DE TAILLES DE MESOPORES**  
**(METHODE DE BARRER – JOYNER - HALENDA) (BJH)**

Le calcul de la répartition poreuse est basé sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme. La méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951), fait donc le lien entre des données thermodynamiques, l'isotherme de sorption, et des données géométriques, propriétés intrinsèques du solide, la distribution de tailles de pores.

La méthode BJH est classiquement utilisée avec l'azote à 77 K comme gaz adsorbant mais d'autres gaz pourraient aussi être testés.

Les hypothèses relatives à cette méthode :

- L'équation de Kelvin est applicable sur tout le domaine mésoporeux.
- $\theta = 0$  et le rayon de courbure du ménisque est contrôlé par la taille du pore et par sa forme uniquement.
- Les pores sont rigides et de forme bien définie (cylindriques, plans parallèles, empilement de sphères).
- On n'a que des mésopores comme type de pores.
- Le remplissage d'un pore ne dépend pas de sa localisation dans le réseau poreux.
- L'adsorption dans le pore se produit selon les mêmes principes qu'elle se produirait sur une surface ouverte.

**Principe de la méthode BJH**

Le principe de la méthode BJH repose donc sur une analyse discrète de la branche de désorption, en partant de la pression relative la plus élevée atteinte. On définit des intervalles de pression relative et l'on admet que, à chaque point de pression relative, le gaz désorbé provient, d'une part de la désorption du gaz condensé dans une certaine



gamme de taille de pore (taille d'autant plus petite que la pression est plus basse), d'autre part de la diminution d'épaisseur de la couche adsorbée dans les pores de taille supérieure précédemment vidés de leur gaz condensé.

$$\Delta V_{\text{désorbé}} = V_{\text{condensât capillaire, pores de tailles } r_p} + \Delta t \cdot A_{\text{pore interne de taille } r_p-1 > r_p}$$

IL faut choisir une loi donnant  $t$  en fonction de  $P/P_0$ . Il existe deux relations courantes, celle de Halsey et celle de Harkins et Jura. On préférera la loi moins empirique de Harkins-Jura.

Connaissant une loi permettant d'évaluer  $t$ , la loi de Kelvin et ayant fait une hypothèse sur la forme des pores, on peut alors calculer par récurrence l'aire de paroi et le volume de chaque catégorie de pores. La somme de ces valeurs conduit à une surface spécifique cumulée et un volume poreux cumulé.

### **Choix du domaine sur lequel on établira la distribution de taille des mésopores**

De manière pratique, lorsque l'on applique ce calcul de taille de pore, il faut le faire dans la gamme de pression relative où l'on a l'hystérésis (donc toujours au-dessus de 0,42 pour l'azote et 0,28 pour l'argon). - Si l'on a un retard à la désorption, on choisira cette branche de désorption où les conditions d'équilibre sont mieux assurées pour lui appliquer le calcul BJH.

Si l'on n'a pas de retard à la désorption, on peut supposer que l'on est à l'équilibre aussi bien sur la branche de désorption que sur la branche d'adsorption (hystérésis type H1 par exemple). On peut choisir indifféremment l'une ou l'autre pour le calcul BJH.

### **Vérification à faire**

La surface cumulative obtenue par la méthode BJH doit être similaire à la surface externe obtenue par la méthode  $t$  présentée plus loin et, en tout cas, inférieure ou égale à la surface spécifique BET obtenue. Dans le cas où cette dernière condition n'est pas vérifiée, des travaux de comparaison entre différentes méthodes de détermination des tailles de mésopores (réalisés par R. Denoyel et son équipe, laboratoire MADIREL, Marseille) montrent que la méthode BJH (appliquée à la branche de désorption) sous-estime la taille

des pores pour des pores en-dessous de 4-5 nm et surestime la surface spécifique associée (en particulier pour des pores en forme de bouteilles).

- Analyser la distribution différentielle de tailles de pores pour voir si un diamètre moyen de pore a un sens. En effet, celui-ci n'aura un sens que si la distribution est monomodale.

- Lorsque la distribution de taille de pores est tracée, on observe parfois un pic à 2 nm (4 nm en diamètre) qui n'a souvent aucune signification (lié à l'instabilité du ménisque).

## APPENDICE D

### ISOTHERME D'ADSORPTION

L'isotherme d'adsorption, d'équation  $V_{ads} = f(p/p_0)$ , est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé ( $V_{ads}$ ) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par  $p/p_0$ ,  $p$  étant la pression d'équilibre et  $p_0$  la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le phénomène d'adsorption résulte de l'attraction des molécules de gaz à la surface du solide. Ces forces d'adsorption peuvent être d'origine physique (physisorption) ou chimique (chimisorption), mais dans notre étude, nous ne tiendrons compte que du phénomène de physisorption. Dans la plupart des cas, le gaz étudié est l'azote, et la température est celle d'ébullition de l'azote liquide (77 K). Les isothermes d'adsorption physique d'un gaz sur un solide peuvent être classés en cinq catégories selon la « classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller » appelée couramment "classification BDDT". Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé.

Les isothermes de type I correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. En effet, cet isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.

Les isothermes de type II et III correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 100 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Les isothermes de type IV et V correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 100 Å (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V.

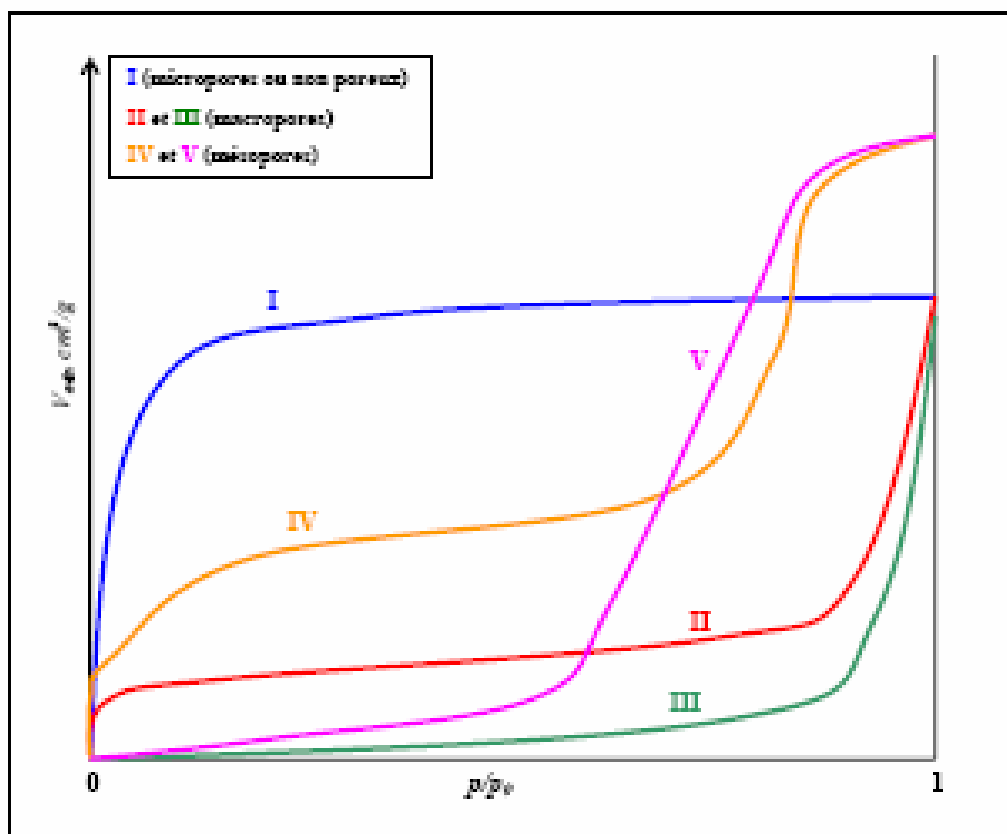


Figure 1. Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer ( $V_{ads}$  = Volume d'azote adsorbé,  $p/p_0$  = Pression relative).

## APPENDICE E

### DESORPTION ET HYSTERESIS

Le phénomène inverse de l'adsorption est appelé la désorption. Il décrit la libération dans la phase fluide (liquide ou gazeuse) de molécules préalablement adsorbées. La caractérisation du phénomène de désorption est utile pour estimer la réversibilité des processus des liaisons.

Fréquemment, on observe une incomplète réversibilité de l'adsorption, mise en évidence par un décalage entre les isothermes d'adsorption et de désorption. On attribue cet écart au phénomène d'hystérésis qui est caractéristique des systèmes mésoporeux. IUPAC a classé les différentes formes de boucles d'hystérésis en 4 types.

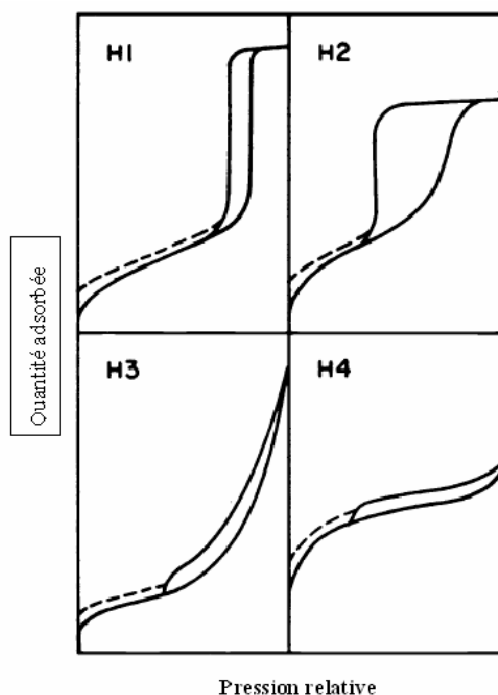


Figure 2. Classification des boucles d'hystérésis selon IUPAC en 1985.

**APPENDICE F**  
**PRESENTATION DES PRODUITS ET APPAREILS**

**Réactifs et produits**

- Bentonite brute de Roussel (MAGHNIA).
- Eau distillée.
- Chlorure de sodium NaCl (99 %) (Panreac).
- Acide chlorhydrique HCl (37,5 %) (Cheminova).
- Tétraisopropoxyde de titane Ti (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> (97 %) (Aldrich).
- Nitrate d'argent AgNO<sub>3</sub> (> 99%) (Selectra).
- Hydroxyde de sodium NaOH (> 97%) (Aldrich).
- Dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub> degussa-P25).
- Toluène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (> 99,5 %) (Aldrich).
- Orthoxylène C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (97 %) (Aldrich).
- Paraxylène C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (99 %) (Aldrich).
- Ethylbenzène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (99 %) (Aldrich).
- Cyclohexane C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> (> 99 %) (Aldrich).
- Dichlorométhane CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (> 99,5 %) (Aldrich).
- Tétraborate de dilithium Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (98 %) (Merck).
- Acide fluorhydrique HF (45 %) (Panreac).
- Benzaldéhyde C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO (> 99,5 %) (Aldrich).
- Orthotolualdéhyde CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CHO (97 %) (Aldrich).
- Paratolualdéhyde CH<sub>3</sub> C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> CHO (97 %) (Aldrich).
- Acetophenone C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> CO CH<sub>3</sub> (99 %) (Carlo Erba).
- Cyclohexanol C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>OH (99 %) (Aldrich).
- Cyclohexanone C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O (> 99, 8 %) (Aldrich).
- Silice SiO<sub>2</sub> (Strem).
- Acide citrique monohydrate HOC(COOH)(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O (99%-102%) (J.T.Baker).
- Isopropanol CH<sub>3</sub> CHOH CH<sub>3</sub> (99 %) (Aldrich).

- Cyclopentane C<sub>5</sub>H<sub>10</sub> (> 75 %) (Aldrich).
- Carbonate d'hydrogène de sodium NaHCO<sub>3</sub> (99,7 -100,3%) (J.T.Baker).
- Graphite conductive adhésive 154 (Electron microscopie sciences).
- TiO<sub>2</sub> Degussa-P25

### **Appareillage**

- Agitateur mécanique.
- Centrifugeuse (Rotofix 32).
- Four-microonde (Deloughi).
- Ampoule à décanter.
- Agitateur magnétique.
- Plaque chauffante et d'agitation.
- Etuve (MLW WS 100).
- Balance analytique (Mettler. AE100).
- Pipette Robinson-Kohn.
- Four (Hobersal Mod. 12 pr/30).
- Appareil chromatographique en phase gazeuse (HP 6890 série).
- Photoréacteur.
- pH mètre (Basic 20 Crison).
- Spectromètre de fluorescence X (PW 2540 vrc sample changer).
- Analyseur B.E.T (Micrometric ASAP 2010).
- Diffractomètre aux rayons X (PW 1710).
- Pompe péristaltique
- Spectromètre d'émission atomique de plasma à couplage inductif (SEA-PCI)
- Spectrophotomètre UV visible diffuse reflectance (JASCO V-570)
- Analyseur micrométrique TPD/TPR 2900

## REFERENCES

- [1] Albonetti, S., Cavani, F., Trifirò, F., "Key aspects of catalyst design for the selective oxidation of paraffins", *Catal. Rev-Sci. Eng.*, V. 38, (1996), 413-438.
- [2] Arends, I. W. C. E., Sheldon, R. A., Wallau, M., and Schuchardt, U., "Oxidative transformations of organic compounds mediated by redox molecular sieves", *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, V. 36, (1997), 1144-1163.
- [3] Sheldon, R. A., and Kochi, J. K., "Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compounds" Academic Press, New York, (1981).
- [4] Bielanski, A., Haber, J., "Oxygen in Catalysis", Marcel Dekker, New York, Basel, Hong Kong, (1991).
- [5] Fox, M.A., Dulay, M.T., "Heterogeneous photocatalysis", *Chem. Rev.*, V.93, n° 1, (1993), 341-357.
- [6] Maldotti, A., Molinari, A., Amadelli, R., "Photocatalysis with organized systems for the oxofunctionalization of hydrocarbon by O<sub>2</sub>", *Chem. Rev.*, V.102, n°10, (2002), 3811-3836.
- [7] Palmisano, G., Auguglaro, V., Pagliaro, M., Palmisano, L., "Photocatalysis: a promising route for 21<sup>st</sup> century organic chemistry", *Chem. Commun.*, V.33, (2007), 3425-3437.
- [8] Herrmann, J. M., Pichat, P., Mu, W., "Room-temperature photocatalytic oxidation of liquid cyclohexane into cyclohexanone over neat and modified TiO<sub>2</sub>", *Catal. Lett.*, V.3, n°1, (1989), 73-84.
- [9] Pichat, P., "Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of organic compounds in liquid organic or aqueous phases", *Catal Today*, V.19, (1994), 313-333.
- [10] Yamashita, H., Kawasaki, S., Ichihashi, Y., Harada, M., Takeuchi, M., Anpo, M., Stewart, G., Fox, M.A., Che, M., "Characterization of titane-silicon binary oxide catalysts prepared by the sol-gel method and their photocatalytic reactivity for the liquid-phase oxidation of 1-octanol", *J. Phys. Chem B*, V.102, (1998), 5870-5875.



- [11] Teramura, K., Tanaka, T., Yamamoto, T., Funabiki, T., "Photo-oxidation of cyclohexane over alumina-supported vanadium oxide catalyst", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, V.163, (2001), 290-301.
- [12] Yoneyama, H., Hoga, S., Yamanaka, S., "Photocatalytic activities of microcrystalline TiO<sub>2</sub> incorporated in sheet silicates of clay", *J. Phys. Chem.*, V.93, n°12 (1989), 4833-4839.
- [13] Yoshida, H., Kawase, T., Miyashita, Y., Murata, C., Ooka, C., Hattori, T., "Effect of hydrothermal treatment of titania montmorillonite for photocatalytic degradation of dibutyl phthalate in water", *Chem. Lett.*, V. 28, (1999), 715-716.
- [14] Ding, Z., Zhu, H.Y., Lu, G.Q., Greenfield, P. F., "Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying methods" *J. Colloid. Interf. Sci.*, V. 209, (1999), 193-199.
- [15] Shimizu, K.I., Kaneko, T., Fujishima, T., Kodama, T., Yoshida, H., Kitayama, Y., "Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays", *Appl. Catal. A: Gen.*, V.225, (2002), 185-191.
- [16] Malla, P., Yamanaka, S., Konaneri, S., "Unusual water vapor adsorption behaviour of montmorillonite pillared with ceramic oxides", *Solid State Ionics*, V. 32/33, (1989), 354-362.
- [17] Awate, S.V., Suzuki, K., "Enhanced adsorption capacity and photocatalytic oxidation activity of dyes in aqueous medium by hydrothermally treated titania pillared clay", *Adsorption*, V.7, (2001), 319-326.
- [18] Ilisz, I. Dombi, A., Mogyorosi, K., Farkas, A., Dekany, I., "Removal of 2-chlorophenol from water by adsorption combined with TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Appl. Catal B*, V. 39, (2002), 247-256.
- [19] Ooka, C., Akita, S., Ohashi, Y., Horiuchi, T., Suzuki, K., Komai, S., Yoshida, H., Hattori, T., "Crystallization of hydrothermally treated TiO<sub>2</sub> pillars in pillared montmorillonite for improvement of the photocatalytic activity", *J. Mater. Chem.*, V.9, (1999), 2943-2952.
- [20] Ooka, C., Suzuki, K., Yoshida, H., Hattori, T., "Highly hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared clay for photocatalytic degradation of organic compounds in water", *Micropor. Mesopor. Mater.* V. 67, (2004), 143-150.
- [21] Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, Dj., Houari, M., Saidi, M., "Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air", *Environ. Chem. Lett.*, V. 2, n° 4, (2005), 191-194.

- [22] Houari, M., Saidi, M., Tabet, Dj., Pichat, P., Khalaf, H., "The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti, Zr-and Ti/Zr- pillared bentonites as photocatalyst", American Journal of Applied Sciences, V.2, n° 7, (2005), 1136-1140.
- [23] Lefebvre, G., "Chimie des hydrocarbures", Publication de l'institut français du pétrole, Edition Technip, (1978).
- [24] Buda, F., "Mécanismes cinétiques pour l'amélioration de la sécurité des procédés d'oxydation des hydrocarbures", Thèse de doctorat, Chimie physique des réactions. Institut national polytechnique de Lorraine, France, (2006).
- [25] Muller, T.S., Sum, Z., Kumar, G., Itoh, K., Murabayeshi, M., "The combination of photocatalysis and ozonolysis as a new approach for cleaning 2, 4-dichlorophenoxy acetic acid polluted water", Chemosphere, V. 36, n° 9, (1998), 2043-2055.
- [26] Guillard, C., "Photocatalytic degradation of butanoic acid. Influence of its ionization state on the degradation pathway. Comparison with O<sub>3</sub>/uv process", J. Photochem. Photobiol A: Chem, V. 135, n°1, (2000), 65-75.
- [27] Cornish, B., Lawton, L.A., Robertson, P., "Hydrogen peroxide enhanced photocatalytic oxidation of microcystin-IR using TiO<sub>2</sub>", Appl. Catal B: Environ, V. 25, (2000), 59-67.
- [28] Marci, G., Addamo, M., Augugliaro, V., Goluccia, S., "Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO<sub>2</sub>: Comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant", J. Photochem. Photobiol A: Chem, V. 160, (2003), 105-114.
- [29] Gillet, C., "Fiche toxicologique de l'institut national de recherche de sécurité", Version n° 17, (1997).
- [30] Gillet, C., "Fiche de données toxicologique et environnementale des substances chimiques", Version n° 2-1, (Janvier 2005).
- [31] Parman, V.N., "Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology" Catal. Today V. 39, (1997), 137-144.
- [32] Mills, A., Hunte, S.Le., "An overview of semiconductor photocatalysis", J. Photochem. Photobiol A: chem, V.108, (1997), 1-35.
- [33] Gonzalez, M.A., Howell, S.G., Sikdar, S.K., "Photocatalytic selective oxidation of hydrocarbons in the aqueous phase", J. Catal, V.183, n°1, (1999), 159-162.
- [34] Pichat, P., Fox, M. A., in Photoinduced Electron Transfer, eds. Fox, M. A., Chanon, M., Elsevier, Amsterdam, 1988, 241-302.

- [35] Boarini, P., Carassiti, V., Maldotti, A., Amadelli, R., "Photocatalytic oxygenation of cyclohexane on titane dioxide suspensions: effect of the solvent and of oxygen", *Langmuir*, V. 14, n° 8, (1998), 2080-2085.
- [36] Almquist, C. B., Biswas, P., "The photo-oxidation of cyclohexane on titane dioxide: an investigation of competitive adsorption and its effects on product formation and selectivity", *Appl. Catal A: Gen*, V. 214, n° 2, (2001), 259-271.
- [37] Moulijn, J. A., Mul, G., "Selective photo (catalytic)-oxidation of cyclohexane: effect of wavelength and TiO<sub>2</sub> structure on product yields", *J. Catal*, V. 238, (2006), 342-352.
- [38] Brusa, M.A., Grela, M.A., "Photon flux and wavelength effects on the selectivity and product yields of the photocatalytic Air oxidation of neat cyclohexane on TiO<sub>2</sub> particles", *J. Phys. Chem. B*, V.109, n°5, (2005), 1914-1918.
- [39] Li, X., Chen, G., Po-lock, Y., Kutal, C., "Photocatalytic oxidation of cyclohexane over TiO<sub>2</sub> nanoparticles by molecular oxygen under mild conditions", *J.Chem.Technol.Biootechol*, V. 78, n°12, (2003), 1246-1251.
- [40] Almeida, A.R., Moulijn, J. A., Mul, G., "In situ ATR-FTIR study on the selective photooxidation of cyclohexane over anatase TiO<sub>2</sub>", *J. Phys. Chem. C.*, V. 112, (2008), 1552-1561.
- [41] Piscopo, A.,: Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemple d'utilisation de catalyseurs supportés; Thèse de doctorat, Université de Metz, 2002.
- [42] Konovalorva, T., Kispert, L.K., Knovalov, V., "Surface modification of TiO<sub>2</sub> nanoparticles with carotenoides. EPR. Study", *J. Physical. Chem*, V.103, (1999), 4672-4677.
- [43] Laplanche, A., "La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence", *Revue Ecrintano*, n°60, (Mai 2005), 20-26.
- [44] Dionysion, D., Suidan, M., Bekou, E., Baudin, I., Laine, J., "Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water", *Appl. Catal B: Environ*, V. 26, (2000), 153-171.
- [45] Muneer, M., Theurich, J., Bahnemann, D., "Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron", *Res. Chem. Interned*, V.25, n° 7, (1999), 667-683.
- [46] Zaidi, L., Seraphinova, R., Bocquet, J., Justin, C., Ponnier, C., "A semi continuous process for the synthesis of nanosize TiO<sub>2</sub> powders and their use as photocatalysts", *Mater.Res.Bull*, V.36, (2001), 811-825.

- [47] Danion, A., "Développement d'un réacteur á base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau", Thèse de doctorat, (2004), Ecole Centrale (Lyon).
- [48] Hermann, J.M., "Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and application to the remove of various types of aqueous pollutants", *Catal. Today*, V.53, (1999), 115-129.
- [49] Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahneman, D.W., "Environmental applications of semiconductor photocatalysis", *Chem. Rev.*, V.95, n°1, (1995), 69-96.
- [50] Pichat, P., Disdier, J., Hoang, Van. , Mas, D., Goutailler, G., Gaysse, C. "Purification/deodorization of indoor air and gaseous effluents by TiO<sub>2</sub> photocatalysis", *Catal. Today*, V.63, (2000), 363-369.
- [51] Tryk, D.A., Fujichima, A., Honda, K., "Recent topics in photoelectrochemistry: achievements and future prospects", *Electrochem. Acta*, V.45, n°15-16, (2000), 2363-2376.
- [52] Sarantopoulos, C., "Photocatalyseurs á base de TiO<sub>2</sub> préparés par infiltration chimique en phase vapeur (CVI) sur supports microfibreux", Thèse de doctorat, (2007), Institut National Polytechnique (Toulouse).
- [53] I. Arslan, I., Balcioglu, I.A, Bahnemann, D.W., "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dye house effluents using novel TiO<sub>2</sub> photocatalysts", *J. Appl. Catal B: Environ*, V. 26, (2000), 193-206.
- [54] Ku, Y., Leu, R.M., Lee, K.C., "Decomposition of 2-chlorophenol in aqueous solution by UV irradiation with the presence of titane dioxide", *Water. Res.*, V. 30, (1996), 2569-2578.
- [55] Maeda, M., Watanabe, T., "Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films", *Surf. Coat. Technol.*, V. 201, (2007), 9309-9312.
- [56] Schindler, K.M., Kunst, M., "Charges-carrier dynamics in TiO<sub>2</sub> powders", *J. Phys.Chem.*, (1990), V. 94, 8222-8226.
- [57] Cailler, S., Henin, S., Rautureau, H., "Minéralogie des argiles 1. Structure et propriétés physico-chimiques", 2<sup>ème</sup> édition Masson, (1982).
- [58] Gilles, P., "Lutte contre la pollution des eaux. Finition a haute performance", *Techniques de l'ingénieur*, G 1330, (1999), 1-12.
- [59] Jasmund, K., Lagaly, G. "Ton-minerale und tone. Strukturen, Eigenschaften. Anwendung und Einsatz in industrie und umwelt", Steinkopff Verlag, Darmstadt, (1992).
- [60] Lizama, C., Freer, J., Baeza, J. Mansilla, H.D. "Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions", *Catal. Today*, V.76, (2002), 235-246.

- [61] Grim, R.E, "Applied clay mineralogy", Edition Mc-Graw-Hill book company. Inc New York, Toronto, London (1962).
- [62] Ling, J.B., Stephens, R., "Some observations on the Kerr effect in suspensions of bentonite", Pergamon Press Plc, V.35, n°5, (1988), 369-374.
- [63] [http: www. Anpm.gov.dz/cd/arbol...../perlite.htm](http://www.Anpm.gov.dz/cd/arbol...../perlite.htm)
- [64] Barrer, R.M., McLeod, D.N., "Activation of montmorillonite by ion exchange and sorption complexes of tetra-alkylammonium montmorillonites", Trans. Faraday. Soc, V. 51, (1955), 1290-1300.
- [65] Ndivanets, B.I., Kurdt Skaya, L.N., "A study on the polymerization of titane (IV TV) in hydraulic acid solution", Russ. J. Inorg. Chem, V.12, (1967), 616-620.
- [66] Sterte, J., "Synthesis and properties of titane oxide cross-linked montmorillonite", Clays Clay Min, V. 34, n° 6, (1986), 658-664.
- [67] Yamanaka, S., Nishihara, T., Hattori, M., Suzuki, Y., "Preparation and properties of titane pillared clay", Math. Chem. Phys, V. 17, n°1-2, (1987), 87-101.
- [68] Sterte, J., "Hydrothermal stability and catalytic cracking performance of some pillared clays", Miami Beach Meeting, (1989).
- [69] Yamanaka, S., "Preparation and properties of clays pillared with SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> particules", Bull.Chem.Soc.Jpn, n° 9, (1992), 2494-2500.
- [70] Sychev, M., "Pillared clays: preparation and investigation of physicochemical and catalytic properties", Polish-German Zeolite Colloquium, (1992).
- [71] Khalfalah Boudali, L., Ghobel, A., Amri, H., Tichit, D., Figueras, F., "Elaboration, caractérisation et propriétés catalytiques des argiles intercalées au titane", 4<sup>ème</sup> Colloque Franco-Maghrebin de Catalyse, Lille (France), (1996).
- [72] Bouras, O., Khalaf, H., Berrezeg, A., Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base des polycations de titane et de tensioactif", J. Sos. Alger chem, V. 81, (1998), 57-66.
- [73] Ooka, C., Horio, M., Suzuki, K., Yoshida, H., Hattori, T., "Adsorptive and photocatalytic performance of TiO<sub>2</sub> pillared montmorillonite in degradation of endocrine disruptors having different hydrophobicity", Appl. Catal B; Environ, V.41, (2003), 313-321.
- [74] Valverde, J.L., Sanchez, P., Dorado, F., Molina, C.B, Romero, A., "Influence of the synthesis conditions on the preparation of titane-pillared clays using hydrolyzed titane ethoxide as the pillaring agent", Micropor. Mesopor. Mater, V. 54, n° 1-2, (2002), 155-165.

- [75] Valverde, J.L., Sanchez, P., Dorado, F., Asencio, I., Romero, A., "Preparation and characterization of Ti-pillared clays using Ti-alkoxides. Influence of the synthesis parameters", *Clays clay Min*, V. 51, n°1, (2003), 41-51.
- [76] Ooka, C., Suzuki, K., Yoshida, H., Hattori, T., "Adsorption and photocatalytic degradation of toluene vapor in air on highly hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared clay", *Chem. Soc. Jpn*, V. 32, n°10, (2003), 896-897.
- [77] Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *Micropor. Mater*, V. 8, n°3, (1997), 141-150.
- [78] Lahodny-Sarc, O., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay materials and synthesis conditions on the properties of Al-pillared clays", *Appl. Clay. sci*, V. 8, (1994), 405-415.
- [79] Horvath, R., Kowazoe, K.J., "Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon", *Chem. Eng. Jpn*, V.16, n°6, (1983), 470-475.
- [80] Barrett, E.P., Joyner, L.G., Halenda, P. P., "The determination of pore volume and air distribution in porous substances I. computations from nitrogen isotherms", *J. Am. Chem. Soc*, V. 73, (1951), 373-380.
- [81] Lonyi, F., Valyon, J., "On the interpretation of the NH<sub>3</sub>-TPD patterns of H-ZSM-5 and H-mordenite" *Microp.Mesop.Mater*, V. 47, n° 2-3, (2001), 293-301.
- [82] Corma, A., Fornes, V., Melo, F. v., Herrero, J., "Comparison of the information given by ammonia t.p.d and pyridine adsorption-desorption on the acidity of dealuminated HY and LaHY zeolite cracking catalysts" *Zeolite*, V. 7, (1987), 559-563.
- [83] Bahranowski, K., Serwicka, E.M., "ESR study of vanadium-doped alumina-and titania-pillared montmorillonite", *Colloid. Surf A*, V. 72, (1993), 153-160.
- [84] Brunauer, S., Deming, L.S., Deming, W.E., Teller, E., "On a theory of the Vander Waals adsorption of gases", *J.Am.Chem.Soc*, V.62, (1940), 1723-1732.
- [85] Sing, K.S.W., Everett, D.H., Haul, R.A.W, Moscou, L., Pierotti, R.A., Rouquerol, J., Scieemieniewska, T., "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity", *Pure. Appl. Chem*, V.57, n° 4, (1985), 603-619.
- [86] Del Castillo, H.L., Gil, A., Grange, P., "Influence of the nature of titane alkoxide and of the acid of hydrolysis in the preparation of titane-pillared montmorillonites", *J. Phys. Chem. Solids*, V. 58, n°7, (1997), 1053-1062.

- [87] Kitayama, Y., Kodama, T., Abe, M., Shimitsuma, H., Matsuda, Y., "Synthesis of titanite pillared saponite in aqueous solution of acetic acid", *J. Porous. Mater.*, V.5, n°2, (1998), 121-126.
- [88] Huston, N.D., "Control of microporosity of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-pillared clays: effect of pH, calcinations temperature and clay cation exchange capacity", *Micropor. Mesopor. Mater.*, V.28, (1999), 447-459.
- [89] Van Olphen, H., "An introduction to clay colloid chemistry", 2<sup>nd</sup> edition, Wiley. New York (1963).
- [90] Romero, A., Dorado, F., Asencio, I., Belen Garcia, P., Valverde, J.L., "Ti-pillared clays: synthesis and general characterization", *Clays Clay Min.*, V.54, n°6, (2006), 737-747.
- [91] Bernier, A., Admaiai, L.F., Grange, P., "Synthesis and characterization of titane pillared clays: influence of the temperature of preparation", *Appl. Catal.*, V.77, n°2, (1991), 269-281.
- [92] Byshaw, S.A., Cooney, R.P., "FTIR surface site analysis of pillared clays using pyridine probe species", *Chem. Mater.*, V. 5, n° 8, (1993), 1101-1109.
- [93] Navio J.A, Garcia Gomez, M., Pradera Adrian, M.A., Fuentes Mota, J., "Partial or complete heterogeneous photocatalytic oxidation of neat toluene and 4-picoline in liquid organic oxygenated dispersions containing pure or iron-doped titania photocatalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.*, V.104, n°3, (1996), 329-339.
- [94] Augugliaro Vincenzo, Coluccia Salvatore and Loddo Vittorio, "Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst: mechanistic aspects and FTIR investigation", *Appl. catal B: Environ.*, V. 20, (1999), 15-27.
- [95] Fujihira, M., Satoh, Y., Osa, T., "Heterogeneous photocatalytic oxidation of aromatic-compounds on TiO<sub>2</sub>", *Nature*, V. 293, (1981), 206-208.
- [96] Cao, L., Gao, Z., Suib, S. L., Obee, T. N., Hay, S.O., Freihaut, J. D., "Photocatalytic oxidation of toluene on nanoscale TiO<sub>2</sub> catalysts: studies of deactivation and regeneration", *J. Catal.* V. 196, n°2, (2000), 253-261.
- [97] Fujihira, M., Satoh, Y., Osa, T., "Heterogeneous photocatalytic reactions as semiconductor-materials.2. photoelectrochemistry at semiconductor TiO<sub>2</sub>-insulating aromatic hydrocarbon liquid interface", *J. Electroanal. Chem.*, V.126, n° 1-3, (1981), 2771-2781.
- [98] Panov, A.G., Larsen, R.G., Totah, N.I., Larsen, S.C., Grassian, V.H, "Photooxidation of toluene and p-xylene in cation-exchanged zeolites X, Y, ZSM-5, and Beta: the role of

zeolite physico properties in product yield and selectivity", *J. Phys. Chem*, V.104, (2000), 5706-5714.

[99] Jha, R.K, Shylesh, S., Bhoware, S.S., Singh, A.P., "Oxidation of ethylbenzene and diphenylmethane over ordered mesoporous M-MCM-41 (M = Ti, V, Cr): synthesis, characterization and structure-activity correlations", *Micropor. Mesopor. Mater*, V. 59, n° 1-3, (2006), 154-163.

[100] Kiselev, A.V., "Non specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces", *Discuss. Faraday Soc.* V.40, (1965), 205-218.

[101] Buechler, E., Turkevich, J., "Laser Raman spectroscopy of surface", *J. Phys. Chem*, V.76, n°16, (1972), 2325-2332.

[102] Matsumura, Y., Hashimoto, K., Kobayashi, H., Yoshida, S., "The role of sodium-ions as adsorption sites in silicalite-1", *J. Chem. Soc. Farady Trans.*, V.86, (1990), 561-565.

[103] Habuta, Y., Narishige, N., Okumura, K., Katada, N., Niwa, M., "Catalytic activity and solid acidity of vanadium oxide thin layer loaded on TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, and SnO<sub>2</sub>", *Catal.Today*, V. 78, n° 1, (2003), 131-138.

[104] Sclafani, A., Hermann, J. M., "Comparison of the photoelectronic and photocatalytic activities of various anatase and rutile forms of titanium in pure liquid organic phases and in aqueous solutions", *J. Phys. Chem*, V.100, n°32, (1996), 13655-13661.

[105] Maldotti, A., Molinari, A., Amadelli, R., Carbonell, E., Garcia, H., "Photocatalytic activity of MCM-organized TiO<sub>2</sub> materials in the oxygenation of cyclohexane with molecular oxygen", *Photochem. Sci*, V. 7, (2008), 819-825.

[106] Goldstein, S.; Meyrestein, D., "Comments on the mechanism of the fenton-like reaction", *Acc. Chem. Res.* V. 32, n°7, (1999), 547-550.