

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté de Technologie**

Département de Chimie Industrielle

**MEMOIRE DE MASTER**

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie de l'Environnement

Option: Procédés de Traitement des Effluents et Protection de l'Environnement

***PREPARATION ET CARACTERISATION D'UNE ARGILE  
PONTEE AU TiO<sub>2</sub>. EFFET DE L'AJOUT D'UN METAL DE  
TRANSITION ET D'UN PHOTSENSIBILISATEUR SUR  
L'ACTIVITE PHOTOCATALYTIQUE.***

Proposé par présenté par

**Pr.H.KhalafSchahrazed FERROUKHI**  
**Melle.D.HadjBachir**

Soutenu, le 18.Décembre.2013devant le jury composé de :

<b>B. Bouzid</b>	Professeur, U.S.D., Blida	Président
<b>H. BOUTOUMI</b>	Maître de conférences A, U.S.D., Blida	Examineur
<b>C. ZEDDAM</b>	Maître de conférences A, U.S.D., Blida	Examinatrice

## RESUME

Dans ce travail, nous avons préparé des catalyseurs à base d'une bentonite algérienne par intercalation de polycations de titane dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite. Les photocatalyseurs obtenus ont été caractérisés par La diffraction des rayons X (XRD), la microscopie électronique à balayage (MEB), l'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) ainsi que les analyses thermiques (ATD/ATG). Ces techniques ont permis, non seulement, de confirmer l'insertion des polycations de titane entre les feuillets argileux, mais aussi, de mettre en évidence la stabilité thermique de ces catalyseurs. Ces matériaux ont été utilisés dans la réaction de photodégradation du linuron (un herbicide de type phénylurée). Les effets des ajouts du bleu de méthylène (un photosensibilisateur) et du palladium (un métal de transition) sur l'activité photocatalytique ont été étudiés. Le suivi de la dégradation de l'herbicide étudié a été réalisé par spectrophotométrie UV et par chromatographie liquide à haute performance (CLHP).

L'étude de l'efficacité des matériaux obtenus par rapport au précurseur (argile naturelle) vis-à-vis de la dégradation du linuron a montré que la montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$  dopé au palladium (Mont-( $\text{TiO}_2$ -Pd)) s'avère le plus efficace.

## ABSTRACT

this work is focused in the preparation of catalysts based on Algerian bentonite by intercalation of titanium polycations in the interlayer spaces of montmorillonite, the photocatalysts were characterized by the X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), infrared Fourier transform (FT-IR) and thermal analysis (DTA / TGA), these technics have used to confirm the insertion of titanium polycations between clay layers and identify the thermal stability of these catalysts. These materials were used in the photodegradadation reaction of linuron (a phenylurea herbicide) .The effects of addition of methylene bleu ( a photosensitizer) and palladium(transition metal) on the photocatalytic activity have been studied.

The monitoring degradation of the herbicide was studied both by UV spectrophotometry and high performance liquid chromatography (HPLC).The study of the effectiveness of the materials obtained with respect to the precursor (clay natural) for linuron degradation showed that montmorillonite pillared by  $\text{TiO}_2$  doped Palladium (Mont-( $\text{TiO}_2$ -Pd)) is most effective

## ملخص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد المواد المحفزة على أساس البنتونيت الجزائرية بإضافة البوليكاتيون في المساحات البينية لمعدن المونتموريونيت، و قد حللنا هذه المواد المحصل عليها بواسطة حيود الأشعة السينية (DRX) و المسح الصوتي للمجهر الالكتروني (MEB) و أيضا الأشعة تحت الحمراء و هذا بتحويل فورييه (FT-IR) و التحليل الحراري(ATD/ATG) و الملاحظ أن هذه التقنيات لم تحدد فقط البيوليكاتيون بين طبقات الطين ولكن حددت أيضا الاستقرار الحراري لهذه المواد المحفزة ، و قد استخدمت هذه المواد في رد فعل التحلل الضوئي لمبيد الحشائش لينرون ( مبيدات الأعشاب فنيليوري).

آثار إضافة اللون الأزرق المثلين (الضيائي) والبلاد يوم (معدن الانتقال) على النشاط بهوتوكاتاليتيكم دراستها.

ومتابعة دراسة تحليل مبيد الأعشاب تم بواسطة القياس الطيفي لأشعة فوق البنفسجية CLHP.

دراسة فعالية المواد التي تم الحصول عليها فيما يتعلق السلانف(الطين الطبيعية) بالنسبة لتدهور لينرونبينت ان المونتموريونيت المعمة بالبلاد يوم مخدر هي أكثر فاعلية.

# الحمد لله حمدا كثيرا

*Je dédie ce modeste travail à:*

*L'âme de mon très cher père.*

*À celle qui m'a éclairci le chemin de la vie et ne cesse de m'encourager, ma très chère maman que Dieu la protège.*

*À mes frères et sœurs pour votre amour et votre soutien Pour m'avoir remonté le moral, pour avoir été à l'écoute à chaque fois que j'en ai eu besoin.*

*À mes adorables nièces et neveux.*

*À tous ceux qui me sont chers.*

## REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Génie Chimique, au niveau du département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de BLIDA. Sous la direction de Monsieur le professeur H. KHALAF et la codirection de Mademoiselle D.HADJBACHIR.

Au terme de ce travail, je voudrais exprimer mes remerciements et ma profonde reconnaissance à :

Monsieur H. KHALAF Professeur à l'université SAAD DAHLAB de BLIDA, qui m'a accueilli dans son laboratoire.

Mademoiselle D. Hadj Bachir qui m'a accueilli et qui a mis beaucoup de moyens à ma disposition. Ses compétences scientifiques, ses qualités humaines et sa disponibilité ont été très précieuses dans l'accomplissement de ce mémoire.

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

Je remercie Monsieur H. BOUTOUMI et Mademoiselle C. ZEDDAM maîtres de conférences à l'université de Blida qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je désire aussi souligner l'aide de mon amie Mademoiselle S. BENOMAR pour son enthousiasme, ses encouragements et pour son coup de main sur ce projet merci Souhila pour ton écoute tu m'as toujours encouragée à progresser.

Je remercie Monsieur Amirouche Saïf responsable du laboratoire de MEB, monsieur Merzougui, ingénieur du laboratoire de l'IR-TF de l'université de Tizi-Ouzou et Madame Guellil du C.R.D de Boumerdes pour les caractérisations des échantillons argileux sans lesquels je n'aurais pas pu achever ce travail.

Je voudrais également remercier Messieurs M. El allaoui, ingénieur en informatique de la bibliothèque centrale, H. Boutoumi et O .Bouras pour leurs aides. Mesdemoiselles Zeddou Chafia pour ces conseils et aide scientifiques, Khemicifarida d'avoir analysé nos échantillons par HPLC, sans oublier madame HAMITOUCHE. Je remercie madame F. Benddine du ministère de l'agriculture et du développement Rural de m'avoir donné la matière active (le linuron).

Un merci bien particulier à tous les membres du laboratoire de génie chimique et techniciens des laboratoires du département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB de Blida qui à un moment ou un autre m'ont conseillé et m'ont aidé.

Je tiens également à exprimer d'immenses remerciements à ma famille pour leur soutien sans faille et pour parvenir à me supporter depuis si longtemps, et particulièrement la famille AOUI.

MERCI A TOUS !

## REMERCIEMENTS

## TABLE DES MATIERES

## LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE 1 : LES ARGILES.....	18
1.1. Introduction.....	18
1.2. Les minéraux argileux .....	18
1.2.1. Structures cristallines .....	18
1.2.2. Structure du feuillet argileux.....	20
1.3. Classification des minéraux argileux .....	21
1.3.1. Structure cristalline de la montmorillonite_ .....	23
1.4. Argiles pontées .....	24
1.4.1. Préparation des argiles pontées au TiO <sub>2</sub> .....	24
1.4.2. Modification des argiles pontées au TiO <sub>2</sub> .....	27
1.4.2.1 Photosensibilisation.....	28
1.4.2.1.1. Définition.....	28
1.4.2.1.2. Principe de fonctionnement.....	28
1.4.2.1.3 Colorants photosensibilisateurs.....	29
1.4.2.2 Dopages des photocatalyseurs.....	31
1.4.2.2.1. Dopant non-métallique .....	32
1.4.2.2.2 Dopant métallique.....	33
CHAPITRE 2 : LES PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA).....	34
2.1. Introduction.....	34
2.2. Réactivité des radicaux hydroxyles .....	34
2.3. Mode d'action des radicaux hydroxyles .....	36
2.4. Les applications possibles des POA .....	38
2.5. La photocatalyse hétérogène : principes et généralités .....	39
2.5.1. Photocatalyse hétérogène sur dioxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ) .....	40
2.5.1.1 Mode d'action photocatalytique de TiO <sub>2</sub> .....	41
2.5.1.2. Production de paires électron /lacune positive.....	42
2.5.1.3. Séparation des électrons et des lacunes.....	42
2.5.1.4. Réactions d'oxydation et de réduction.....	43

2.6. Les axes d'innovation de la photocatalyse hétérogène pour l'avenir ....	44
CHAPITRE 3: LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES.....	45
3.1. Introduction.....	45
3.2. Définition, historique et classification des produits phytosanitaires .....	46
3.2.1. Définition.....	46
3.2.2. Historique.....	46
3.2.3. Classification des produits phytosanitaires.....	48
3.3. Devenir des pesticides dans l'environnement .....	49
3.4. Usage des pesticides en Algérie .....	50
3.5. La famille des phénylurées.....	50
3.5.1. Structure chimique des phénylurées.....	51
3.6. Choix du polluant à dégrader.....	52
3.6.1 Le linuron.....	52
3.6.1.1. Usage et mode d'action.....	52
3.6.1.2. Comportement du linuron dans l'environnement.....	53
3.6.1.3. Propriétés physico-chimiques et toxicité du linuron.....	53
CHAPITRE 4: MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPERIMENTALES.....	57
4.1. Introduction.....	57
4.2. Produits et appareillages.....	57
4.2.1. Produits.....	58
4.2.2. Appareillages .....	58
4.3. Préparation des catalyseurs .....	58
4.3.1. Purification de la bentonite .....	58
4.3.2 Intercalation du polycation de titane entre les feuillets de la montmorillonite .....	60
4.3.2.1 Préparation du polycation de titane.....	60
4.3.2.2 Insertion du polycation de titane.....	60
4.3.3. Préparation du catalyseur photosensibilisé par le bleu de méthylène: (Mont-TiO <sub>2</sub> ) -BM .....	60
4.3.4 Préparation des catalyseurs dopés au palladium.....	61
4.3.4.1. Préparation du catalyseur (Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd.....	61
4.3.4.2. Préparation du catalyseur Mont-(TiO <sub>2</sub> -Pd).....	61
4.4. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs élaborés.....	62
4.4.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	62



4.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR).....	64
4.4.3. Microscopie électronique à balayage.....	65
4.4.4 Analyses thermiques.....	66
4.4.4.1. Analyse thermique différentielle (ATD) .....	66
4.4.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	66
4.5. Méthodes d'analyse des solutions .....	67
4.5.1. Spectrophotométrie (UV-Vis).....	67
4.5.2. Chromatographie liquide à haute performance. (CLHP).....	68
4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques.....	68
4.6.1. Description du photoréacteur.....	68
4.6.2. Herbicide étudié .....	70
4.6.2.1. Courbe d'étalonnage.....	71
4.7. Photolyse du linuron.....	72
4.8. Photocatalyse du linuron en présence des différents catalyseurs .....	72
CHAPITRE 5: RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	73
5.1. Caractérisation des produits argileux .....	73
5.1.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	73
5.1.2. Diffraction des rayons X.....	75
5.1.3 Analyses thermiques (ATG)/ (ATD) .....	79
5.1.4. Microscopie électronique à balayage.....	83
5.2. Photodégradation du linuron.....	85
5.2.1. Test de photolyse.....	85
5.2.2. Etude de l'activité photocatalytiques des photocatalyseurs préparés.....	86
.....	
5.2.3. Comparaison des activités photocatalytiques des matrices Mont- (TiO <sub>2</sub> -Pd) et (Mont-TiO <sub>2</sub> ) -Pd.....	89
5.3. Conclusion.....	93
CONCLUSION GENERALE.....	94
PERSPECTIVES.....	95
REFERENCES.....	103
ANNEXES.....	103
1- Propriétés physico-chimiques du Titane .....	104
2- Propriétés physico-chimiques du Palladium .....	105

3- Propriétés physico-chimiques du BLEU DE METHYLENE.....	
4-Chromatogrammes des solutions de LIN en présence de la (Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd.....	106
5-Chromatogrammes des solutions de LIN en présence de la Mont-(TiO <sub>2</sub> -Pd).....	108

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Représentation schématique de a) L'octaèdre d'alumine. b) tétraèdre de silice.	19
Figure 1.2	Structure du feuillet 1:1 et 2:1. M et T indiquent respectivement le cation octaédrique et tétraédrique.	19
Figure 1.3	Allures typiques des particules de minéraux argileux	20
Figure 1.4	a) Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales et bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets. b) Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite.	21
Figure 1.5	Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates.	22
Figure 1.6	Structure cristalline de la montmorillonite.	24
Figure 1.7	Description schématique de l'intercalation et formation des piliers dans une argile.	25
Figure 1.8	Chaîne unidimensionnelle du cation de $(Ti-O)^{2+}$	26
Figure 1.9	Structure du tétraéthoxyde de titane.	27
Figure 1.10	Semi-conducteur photosensibilisé par un colorant organique.	28
Figure 1.11	Etats excités singulet et triplet.	29
Figure 1.12	Chimisorption du colorant avec le dioxyde de titane.	30
Figure 1.13	Schéma représente l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du $TiO_2$ .	31

Figure1.14	PhotocatalyseurTiO <sub>2</sub> dopé en mode : $h\nu_1$ (sans dopant) $h\nu_2$ (dopant métallique) $h\nu_3$ (photosensibilisation par un colorant) $h\nu_4$ (dopant non-métallique).	32
Figure2.1	Différents procédés d'oxydation avancée.	37
Figure 2.2	Principe général de la photocatalyse sur un composé semi-conducteur.	40
Figure 2.3	Positions des bandes de valence et de conduction de plusieurs composés semi-conducteurs avec certains potentiels redox de polluants organiques.	41
Figure 2.4	Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène.	42
Figure 2.5	Applications concrètes de la photocatalyse.	44
Figure 3.1	Mécanismes de transport de pesticides dans l'environnement.	49
Figure3.2	Structure chimique des phénylurées.	51
Figure 4.1	Protocole de purification de la bentonite.	59
Figure 4.2	Protocole de préparation des catalyseurs.	62
Figure 4.3	Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl). $d_{hkl}$ est la distance réticulaire.	63
Figure4.4	Spectrophotomètre IR-TF utilisé pour l'analyse des catalyseurs préparés.	64
Figure4.5	Microscope Electronique à Balayage.	65
Figure 4.6	Schéma descriptive du photoréacteur.	69
Figure 4.7	Structure chimique du Linuron.	70

Figure 4.8	Spectre UV-Vis du linuron montrant la longueur d'onde maximale d'absorption.	71
Figure 4.9	Courbe d'étalonnage du linuron par UV-Vis.	71
Figure 5.1	Spectres IR de la Mont-Na et la Mont-TiO <sub>2</sub> .	73
Figure 5.2	Spectres IR de l'argile modifiée (Mont- (TiO <sub>2</sub> -Pd), (Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd, (Mont-TiO <sub>2</sub> )-BM.	74
Figure 5.3	Diffractionogramme de la Mont-Na.	75
Figure 5.4	Diffractionogramme de la Mont-TiO <sub>2</sub> .	76
Figure 5.5	Diffractionogramme de la (Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd et la Mont-(TiO <sub>2</sub> -Pd).	77
Figure 5.6	Argile pontée au titane avec des particules de palladium (Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd.	77
Figure 5.7	Mécanisme de fixation du Palladium sur la Mont-TiO <sub>2</sub> .	78
Figure 5.8	Diffractionogramme de la Mont-TiO <sub>2</sub> -BM.	79
Figure 5.9	Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la Mont-Na.	80
Figure 5.10	Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la Mont-TiO <sub>2</sub> .	80
Figure 5.11	Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la (Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd.	81
Figure 5.12	Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la Mont-(TiO <sub>2</sub> -Pd).	81
Figure 5.13	Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la (Mont-TiO <sub>2</sub> )-BM.	82
Figure 5.14	Micrographies MEB des photocatalyseurs préparés.	84

Figure 5.15	Photolyse du linuron.	86
Figure 5.16	Dégradation photocatalytique du linuron.	87
Figure 5.17	Principe de la photosensibilisation par le bleu de méthylène.	88
Figure 5.18	Piégeage des électrons photogénérés.	89
Figure 5.19	Comparaison de la photoactivité de la Mont-(TiO <sub>2</sub> -Pd) et de la(Mont-TiO <sub>2</sub> )-Pd pour la dégradation du Linuron.	90
Tableau 2.1	Potentiels standards de réduction des espèces en milieu aqueux.	35
Tableau 2.2	Principaux avantages et Inconvénients des POA.	38
Tableau 3.1	Développement des substances actives des herbicides, fongicides et insecticides durant le XXème siècle.	47
Tableau 3.2	Structure des pesticides de la famille phénylurées.	52
Tableau 3.3	Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du linuron.	54
Tableau 4..1	Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.	57

## LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

TiO <sub>2</sub>		dioxyde de titane
SiO <sub>4</sub>		Silicate de silicium
ZnO		Oxyde de zinc
CdS		sulfure de cadmium
ZnS		Sulfure de zinc
WO <sub>3</sub>		Trioxyde de tungstène
BC		Bande de conduction
BV		Bande de valence
	·OH	Radical hydroxyle
UV		Ultraviolet
V		Volt
E <sub>g</sub>		Energie de Gap
ESH		Electrode Standard d'Hydrogène
W		watt
λ		Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm)
C <sub>0</sub>		concentration initiale
mM.L <sup>-1</sup>		mmole /Litre
L.mol <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup>		Litre / Mole seconde
d <sub>hkl</sub>		Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller : h, k, l(Å).
I <sub>0</sub>		Intensité du faisceau incident
I		Intensité du faisceau transmis
	ε	Coefficient d'extinction molaire (mol <sup>-1</sup> .l.cm <sup>-1</sup> )
CEC		Capacité d'échange cationique
DDT		Dichloro-diphényl-trichloréthane
K <sub>OC</sub>		Coefficient de partage octanol/eau
CL50		Concentration létale tuant 50% des individus durant la période d'exposition à un composé.
DJA		Dose journalière admissible
DL <sub>50</sub>		Dose d'une substance qu'on estime létale pour 50% des organismes d'essai.
LIN		linuron
DT50		Temps de Demi-vie
DCO		Demande Chimique en Oxygène
DBO <sub>5</sub>		Demande Biologique en Oxygène au bout de 5 jours
MEB		Microscopie électronique à balayage
CLHP		Chromatographie Liquide à Haute Performance
IRTF		Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
ATD		Analyses thermique différentielle
ATG		Analyses thermogravimétrique
BM		Bleu de méthylène
IUPAC		Union internationale de chimie pure et appliquée

## INTRODUCTION GENERALE

L'usage des insecticides, herbicides, fongicides, etc. regroupés sous le nom de pesticides ou encore produits phytosanitaires, a permis d'améliorer les rendements et la diversité des cultures afin de satisfaire la demande nutritionnelle liée à l'accroissement de la population mondiale. L'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides, posent un problème majeur et complexe.

Ces polluants organiques présentent une toxicité certaine. En plus des maladies hydriques qu'ils peuvent causer, certains d'entre eux sont considérés comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces.

Malheureusement, une très grande partie des pesticides répandus n'atteint pas leur cible. Une partie importante des pesticides répandus est dispersée dans l'atmosphère, soit lors de leur application, soit par évaporation ou par envol à partir des plantes ou des sols sur lesquels ils ont été répandus. Disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols d'où ils sont ensuite drainés jusqu'aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration) [1, 2,3].

Avec plus de 30000 tonnes de produits phytosanitaires utilisés annuellement en Algérie, la complexité et la diversité de ces produits imposent une surveillance et un contrôle régulier des eaux destinées à l'alimentation, surtout dans les zones rurales dont la population s'approvisionne directement de l'aquifère. En effet, il y a quelques années déjà, dans certaines régions du pays, les concentrations en pesticides dans les eaux de sources et des nappes souterraines étaient élevées [3].

Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. L'expérience a montré que les techniques classiques d'élimination des pesticides tels que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation [4], précipitation [2], adsorption des polluants sur le charbon actif [5]), l'incinération [6], ou la voie biologique [7], sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution,



soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques.

De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants tels que les pesticides d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives. La recherche de méthodes alternatives ou complémentaires pour le traitement des eaux usées a conduit depuis quelques années à l'émergence de nouvelles technologies. Parmi ces technologies, les procédés dits d'oxydation avancés (POA) sont en plein essor. Il s'agit de technologies basées sur la production d'espèces réactives oxydantes non sélectives qui vont permettre l'oxydation d'un grand nombre de polluants organiques. L'oxydant le plus utilisé est le radical hydroxyle en raison de sa haute réactivité ( $E^\circ = 2,73 \text{ V}$ ).

Dans ce travail nous nous sommes intéressés à un des types de POA en phase aqueuse :

***Laphotocatalyse en milieu hétérogène à base d'une argile modifiée*** dans le but de son application à la dégradation d'un herbicide type phénylurée (le linuron). Le dioxyde de titane est un bon photocatalyseur car il possède une grande stabilité chimique et photoélectrochimique, une faible toxicité et une réactivité appréciable.

Cependant son utilisation sous forme de poudre entraîne :

- ✓ l'agglomération de ses particules ultrafines en larges particules en engendrant une diminution de l'activité photocatalytique [8].
- ✓ la difficulté de sa séparation des eaux traitées qui nécessite une microfiltration coûteuse en énergie et en temps [8, 9, 10, 11].

D'autre part, le  $\text{TiO}_2$  présente deux problèmes majeurs :

- 1) sa bande interdite relativement grande (3,2 eV) fait de lui un matériau inadapté pour une exploitation maximale du spectre solaire.
- 2) un faible rendement quantique de conversion de la lumière dû à un fort taux de recombinaison des charges (électron et trou) [12].

Pour s'affranchir de tels problèmes, nous nous sommes intéressés :

- A la préparation d'une argile pontée au  $\text{TiO}_2$ .

- Au dopage de l'oxyde de titane supporté sur la montmorillonite, par un métal de transition (le palladium), afin de modifier les propriétés physiques (bande interdite, transfert de charges) de  $\text{TiO}_2$ .
- A la photosensibilisation du  $\text{TiO}_2$  supporté sur la montmorillonite par le bleu de méthylène afin d'élargir sa bande d'absorption vers le visible.

L'efficacité de ces matériaux a été mise en évidence par la photodégradation d'un herbicide phénylurée (le linuron).

Ce manuscrit comporte une première partie qui consiste en une étude bibliographique s'articulant autour de trois chapitres.

**Chapitre 1** : présente des généralités sur les matériaux argileux et leurs modifications en recensant les différents travaux réalisés sur ce contexte.

**Chapitre 2** : concerne les différents procédés d'oxydation avancés et particulièrement **la photocatalyse hétérogène**.

**Chapitre 3** : est réservé aux produits phytosanitaires incluant le choix du linuron, son impact sur l'environnement ainsi que les travaux réalisés sur sa dégradation.

Une deuxième partie est consacrée :

- ✓ Au descriptif des méthodes de préparation des photocatalyseurs suivants:
  - i. La montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$  de rapport  $\text{HCl/Ti} = 4$  : **Mont-TiO<sub>2</sub>**,
  - ii. Imprégnation de la Mont-TiO<sub>2</sub> au palladium : **(Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd**
  - iii. Pontage de la Montmorillonite au  $\text{TiO}_2$  dopée au palladium : **Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd)**.
  - iv. Photosensibilisation de la mont-TiO<sub>2</sub> au bleu de méthylène : **(Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM**.
- ✓ A la caractérisation des catalyseurs préparés par : la Diffraction des Rayons X (DRX), l'infrarouge à Transformée de Fourier (IR-TF), la Microscopie Electronique à Balayage (MEB) et l'Analyse thermique ATD/ATG.
- ✓ A la mise en œuvre des photocatalyseurs pour la dégradation du linuron.

La dernière partie décrit les résultats obtenus.

Enfin nous tirerons les principales conclusions et proposerons quelques perspectives pouvant faire suite de ce travail.

# CHAPITRE 1

## LES ARGILES

### 1.1. Introduction

Les argiles présentent un intérêt croissant car leurs applications industrielles ne cessent de se diversifier. L'argile qui fait l'objet de ce travail est connue sous le nom de "*bentonite*", largement utilisée dans de nombreux secteurs industriels. Sous sa forme pâteuse ou à l'état de poudre, ce type d'argile est employé dans la réalisation de barrières étanches pour les déchets industriels, ménagers (géomembranes bentoniques) et radioactifs (barrières ouvragées, poudre compactée). La bentonite est utilisée également dans l'industrie agroalimentaire et dans la composition des produits cosmétiques et pharmaceutiques... A l'état liquide, la bentonite joue généralement le rôle d'un composant "viscosifiant" dans les boues de forage des puits pétroliers [13].

### 1.2. Les minéraux argileux

#### 1.2.1. Structures cristallines

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates. Les phyllosilicates sont des silicates dans lesquels les tétraèdres de  $\text{SiO}_4$  forment des feuillets infinis bi-dimensionnels. Ces feuillets tétraédriques sont condensés avec des octaèdres d'oxydes métalliques dans un rapport 2:1 ou 1:1. (Figure 1.1) et (Figure 1.2) [14,15].

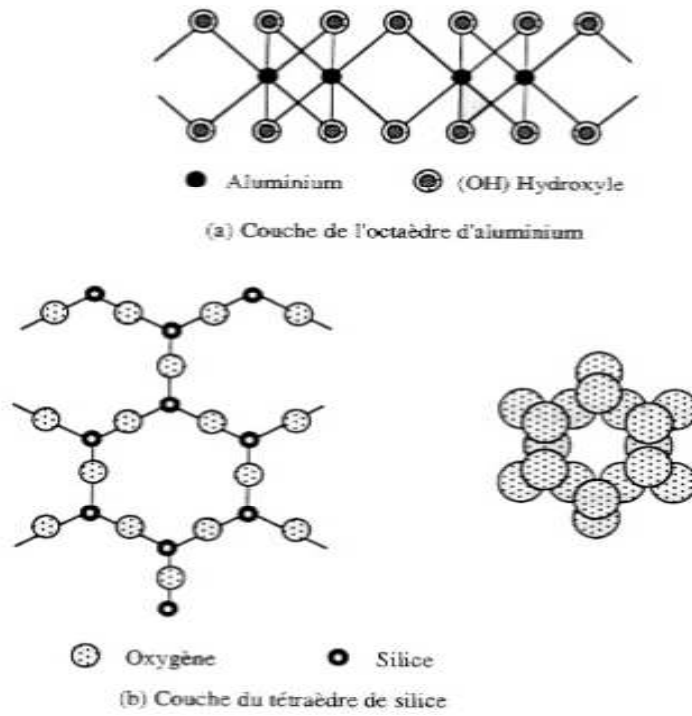


Figure 1.1 :Représentation schématique de [16].

a) L'octaèdre d'alumine

b) Tétraèdre de silice

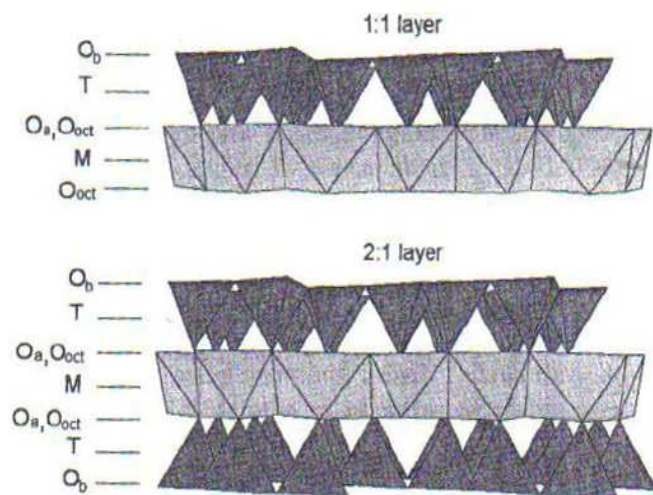


Figure 1.2 : Structure du feuillet 1:1 et 2:1. M et T indiquent respectivement le cation octaédrique et tétraédrique [15].

L'organisation structurale des phyllosilicates est basée sur une charpente d'ions  $O^{2-}$  et  $OH^-$ , ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques ( $O^{2-}$  et  $OH^-$ ) et tétraédriques  $O^{2-}$ .

Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de tailles variables ( $Si^{4+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ) en position tétraédrique.

Les cations octaédriques sont souvent  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$  et  $Fe^{2+}$ , mais d'autres cations, tels que  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  et  $Ti^{4+}$  sont aussi identifiés [18].

### 1.2.2. Structure du feuillet argileux

Le feuillet est la répétition horizontale de mailles dans les directions X et Y. L'association des feuillets définit la particule dont l'allure, dépendante de la nature du minéral argileux, peut se présenter sous la forme de lattes, de fibres ou de plaquettes (Figure 1.3) [19].

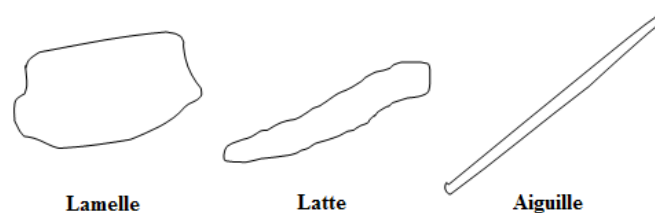


Figure 1.3: Allures typiques des particules de minéraux argileux [16].

L'espace inter-feuillets, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par  $H_2O$  ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux.

L'ensemble, composé du feuillet élémentaire et de l'espace interfoliaire représente l'unité structurale dont l'épaisseur constitue une caractéristique fondamentale du minéral argileux et est appelée distance interfoliaire ou distance basale et est notée  $d_{001}$  (Figure 1.4) [20].

La valeur de cette distance basale peut être déterminée à partir de la position angulaire de la réflexion basale correspondant au plan réticulaire (001), résolue par la diffraction des rayons X, et ce en utilisant la loi de Bragg [21] :

$$\lambda = 2d_{001}\sin\alpha$$

Avec :

$\alpha$  : angle de diffraction

$\lambda$  : Longueur d'onde du faisceau des rayons X

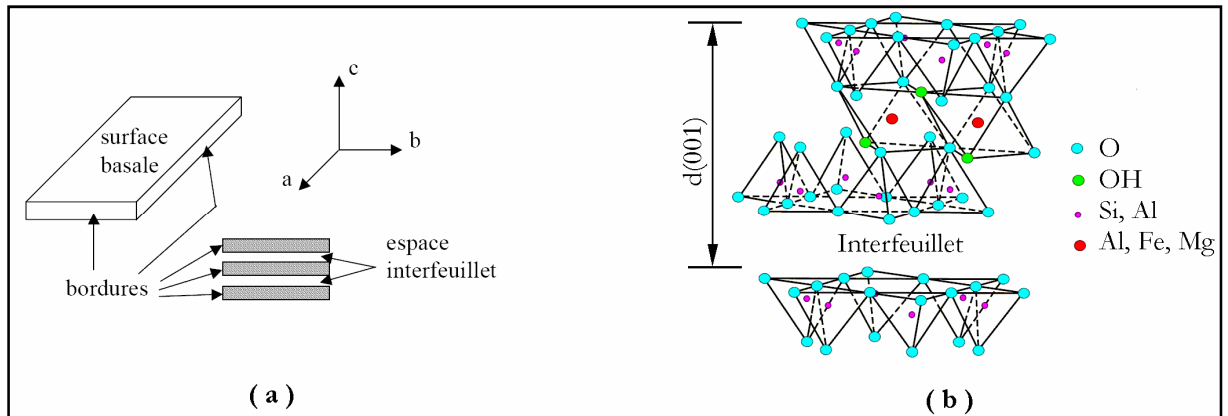


Figure 1.4: **a)** Illustration de l'empilement des feuillets d'argile, montrant les surfaces basales et bordures des particules, ainsi que les espaces interfeuillets[22].

**b)** Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une smectite[23].

### 1.3. Classification des minéraux argileux

Les différentes classes des minéraux argileux ont été établies selon l'épaisseur du feuillet et sa charge globale [20].

- Les minéraux 1/1 à une couche d'octaédres (O) et une couche de tétraédres (T):

**T-O.** La maille élémentaire se compose de six sites octaédriques. L'équidistance caractéristique de cette classe est voisine de 7 Å (exemple la kaolinite, la dickite et la nacrite).

- Les minéraux 2/1 à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques: **T-O-T**. Dans ce cas, la maille élémentaire est formée de six sites octaédriques et huit sites tétraédriques. La distance basale caractéristique varie de 9,4 à 15 Å selon le contenu de l'espace interfoliaire. Dans cette classe, on trouve à titre d'exemples les smectites (exemple la montmorillonite), les vermiculites, les illites,...
- Les minéraux 2/1/1 (ou **TOTO**) à une couche octaédrique encadrée par deux couches tétraédriques et dont l'espace interfoliaire est occupé par une

couche d'octaèdres. Ce groupe de minéraux argileux exhibe une équidistance d'environ 14 Å. Le minéral argileux cristallisant dans cette structure correspond à la famille des chlorites [24,25].

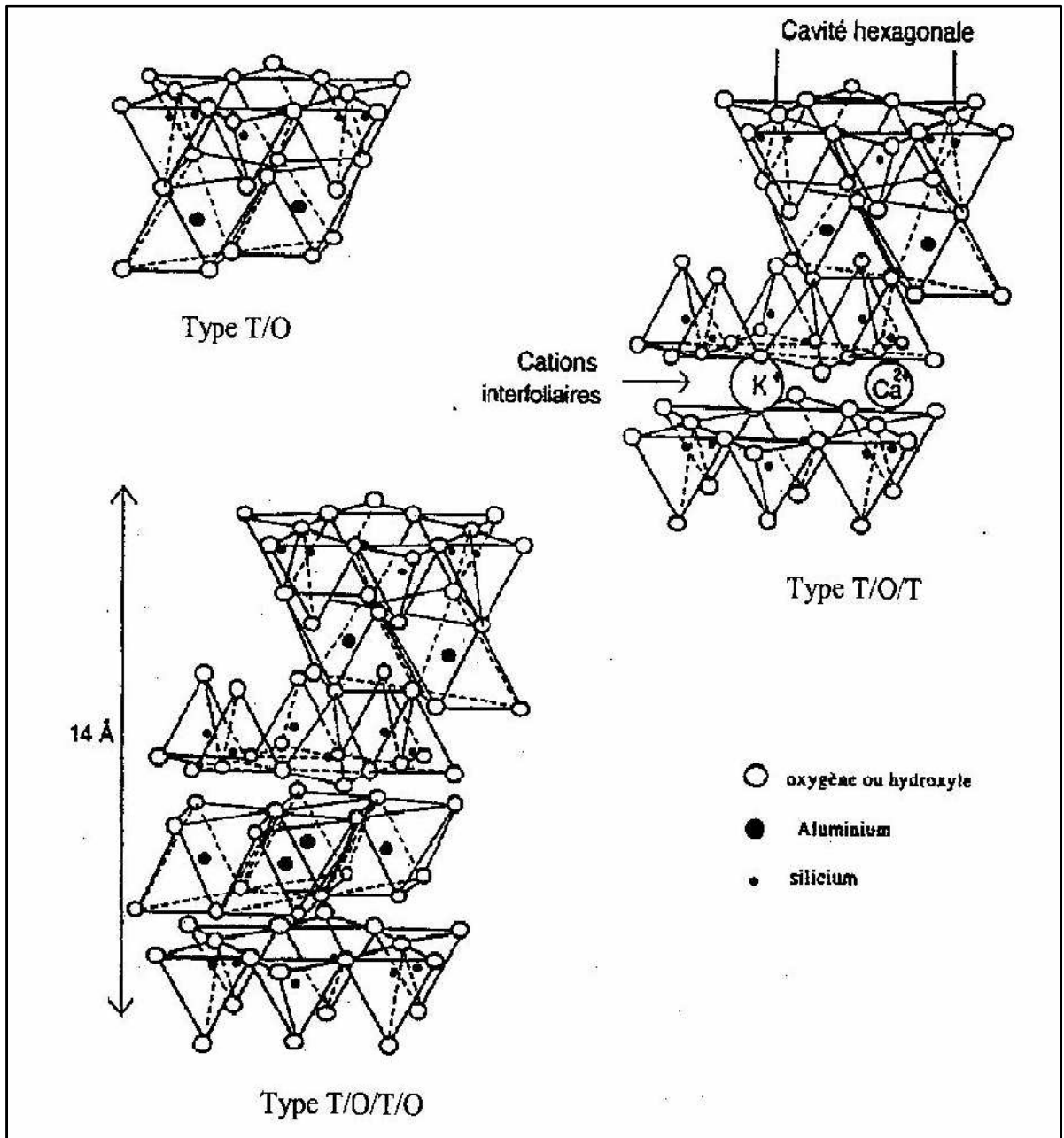


Figure 1.5: Schéma des modèles structuraux des différents phyllosilicates.

### 1.3.1. Structure cristalline de la montmorillonite

La montmorillonite est un minéral argileux qui appartient au groupe de smectites, dans laquelle la surface interlamellaire et les cations interfoliaires de compensation de charge sont facilement hydratés (Figure 1.6), C'est pour cela qu'elles sont également appelées « argiles gonflantes »

Les montmorillonites sont des minéraux naturels de type aluminosilicate de structure 2:1 ou T—O—T dioctaédrique à deux dimension (phylliteux). Ces structures sont formées par des feuillets du type mica, qui sont constitués par des couches d'unités structurales de silicate ( $\text{SiO}_4$ ), de coordination tétraédrique très stable, qui forment des couches à deux dimensions et qui encadrant une couche d'aluminium de coordination octaédrique, forment aussi des structures à deux dimension [16].

La formule chimique du feuillet de la montmorillonite est donnée comme suit



Le  $\text{Mg}^{2+}$  remplace l' $\text{Al}^{3+}$  dans la couche de l'octaèdre pour produire un déficit de charge dans la montmorillonite. Cette différence de charge, équilibrée par des cations  $\text{M}_x^+$ , est appelée capacité d'échange cationique (C.E.C).

L'unité généralement utilisée pour la C.E.C est le milliéquivalent decationinterlamellaire qui peut être échangé par 100g d'argile [17].



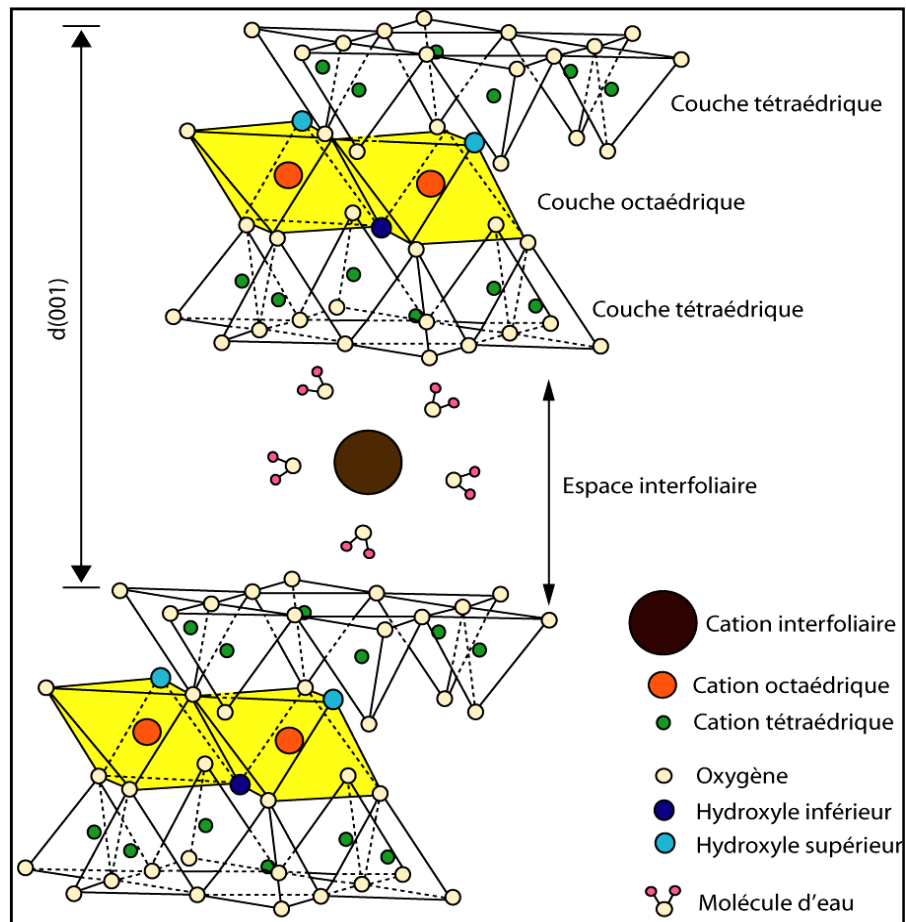


Figure 1.6 : structure cristalline de la montmorillonite [26].

#### 1.4. Argiles pontées

Dans les années 70, les argiles ont à nouveau attiré l'attention des chercheurs afin de préparer un matériel thermostable, Il s'agissait de montmorillonite intercalée avec des molécules polycationiques dérivées de l'hydrolyse de cations minéraux d'atomes polyvalents tels que  $Al^{3+}$  et  $Zr^{4+}$  [27-28]. Les procédés de pontages, rapportés dans la littérature, sont très nombreux. Ainsi, G.W.

Brindley et col. [29] et D.E.W. Vaughan et col. [30] ont été les premiers auteurs ayant réalisé le pontage de la montmorillonite avec un polycation d'aluminium.

D'autres complexes ont par la suite été utilisés comme agent d'intercalation : des polycations de  $Cr^{3+}$ , de  $Fe^{3+}$  et de  $Ti^{4+}$  [28,31].

##### 1.4.1. Préparation des argiles pontées au $TiO_2$

En beaucoup de cas, les argiles à piliers sont préparées à partir d'une montmorillonite, dans laquelle la structure du cristal, la composition chimique, le

type d'ions échangés et la petite taille des particules sont responsables des propriétés physicochimiques uniques, telles que : une grande surface chimiquement active, une capacité d'échange cationique et une distance interfoliaire élevée [32].

La préparation de l'argile à piliers consiste à tirer profit de la capacité d'échange cationique de la montmorillonite et à échanger les cations de compensation de charge par de grands polycations qui peuvent être hydrolysés et postérieurement déshydratés par calcination formant des structures stables appelées piliers. Ils remplissent effectivement des fonctions de supports pour maintenir les feuillets de la montmorillonite séparés, créant ainsi un système microporeux à deux dimensions. Les piliers génèrent un solide à haute surface spécifique avec des cavités facilement accessibles [16].

L'intercalation et la formation des piliers dans une argile sont représentées par la (Figure 1.7).

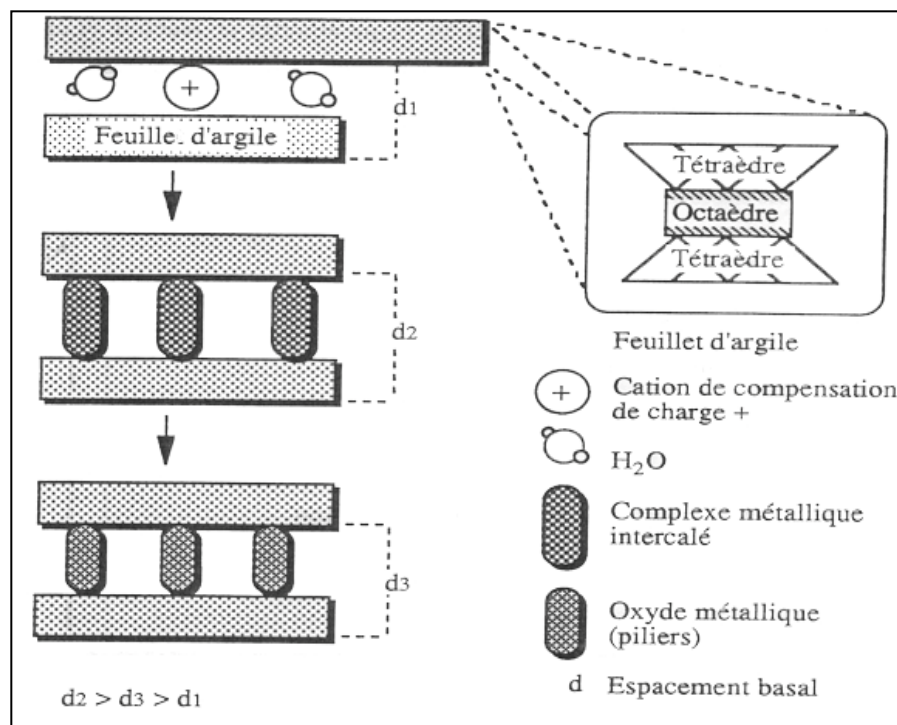


Figure 1.7 : Description schématique de l'intercalation et formation des piliers dans une argile [16].

En voici quelques travaux de pontage des argiles au polycation de titane.

P. Grange et al ont pu préparer des argiles à piliers de titane de grande surface spécifique, stables à haute température [33-34].

Yamakada et al [27] ont rapporté l'obtention de d'argiles à piliers d'oxyde de titane de grande stabilité et grands volumes poreux obtenues par hydrolyse du complexe de tétraisopropoxyde de titane  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ .

Sterte et al [28] ont également préparés des argiles pontées au  $\text{TiO}_2$  à partir du tétra chlorure de Titane et ont obtenu un espacement basal de  $25\text{\AA}$ .

Contrairement aux argiles pontées au Zr et Al, il existe d'importantes différences dans la chimie des solutions aqueuses des dérivés halogénés du titane. Le cation  $\text{Ti}^{4+}$  a un rayon de  $0,61\text{\AA}$ , tandis que celui du  $\text{Zr}^{4+}$  est de  $0,72\text{\AA}$  [35].

De plus, les structures complexes du  $\text{Zr}_4$  un tétramère plan carré [35], peuvent réagir entre elles pour donner lieu à la formation de chaînes unidimensionnelles semblables à celles rapportées pour le cation de  $(\text{Ti}-\text{O})^{2+}$  dans le complexe de  $\text{TiOSO}_4$  [35] (Figure1.8.). Toutefois les chaînes planes de ce cation ne présentent pas le même type de liaison que l'agrégat de  $\text{Zr}_4$  [36].

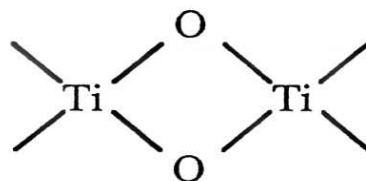


Figure1.8 : chaîne unidimensionnelle du cation de  $(\text{Ti}-\text{O})^{2+}$

Les alcoxydes de titane peuvent être des précurseurs de polymères à deux dimensions sur la base de l'unité structurale montrée à la (Figure1.9) [37]. Toutefois ces polymères de titane en solutions sont difficiles à caractériser à cause de leur faibles poids moléculaire.

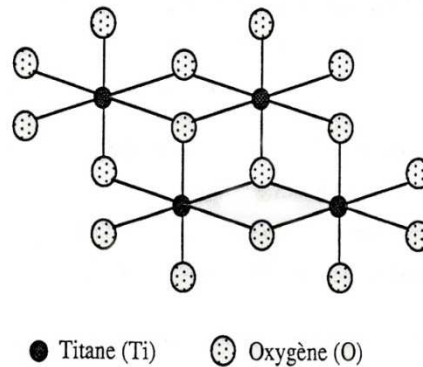


Figure 1.9 : Structure du tétraéthoxyde de titane.

#### 1.4.2. Modification des argiles pontées au $\text{TiO}_2$

$\text{TiO}_2$  est le photocatalyseur le plus couramment utilisé pour des applications variées grâce à une bonne stabilité du point de vue chimique et biologique, l'absence de toxicité, les facilités de mise en œuvre et d'utilisation. Cependant ce matériau présente deux inconvénients majeurs :

- 1) Une bande interdite très large (3,0eV pour le rutile, 3,2eV pour l'anatase), ne permettant d'absorber qu'une faible partie du spectre solaire (<5%) avec un seuil d'absorption situé dans le domaine de l'UV ( $\lambda < 387\text{nm}$ ).
- 2) Une vitesse élevée de recombinaison des paires électrons-trous photogénérées, ce phénomène de recombinaison diminue fortement le rendement quantique.

Pour éviter au maximum ces inconvénients, on peut soit

- ✓ sensibiliser la surface avec un Colorant.
- ✓ introduire des éléments dopants.
- ✓ coupler  $\text{TiO}_2$  avec d'autres semi-conducteurs possédant des niveaux énergétiques différents.

Dans la suite de ce chapitre, seuls les effets de la photosensibilisation et du dopage seront discutés.

### 1.4.2.1 Photosensibilisation

#### 1.4.2.1.1. Définition

La photosensibilisation est définie comme étant un procédé par lequel un changement photochimique ou un processus photophysique a lieu sur une entité moléculaire ayant absorbée initialement une radiation lumineuse. Cette entité est appelée photosensibilisateur[38].

#### 1.4.2.1.2. Principe de fonctionnement

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

Le principe est illustré sur la Figure (1.10). Le colorant sensibilisateur (P) est greffé (ou adsorbé) à la surface d'un oxyde semi-conducteur poreux nanostructuré (dioxyde de titane) sous la forme d'une couche mono moléculaire.

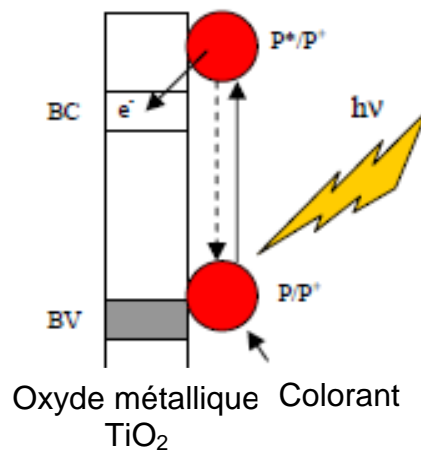


Figure 1.10: Semi-conducteur photosensibilisé par un colorant organique [39].

Après absorption de la lumière par le colorant, le photosensibilisateur excité injecte un électron dans la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur. Les états excités de type singulet (tous les électrons sont de spin antiparallèles) sont généralement plus favorables car l'injection se fait plus rapidement qu'à partir des états triplet (où tous les électrons ne sont pas antiparallèles) (Figure 1.11).

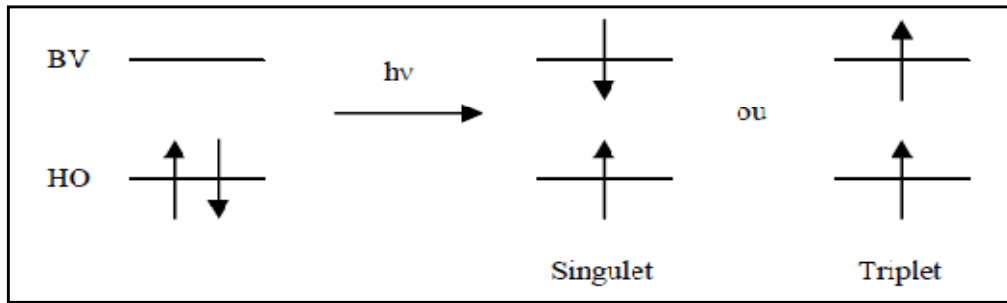


Figure 1.11 : Etats excités singulet et triplet.

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



Il absorbe les rayons solaires incidents qui le font passer à l'état électroniquement excité ( $P^{\bullet}$ ), où il est à même d'injecter un électron dans la bande de conduction de l'oxyde de titane ( $TiO_2$ ).

#### 1.4.2.1.3 Colorants photosensibilisateurs

La photo-excitation du colorant par l'absorption de la lumière est le processus qui initie le phénomène photoélectrique. Le colorant joue donc le rôle d'un élément photo-actif. En revanche, il doit remplir quelques conditions avant son utilisation dans la photosensibilisation :

- ✓ Son spectre d'absorption de la lumière doit s'étendre sur le plus large domaine possible, de manière à collecter la majeure partie du rayonnement solaire. En effet, le colorant idéal doit couvrir une large partie du spectre entre 400 et 800 nm. En outre, le coefficient d'extinction molaire  $\epsilon$  du colorant doit être le plus élevé possible pour assurer une absorption maximale à la couche chimisorbée.
- ✓ Afin d'assurer une meilleure injection des électrons, Il doit être capable d'injecter des électrons dans la bande de conduction du semi-conducteur,

ce qui implique que son état excité ait un niveau d'énergie supérieur à l'énergie du bas de la bande de conduction de l'oxyde semi-conducteur photosensibilisé. Généralement, le colorant est substitué par des groupements carboxylates ou phosphates [40]. Ces groupements facilitent l'adsorption du colorant à la surface de l'oxyde métallique par Chimisorption (Figure 1.11). En diminuant la distance entre le colorant et le dioxyde de titane, le taux d'injection des électrons est plus important.

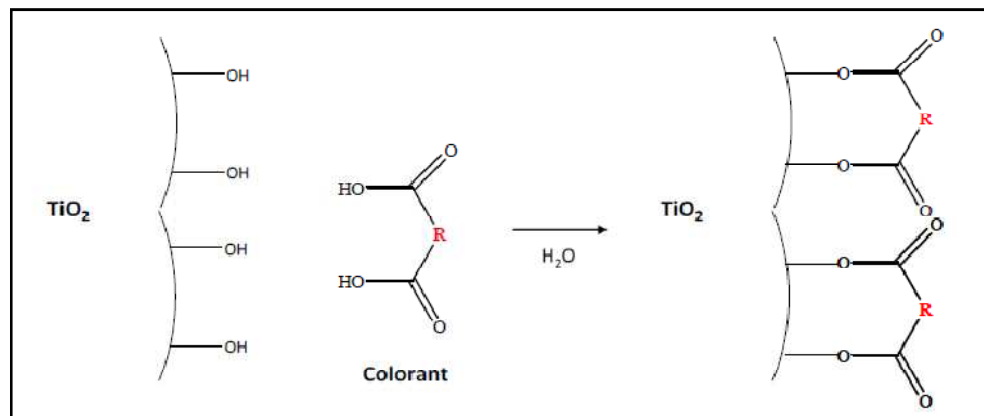
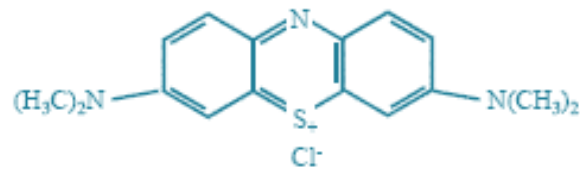


Figure 1.12 : Chimisorption du colorant avec le dioxyde de titane [41].

- ✓ De plus, le colorant doit être stable chimiquement et photochimiquement afin de supporter les nombreux cycles d'excitation et d'oxydoréduction requis pour les réactions de dégradation des polluants [42,43].

Sur la base de ces exigences, plusieurs types de colorants photosensibilisateurs sont étudiés ces dernières décennies. Ils peuvent être classés en plusieurs catégories. Nous citons surtout les complexes métalliques, les porphyrines, les phtalocyanines et les colorants organiques (colorants non-métalliques). Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes intéressés au cas du bleu de méthylène (BM) qui est un colorant cationique dont la masse molaire est de 319,85 g/mol, la longueur d'onde de sa bande d'absorption principale est de 664 nm, et sa formule développée est donnée ci-dessous.



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

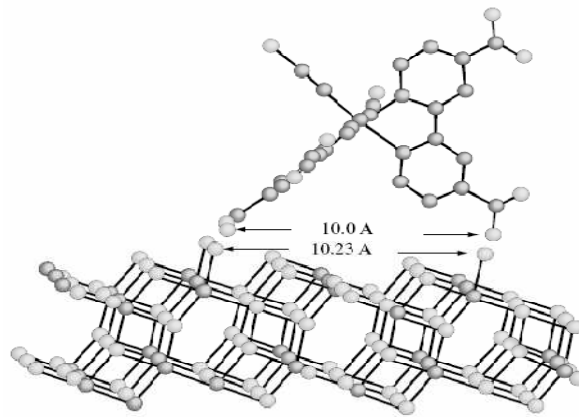


Figure 1.13: Schéma représente l'adsorption du bleu de méthylène sur la surface du  $\text{TiO}_2$ .

#### 1.4.2.2 Dopage des photocatalyseurs.

De nombreux dopants sont utilisés pour améliorer l'activité photocatalytique par diminution de l'énergie de la bande interdite ou de la vitesse de recombinaison.

La (figure 1.15) montre deux effets possibles du dopage : soit un déplacement de la BV vers des valeurs de potentiel plus négatives, suscité en général par des dopants non métalliques, soit un déplacement de la BC vers des valeurs de potentiel plus positives suscité en général par des dopants métalliques [12,44].



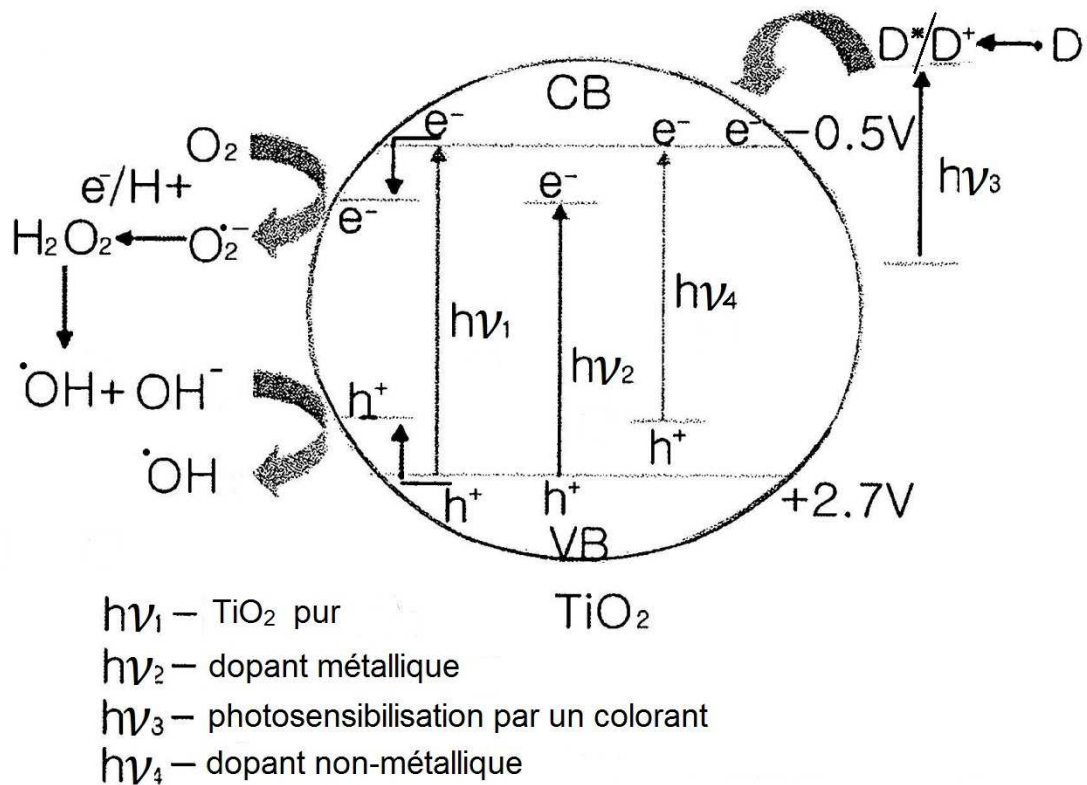


Figure 1.14 : Photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  dopé en mode :  $h\nu_1$  (sans dopant)  $h\nu_2$  (dopant métallique)  $h\nu_3$  (photosensibilisation par un colorant)  $h\nu_4$  (dopant non-métallique)[44].

#### 1.4.2.2.1. Dopant non-métallique

La diminution de la largeur de la bande interdite peut être obtenue par des dopants non métalliques. Depuis 2001, date à laquelle Asahi et al. ont montré l'absorption dans le domaine du visible de  $\text{TiO}_2$  dopé par l'azote [45] de nombreuses études sur l'effet de dopage par des éléments non métalliques ont été publiées, parmi lesquelles on cite les éléments suivants : N[46-47], C[48], S[49] P[45,50], B[51] ainsi que les halogénures [52-53]. L'idée générale est de substituer les atomes d'oxygène du réseau par des éléments moins électronégatifs que l'atome d'oxygène afin de créer un niveau accepteur près de la bande de valence.

#### 1.4.2.2 Dopant métallique

L'introduction d'ions métalliques dans  $\text{TiO}_2$  massif peut influencer de manière significative sur la photoactivité et la vitesse de transfert de charge.

Bouras et al. [54] ont utilisé comme dopants des ions  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  qui introduisent des niveaux d'énergie très variables dans le diagramme de bandes de  $\text{TiO}_2$ . L'état d'énergie de  $\text{Fe}^{3+}$  est localisé dans la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  et dans les trois cas, le dopant permet de déplacer le seuil d'absorption vers le domaine du visible.

Nagaveni et al. [55] ont dopé  $\text{TiO}_2$  de forme anatase, avec des dopants tels que W, Fe, Zr, Cu et V, pour étudier les propriétés de photoluminescence, ils ont observé une diminution de l'intensité d'émission qu'ils ont attribuée à l'introduction de défauts supplémentaires tels que des lacunes d'ions où la création d'états d'énergie pouvant servir de centres de recombinaison. Du point de vue des propriétés photocatalytiques de  $\text{TiO}_2$  on a pu constater que l'activité de  $\text{TiO}_2$  dopé par des métaux est en général inférieure à celle du matériau non dopé.

Pour Karvinen et al. [56] des dopants tels que  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$  diminuent la largeur de la bande interdite de  $\text{TiO}_2$  de forme rutile.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés au dopage de la Mont- $\text{TiO}_2$  par un métal de transition (le palladium).

## CHAPITRE 2

### LES PROCEDES D'OXYDATION AVANCEE (POA)

#### 2.1. Introduction

La dégradation naturelle des polluants organiques dans l'environnement par photolysedirecte est un processus très lent. Il est alors intéressant d'utiliser l'énergie solaire commeprocédé de dépollution. Ainsi est venue l'idée de mettre en place des méthodes de dépollution utilisant le rayonnement UV et des espèces actives photo induites capables de générer des réactions de dégradation oxydante efficace et rapide. Il s'agit de procédés d'oxydation avancée qui sont basés sur la génération in situ des espèces radicalaires très oxydantes dotées d'un pouvoir oxydant fort, il s'agit de groupementshydroxyles $\cdot\text{OH}$ . Ces radicauxsont les espèces responsables de la dégradation des polluants organiques. Contrairement à la molécule d'oxygène appelé oxydant mou, ces radicaux sont très actifs et peu sélectifs, ils sont donc capables de réagir avec n'importe quel polluant [57].

#### 2.2.Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  est une molécule composée d'un atome d'hydrogène et d'un atome d'oxygène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec [58]. Les constantes de réaction, des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus, sont comprises entre  $10^{-6}$  et  $10^{-9}$  mol.L<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>, [59] son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode

normale à hydrogène. Il est de loin l'un des oxydant les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [60].

Tableau 2.1: Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [61].

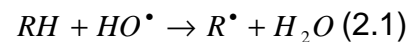
Oxydant	Réaction de réduction	E°(V/ESH)
Fluor	$F_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2HF$	3,05
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2F^-$	2,87
Radical hydroxyle	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate 2-	$SO_4^- + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrique	$FeO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozone	$\frac{4}{3}O_3(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O$	2,07
Ion peroxydisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Ion permanganate (I)	$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(g) + 2H_2O$	1,67
Ion permanganate (II)	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Dioxyde de Manganèse	$MnO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$	1,23
ion hydroperoxyl (I)	$HO_2^{\cdot} + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
ion hydroperoxyl (II)	$HO_2^{\cdot} + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Ion bichromate	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Chlorure	$Cl_2(g) + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Oxygène	$O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	1,23
Brome	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,06

### 2.3. Mode d'action des radicaux hydroxyles

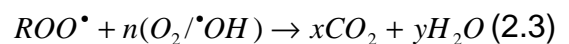
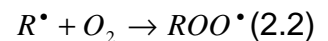
Les radicaux hydroxyles peuvent dégrader les composés organiques et organométalliques essentiellement par trois mécanismes différents :

- **Arrachement d'un atome d'hydrogène :**

Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H.

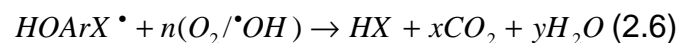


Le radical libre  $R^{\bullet}$  réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radicalperoxyde  $ROO^{\bullet}$ , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [62]



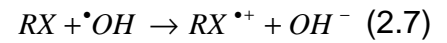
- **Addition électrophile sur une liaison non saturée :**

Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.



- **Transfert électronique :**

Ce mode d'action des  ${}^{\bullet}OH$  conduit à l'ionisation de la molécule. Contrairement aux composés inorganiques le transfert d'électrons ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui vient après l'impossibilité de réactions par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec les ions.



Il existe différentes voies de production de ces entités à partir des processus photochimiques et non photochimiques. Les principaux procédés d'oxydation avancés sont représentés dans la (figure 2.1).

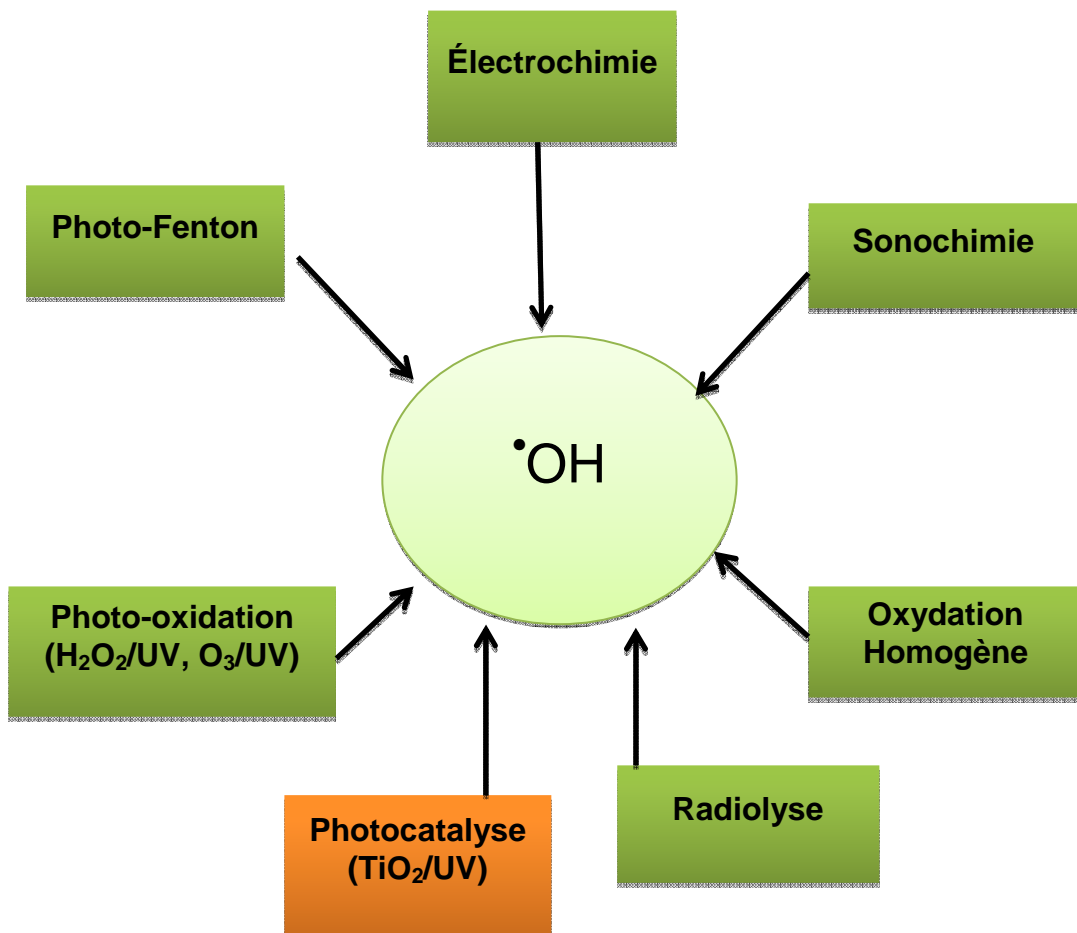


Figure 2.1 : Différents procédés d'oxydation avancée [60].

## 2.4. Les applications possibles des POA

Les procédés d'oxydation avancée sont des technologies qui nécessitent en général moins de réactif et sont réalisables à des températures et pression ambiantes. Ces procédés sont en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces.

Parmi les applications possibles des POA, on peut citer :

- (i) l'oxydation des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- (ii) l'oxydation des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes (en prétraitement avant un traitement biologique).
- (iii) l'augmentation de la biodégradabilité (amélioration du rapport  $DBO_5/DCO$ ).
- (iv) la minéralisation des polluants organiques dans le cas d'effluents de forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/l)[57].

Les avantages et les inconvénients des POA sont élucidés dans le tableau suivant :

Tableau 2.2 : Principaux avantages et Inconvénients des POA.

<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• production in situ de radicaux réactifs.</li> <li>• pas ou peu de produits chimiques utilisés.</li> <li>• minéralisation des polluants.</li> <li>• pas de production de boues.</li> <li>• dégradation rapide.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• procédés émergents.</li> <li>• problèmes économiques.</li> <li>• contraintes techniques.</li> <li>• non adapté au traitement de grands volumes.</li> </ul>

L'objectif de ce travail est l'application de l'un des procédés d'oxydation avancée (POA), la photocatalyse hétérogène à l'élimination d'un herbicide chlorophénylurée (le linuron).

## 2.5. La photocatalyse hétérogène : principes et généralités

La photocatalyse se distingue de la catalyse par le fait qu'il est nécessaire d'appliquer un rayonnement électromagnétique au catalyseur solide ou photocatalyseur pour qu'il devienne actif. La photocatalyse peut donc se décomposer en deux phénomènes qui interviennent simultanément : l'activation du photocatalyseur et la réaction catalysée. L'activation du photocatalyseur se déroule en trois étapes :

- (i) Absorption des photons par le photocatalyseur.
- (ii) Création de paires électron/trou photoinduites dans le photocatalyseur.
- (iii) Migration des paires électron/trou vers la surface du photocatalyseur ; lors de cette migration, une majeure partie des paires électron/trou se recombinent avant d'atteindre la surface.

La réaction catalysée se déroule en cinq étapes [9].

1. Transfert des réactifs de la phase fluide (gaz ou liquide) au solide.
2. Adsorption des réactifs à la surface du photocatalyseur.
3. Réaction en phase adsorbée soit par transfert électronique entre les réactifs et les paires électron/trou (réactions d'oxydoréduction), soit entre des réactifs et des radicaux formés eux-mêmes par transfert électronique (réactions radicalaires).
4. Désorption des produits de réaction.
5. éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

La réaction photocatalytique se produit au niveau de l'étape 3. Son principe consiste en la promotion d'un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) à l'issue de l'irradiation d'un matériau catalyseur Semi-conducteur(SC) de type oxyde ( $TiO_2$ ,  $ZnO$ ) ou chalcogénure ( $CdS$ ,  $ZnS$ ) avec des photons d'énergie supérieure ou égale à son gap d'énergie  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), ceci résulte en la création de photo-trous ( $h^+$ ) dans la bande de valence Figure(2.2). La formation de paires électron/trou ( $e^- / h^+$ ) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique. En effet, comme les photo électrons ( $e^-$ ) et les photo trous ( $h^+$ ) peuvent soit se



recombinaison en engendrant de la chaleur soit demeurer séparés pour s'impliquer dans des réactions de transfert d'électrons avec les espèces en solution, autrement dit l'oxydation d'un donneur d'électrons (D) (réducteur) ou réduction d'un accepteur d'électrons (A) (oxydant) [63].

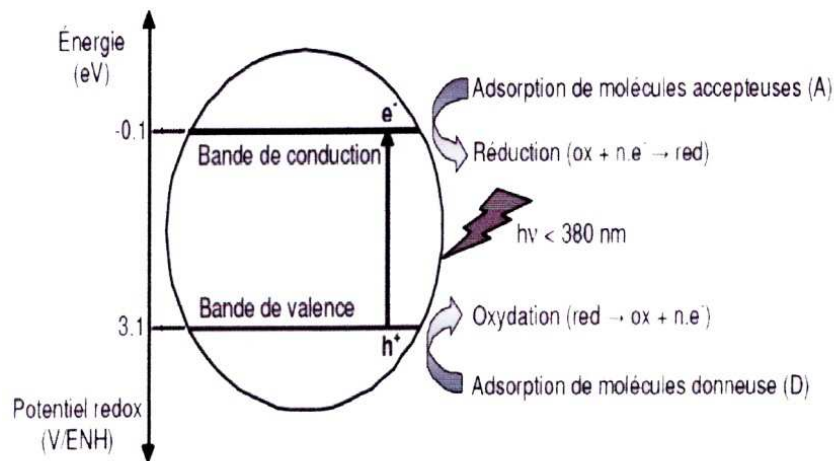


Figure 2.2: Principe général de la photocatalyse sur un composé semi-conducteur [63].

### 2.5.1. Photocatalyse hétérogène sur dioxyde de titane (TiO<sub>2</sub>)

Les semi-conducteurs catalyseurs sont généralement des oxydes (TiO<sub>2</sub>, ZnO, WO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,.....) ou des sulfures (CdS, GaS, ZnS.....).

En accord avec la figure (2.3) de nombreux composés organiques possèdent des potentiels électrochimiques compris entre les niveaux E<sub>c</sub> et E<sub>v</sub> de plusieurs semi-conducteurs. Le TiO<sub>2</sub> a la particularité de posséder une bande interdite centrée autour des énergies électroniques de la plupart des composés organiques, ce qui lui donne la faculté de pouvoir les dégrader. En outre, les rendements quantiques sont souvent maximaux avec ce matériau [9], par ailleurs, sa non toxicité, sa stabilité sur une large gamme de pH et son faible coût en font un matériau de choix, c'est pourquoi il est le catalyseur le plus utilisé [64].

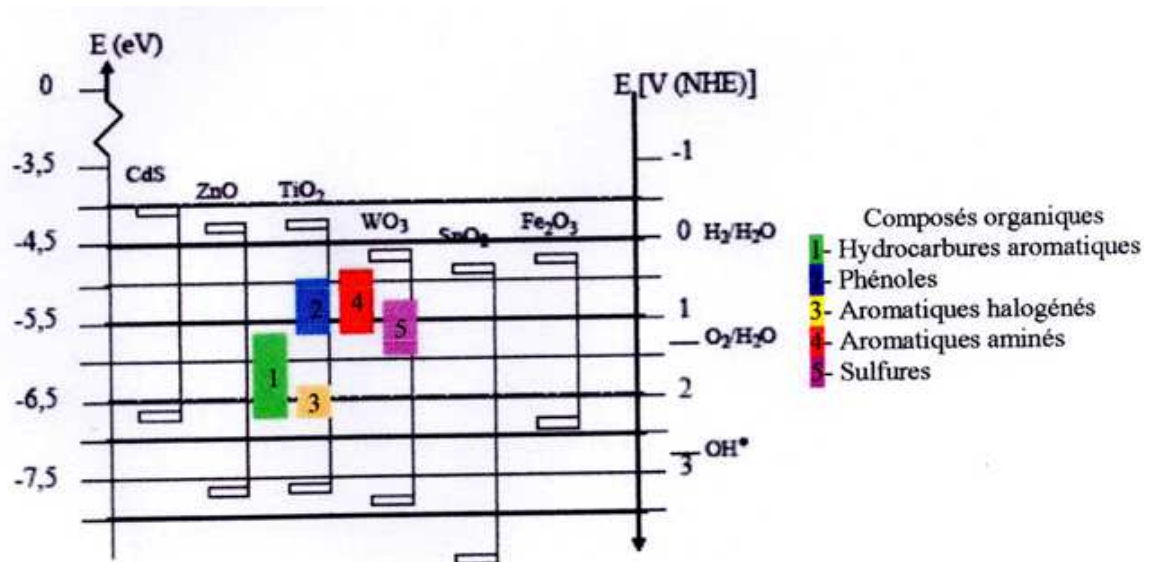


Figure 2.3: Position des bandes de valence et de conduction pour de nombreux semi-conducteurs, à pH = 0 sans illumination. [65].

L'activité photocatalytique du dioxyde de titane dépend :

- ✓ d'une part des propriétés propres au matériau :
  - (i) sa structure cristalline, (ii) surface spécifique, (iii) taille des particules, (iv) porosité, (v) acido-basicité de sa surface, (vi) taux de recouvrement de sa surface par l'eau ou les radicaux hydroxyles [66].
- ✓ d'autres part de paramètres relatifs aux conditions expérimentales : (i) masse de catalyseur, (ii) longueur d'onde d'irradiation, (iii) concentrations initiales des réactants, (iv) température, (v) intensité de l'irradiation, (vi) pression partielle d'oxygène, (vii) teneur en eau du milieu réactionnel pour les réactions en phase gazeuse [9].

#### 2.5.1.1. Mode d'action photocatalytique de TiO<sub>2</sub>

A partir du schéma des orbitales moléculaires de TiO<sub>2</sub>, il est possible de définir une bande de valence (BV), constituée des orbitales 2p de l'oxygène, et une bande de conduction (BC), constituée des orbitales 3d des atomes de titane. Ces bandes sont séparées par une bande interdite (band gap) de 3,2 eV.

On peut schématiser le processus de la photocatalyse en présence de TiO<sub>2</sub> en trois étapes successives (Figure 2.4).

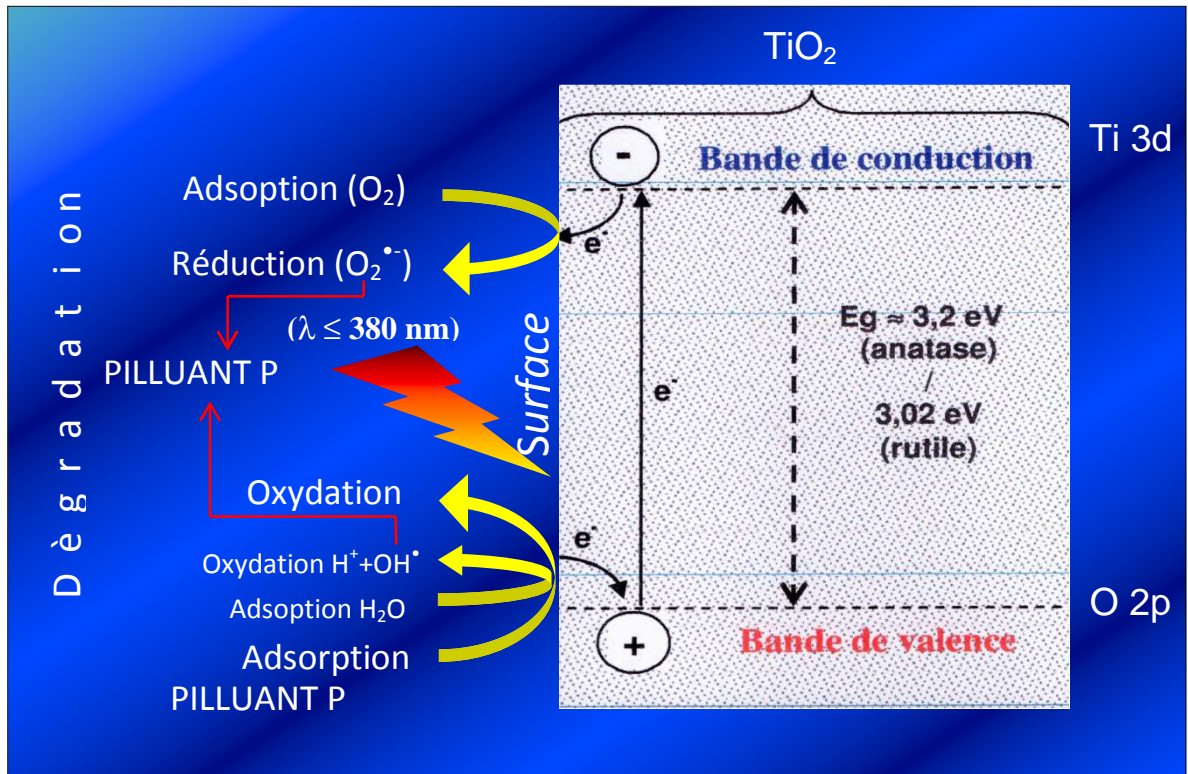
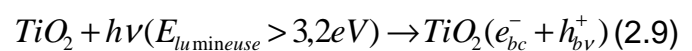


Figure 2.4 :Schéma du principe général de la photocatalyse hétérogène [67].

### 2.5.1.2. Production de paires électron /lacune positive

L'oxyde de titane peut absorber les rayonnements UV, Sous l'effet de l'irradiation par des longueurs d'ondes inférieures à 380 nm, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction(BC).

Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou<sup>+</sup>) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron e<sup>-</sup>) dans la bande de conduction selon la réaction suivante [68].



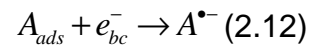
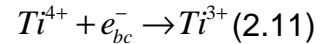
### 2.5.1.3. Séparation des électrons et des lacunes

La durée de vie des paires (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence

d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu [69].

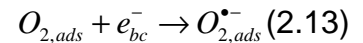


Sur la surface et dans un processus très rapide les électrons de la bande de valence peuvent être piégés par les sites  $Ti^{4+}$  (2.11) ou par des espèces oxydantes sur la surface,  $A_{ads}$  via un transfert interfacial d'électrons (2.12)

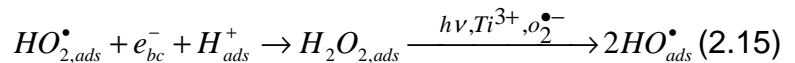
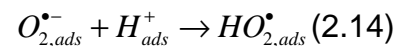


#### 2.5.1.4. Réactions d'oxydation et de réduction :

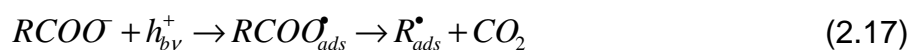
Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. Les électrons peuvent réagir avec l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes [65].



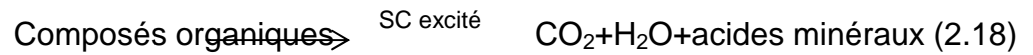
En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène [Hoffman et al. 1995) [70] décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec  $Ti^{3+}$  ou  $O_{2,ads}^{\bullet-}$ .



D'autre part, les trous h<sup>+</sup> oxydent certaines espèces adsorbées susceptibles de donner des électrons. Comme la vapeur d'eau ou les composés organiques (Peral et al. 1997) [71].



A leur tour, les radicaux générés ( $\cdot OH, O_2^{\cdot -}, R^{\cdot}$ ) sont très oxydants et peuvent oxyder des composés (polluants réfractaires, pesticides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à leur minéralisation selon la réaction suivante :



## 2.6. Les axes d'innovation de la photocatalyse hétérogène pour l'avenir

La technologie photocatalytique s'insère au cœur de multiples applications industrielles et grand public déjà mises en place sur le marché. Ces applications sont regroupées dans la figure ci-après.

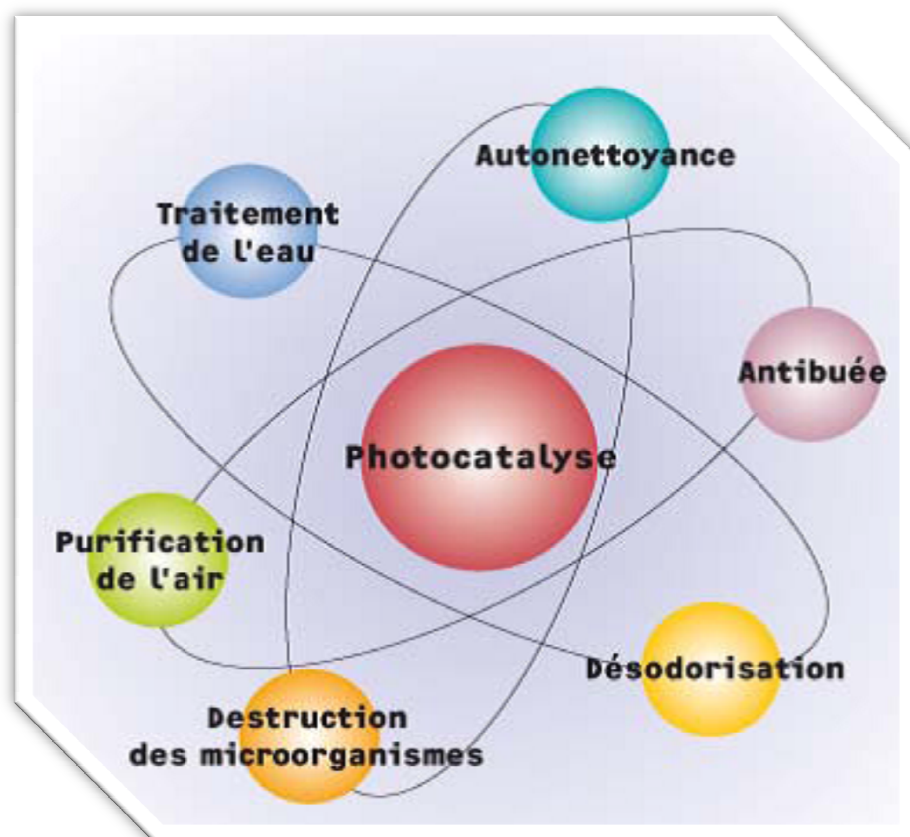


Figure 2.5 : Applications concrètes de la photocatalyse.

## CHAPITRE 3

### LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

#### 3.1 Introduction

Les produits phytosanitaires, plus communément nommés pesticides, sont des sujets de discussion incontournables de la société actuelle. Si, auparavant, ces termes étaient associés à la maîtrise de la production agricole et la garantie de ressource alimentaire suffisante, ils sont désormais souvent associés, à tort ou à raison, à un problème de santé publique. En l'espace de quelques années, les pesticides sont en effet passés du rang de produits révolutionnaires et bienfaiteurs au rang de produits néfastes dont il faut se débarrasser. Alors pourquoi tant de polémique sur ces produits ?

Ce qui est en cause, c'est probablement une utilisation abusive et déraisonnée de ces substances depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle conduisant à une pollution généralisée de l'environnement. Depuis près de cinquante ans, ils ont été mis en évidence dans tous les compartiments de l'environnement, que ce soit dans les eaux de rivières, de pluie et nappes phréatiques, dans l'air et dans les denrées alimentaires.

Si la problématique « pesticides » est à la fois d'ordre environnemental avec la contamination de la faune et de la flore, elle est aussi d'ordre sanitaire. En effet, de par leurs propriétés toxiques, les pesticides représentent un réel danger pour l'homme lorsqu'ils ne sont pas utilisés dans des conditions appropriées. Pourtant, même s'ils sont très controversés, il semble compliqué de s'en priver dans un futur proche tant notre société dépend des pesticides, que ce soit dans l'usage agricole ou non agricole [72].

Notre étude focalise l'attention sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée (la photocatalyse hétérogène) au traitement des eaux polluées par un herbicide type phénylurée (le linuron).

## 3.2. Définition, historique et classification des produits phytosanitaires

### 3.2.1. Définition

Les pesticides désignent l'ensemble des substances actives ou préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables, qu'il s'agisse de plantes, de nuisibles ou de champignons.

L'efficacité d'un pesticide dépend donc de sa ou de ses substances actives qui se définissent comme étant « les substances ou micro-organismes, y compris les virus, exerçant une action générale ou spécifique sur les organismes nuisibles ou sur les végétaux ».

### 3.2.2. Historique

La première utilisation de pesticides date de l'antiquité, le développement des pesticides a ensuite suivi celui de la chimie minérale. Dès la seconde guerre mondiale les pesticides ont profité du développement rapide de la chimie organique. Le tableau suivant indique l'évolution des pesticides (Tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Développement des substances actives herbicides, fongicides et insecticides durant le XXème siècle [73].

	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre Sulfate de fer	Soufre Sel de cuivre	nicotine
1900-1920	Acide sulfurique	–	Sels d'arsenic
1920 -1940	Colorant nitrés	–	–
1940 -1950	Phytohormones....	–	Organochlorés Organophosphorés
1950 -1960	Triazine,Urées Substituées, carbamates	Dithiocarbamates, Phtalimides	carbamates
1960 -1970	Dipyridyles, Toluidines....	Benzimidazoles	–
1970 - 1980	Amino- phosphonates, Propionates....	Thiazoles,Dicarboximides, Amides,phosphites Morholines	Pyréthrinoides, Benzoyles-urées (Régulateurs de croissance)
1980 -1990	Sulfonyl urées....		–
1990 -2000	–	Phénylpyrroles, Strobilurines	–



### 3.2.3. Classification des produits phytosanitaires

Selon les organismes visés, trois grandes classes de pesticides représentant 90% des produits phytosanitaires se distinguent :

✓ Les insecticides

Ils sont destinés à lutter contre les insectes, ils interviennent en tuant ou en empêchant la reproduction des insectes, ce sont souvent les plus toxiques, en voici quelques exemples : les organochlorés, les Organophosphorés, le dichlorodiphényl-trichloroéthane (DDT), insecticide développé pour lutter contre les ravageurs des cultures et les insectes vecteurs de maladies, c'est un insecticide mobile très soluble et persistant [74].

✓ Les fongicides

Permettant quant à eux de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons ou des bactéries, ils peuvent agir différemment sur les plantes soit en inhibant le système respiratoire ou la division cellulaire, soit en perturbant la biosynthèse des acides aminés des protéines ou métabolisme des glucides. Les fongicides les plus anciens sont le soufre, le cuivre et ses dérivés organiques comme la bouillie [75].

✓ Les herbicides

Ils sont destinés à lutter contre les mauvaises herbes, qui entrent en concurrence avec les plantes à protéger en ralentissant leur croissance. Ils sont de nature assez différente de celle des deux autres familles. Les herbicides constituent aujourd'hui le groupe le plus important. On trouve d'ailleurs quelques-uns sous surveillance, notamment l'atrazine, (utilisé dans la culture du maïs) et certains chlorophénylurées tels que : le diuron et le linuron utilisés pour désherber les voies de circulation routières et ferrées et les aires d'aéroport.

Ils sont plus ou moins persistants selon qu'ils agissent par contact foliaire ou qu'ils soient appliqués sur le sol [76].

### 3.3. Devenir des pesticides dans l'environnement

Parmi les substances chimiques les plus utilisées dans notre environnement actuel, ce sont sans aucun doute les pesticides.

Si les pesticides sont d'abord apparus bénéfiques, leurs effets secondaires nocifs ont été peu à peu mis en évidence. Ces produits nécessaires pour améliorer les productions agricoles et notre qualité de vie se sont avérés très toxiques à différents degrés, après avoir été absorbés directement ou indirectement. Ce sont des produits très stables dans la nature et qui résistent pendant des années à la dégradation.

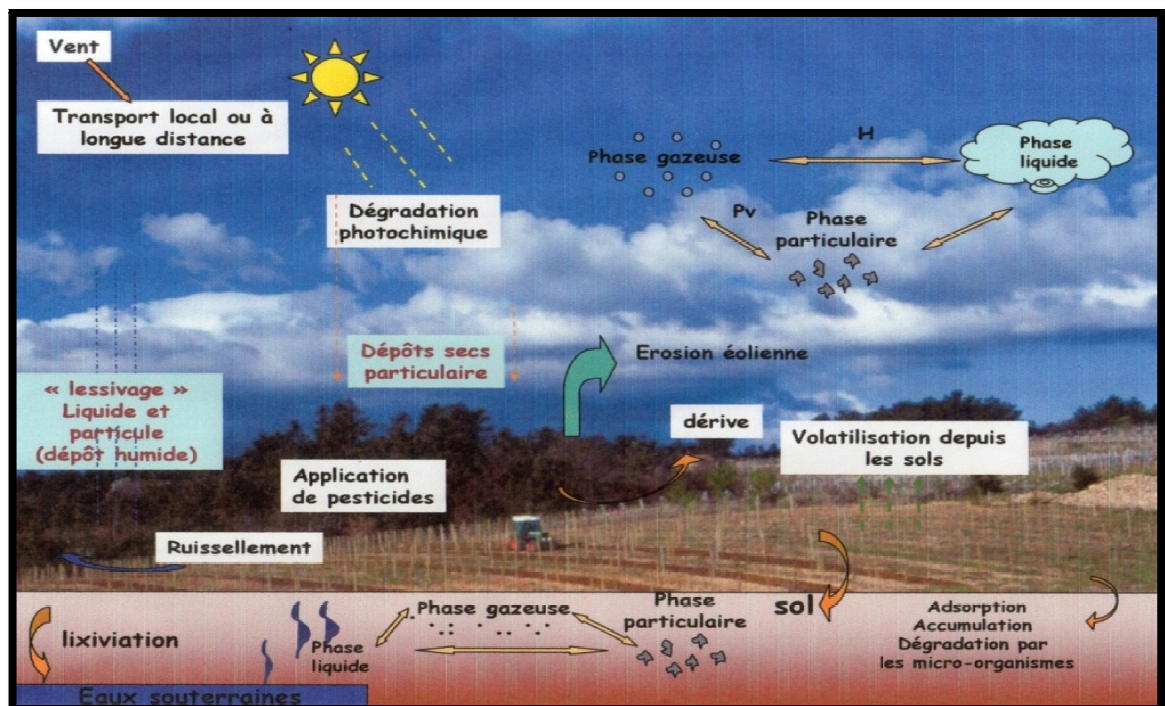


Figure 3.1 : Mécanismes de transport de pesticides dans l'environnement [77].

L'application des pesticides se fait par pulvérisation, ils sont rapidement disséminés par le vent et parfois loin de leur lieu d'épandage, ils retombent avec les pluies directement sur les plans d'eau et sur les sols, d'où ils sont ensuite drainés jusqu' aux milieux aquatiques par les eaux de pluie (ruissellement et infiltration).

Les pesticides sont ainsi aujourd'hui à l'origine d'une pollution diffuse qui contamine les sols, les eaux (cours d'eau, eaux souterraines, zones côtières), les

plantes, les produits agricoles et, par voie de conséquence, toute la chaîne alimentaire par le phénomène de bioaccumulation [3].

### 3.4. Usage des pesticides en Algérie

L'usage des produits phytosanitaires est en augmentation à travers tous les pays du monde. Selon les constatations des experts mondiaux, la demande en pesticides est telle que leur quantité de production double pratiquement tous les dix ans depuis 1945. Ce sont les pays en voie de développement (en Inde et en Afrique) qui les utilisent de plus en plus [3]. Au contraire, dans les pays sous-développés, même les produits très toxiques, dont l'usage a été interdit dans les pays riches, sont encore largement utilisés, et avec beaucoup moins de précautions.

En Algérie, l'usage des pesticides ne cesse de se multiplier dans de nombreux domaines et en grandes quantités. C'est le milieu agricole d'abord qui utilise des tonnes de pesticides. Ainsi, l'épandage de pesticides est courant sur les champs de pommes de terre dans le but de détruire les parasites pour la protection des récoltes. Environ 400 produits phytosanitaires sont homologués dans notre pays, dont une quarantaine de variétés sont largement utilisées par les agriculteurs.

Il y a quelques années déjà, dans certaines régions du pays, les concentrations en pesticides (molécules organochlorées et organophosphorés) dans les eaux de source et des nappes souterraines étaient élevées.

Cette sur utilisation nationale des produits phytosanitaires dans les cultures fait craindre une pollution massive des sols, des eaux superficielles, des nappes souterraines et de tous les milieux physiques dans toutes les régions du pays [3].

### 3.5. La famille des phénylurées :

Depuis leur découverte au début des années 50, les phénylurées substituées sont de plus en plus utilisés pour lutter contre la croissance des mauvaises herbes ; en effet, les phénylurées sont thermosensibles et par conséquent sont facilement dégradés en isocyanates. Leur dégradation est par contre lente dans l'environnement. Ils sont assez persistants et se retrouvent assez souvent dans les eaux. La présence de différents herbicides dans les eaux a été détectée par de

nombreux chercheurs dans plusieurs échantillons avec des limites de détection largement supérieures aux normes pour l'eau potable [78-80].

### 3.5.1. Structure chimique des phénylurées :

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée (H<sub>2</sub>N-CO-NH<sub>2</sub>). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique.

Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction N-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (Tableau 3.2).

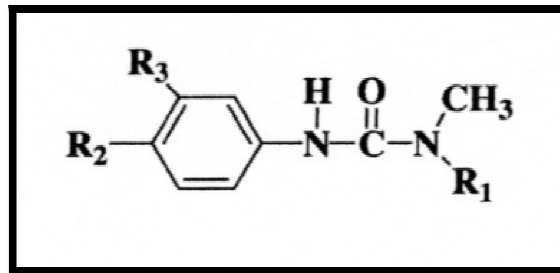


Figure 3.2. : Structure chimique des phénylurées.

Tableau 3.2: Structure des pesticides de la famille phénylurées.

Nom usuel	R2	R3	Nom chimique
<b>R1= CH3</b>			
Fénuron	H	H	3-phényl-1,1-diméthylurée
Monuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée
Diuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Fluométron	H	CF <sub>3</sub>	3-(3-trifluométhylphényl)-1,1-diméthylurée
Chlorotoluron	CH <sub>3</sub>	Cl	3-(3-chloro-4-méthylphényl)-1,1-diméthylurée
Métoxuron	CH <sub>3</sub> O	Cl	3-(3-chloro-4-méthoxyphényl)-1,1-diméthylurée
Chloroxuron	Cl-(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )- O	H	3-(4-[4-chlorophénoxy]phényl)-1,1-diméthylurée
Isoproturon	iPr	H	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
<b>R1= OCH<sub>3</sub></b>			
Monolinuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Linuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Métobromuron	Br	H	3-(4-bromophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Chlorbromuron	Br	Cl	3-(4-bromo-3-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée

### 3.6. Choix du polluant à dégrader

#### 3.6.1 Le linuron

##### 3.6.1.1. Usage et mode d'action.

Dans le cadre de ce travail, nous avons choisi un herbicide phényluréelargement utilisé dans les pays du bassin méditerranéen et particulièrement en Algérie, c'est le Linuron.Cette urée substituée se présentant sous forme d'un solide blanc cristallinest employée comme matière active dans une formulation commerciale connue sous le nom d'AFALON ou un autre nom, ce dernier est utilisé à des taux

de l'ordre du kilogramme par hectare de cultures sur des viticultures, des cultures légumières, il est également utilisé pour le désherbage des bordures de voirie ou des voies ferrées [81].

#### 3.6.1.2. Comportement du linuron dans l'environnement.

Le linuron pénètre dans l'environnement lorsqu'il est utilisé comme herbicide sur différentes cultures. En milieu terrestre, le linuron semble être légèrement à modérément persistant, tandis qu'en milieu aquatique, il semble être non persistant à légèrement persistant. Le linuron est soluble dans l'eau et d'une mobilité modérée à légère dans le sol. Sa mobilité peut s'accroître dans des conditions environnementales bien précises, par exemple, dans des sols pauvres en matières organiques et à texture grossière, d'après sa persistance et sa mobilité, il est possible que le linuron contamine les eaux souterraines et les eaux de surface par ruissellement et par lessivage, ainsi que par dérive de pulvérisation. Les activités de surveillance de l'eau ont permis de détecter du linuron dans des eaux souterraines et des eaux de surface mais Peu d'études ont été réalisées sur la persistance du linuron dans l'eau. Le devenir du linuron dans les eaux naturelles dépend en partie de son adsorption par les sédiments et les particules en suspension [82].

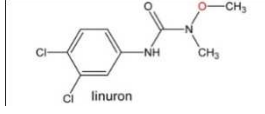
#### 3.6.1.3. Propriétés physico-chimiques et toxicité du linuron.

Deux paramètres aisément accessibles permettent l'évaluation de la toxicité d'un pesticide vis-à-vis des mammifères :

- la dose létale provoquant la mort de 50% d'un lot d'animaux (DL50).
- la dose journalière acceptable (DJA) qui correspond à la quantité de produit pouvant être absorbée quotidiennement par l'homme au cours de sa vie sans apparition d'effets secondaires.

Le phénylurée étudié dans ce travail présente une toxicité aiguë, pour la faune et la flore, l'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques du linuron sont regroupés dans le (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 : Propriétés physico-chimiques et données de toxicité du linuron [83,84].

Structure moléculaire	
Nom IUPAC	3-(3,4- Dichlorophényl)- 1-methoxy-1-méthylurée
Symbole	LINURON
Formule brute	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$
Masse moléculaire (g/mol)	249,1
hydrosolubilité (mg/L)	52.7 mg/L à pH 5 63.8 mg/L à pH 7 74.5 mg/L à pH 9 et à 25°C
Densité	1,49
Pression de vapeur (Pa, 20°C)	$5,1 \cdot 10^{-3}$
Point de fusion (°C)	91-94
Constante de Henry (Pa.m <sup>3</sup> /mole)	$2 \cdot 10^{-4}$
Log K <sub>oct/eau</sub>	3,2
K <sub>OC</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	555 à 987
DL <sub>50</sub> (rat) Ingestion (mg/kg) CL50 (rat) Inhalation (4 h): (mg/l) DL50 (lapin) cutanée (mg/kg)	3400 1,53 > 2 000
organismes aquatiques. (truite arc-en-ciel)CL50 (96h): mg/l (daphnia magna)CL50 (24h): 15 mg/l	6 15
DJA (g/kg/j)	$2 \cdot 10^{-6}$

Parmi les quelques travaux faits sur l'élimination du linuron on cite:

**K. Hideyuki et al**, ont étudié la photodégradation du linuron, en milieu aqueux par procédé photo Fenton. Ils ont remarqué que la vitesse de dégradation est largement influencée par le pH du polluant, la concentration initiale de  $H_2O_2$  et de Fe (II). Sur la base de leurs résultats, ils ont conclu que la réaction de photo-Fenton pourrait être une technologie utile pour le traitement des eaux usées contenant du linuron [85].

**F.J. Benitez et al**, ont étudié la dégradation de quatre herbicides phénylurées (diuron, linuron, isoproturon, chlorotoluron) par voie photochimique ils ont trouvés que la vitesse de dégradation augmente dans le sens suivant linuron > chlorotoluron > diuron > isoproturon [86].

**R. Zouaghi** en étudiant la dégradation de deux d'herbicides (monolunuron et linuron) en milieu aqueux en présence du  $TiO_2$  dégussa 25 sous irradiation solaire, a montré que la vitesse de dégradation dépend de conditions opératoires telles que la concentration du catalyseur, la concentration de l'herbicide, du flux lumineux ainsi que du pH de la solution polluante [87].

**M.J. Farré et al**, ont procédé au couplage d'un POA (photo-Fenton) au traitement biologique, ils sont arrivés à prouver que ce procédé est très efficace pour l'élimination du diuron et du linuron même en présence des acides humiques [88].

**Y.F. Rao et al**, ont étudié la dégradation du linuron dans une suspension de  $TiO_2$  en présence et en l'absence de  $H_2O_2$  sous irradiation de la lumière visible. L'addition de  $H_2O_2$  a permis d'améliorer significativement le taux de dégradation de cet herbicide [89].

**Y.F. Rao et al**, ont étudié l'effet de divers anions sur la performance de l'ozonation. Ils ont trouvé que l'ion chlorure retarde de manière significative la dégradation du linuron à pH = 3 alors qu'à pH = 7 il n'a pas d'effet, cependant la présence d'ion phosphate à pH = 7 conduit à l'augmentation du taux d'élimination de ce polluant [90].

**N. Abu Ghalwa et al**, ont suivi la dégradation du linuron en solution aqueuse par voie électrochimique en utilisant deux types d'électrodes Pb/ $PbO_2$  et C/ $PbO_2$ , ils ont pu obtenir un taux de minéralisation de 92% et 84% en utilisant les électrodes C/ $PbO_2$  and Pb/ $PbO_2$  à pH = 7 et 1.5 respectivement [91].



**J.Fenolet** **al**, ont trouvé que les herbicides phényluréés (Chlorbromuron, Chloroxuron, Chlortoluron, Difenoxuron, Dimefuron, Fenuron, Fluometuron, Isoproturon, Linuron, Metobromuron, Metoxuron, Monolinuron, Monuron, Neburon, Thidiazuron) ont été totalement dégradés dans des suspensions aqueuses de ZnO/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>, ZnO, TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> et TiO<sub>2</sub> sous irradiation de la lumière artificielle (300-460 nm) après 20, 60, 60 et 120 min, respectivement, ainsi, l'addition d'accepteurs d'électrons, tels que S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> à une suspension de semi-conducteur augmente la vitesse de photodégradation de ces polluants organiques. L'efficacité de ces catalyseurs augmente dans le sens suivant: ZnO/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > ZnO > TiO<sub>2</sub>/Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> > TiO<sub>2</sub> [92,93].

## CHAPITRE 4

### MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPERIMENTALES

#### 4.1. Introduction

Ce chapitre décrit la préparation de différents catalyseurs à base d'une bentonite algérienne (la montmorillonite) par intercalation d'un polycation de titane. L'effet de l'ajout d'un métal de transition (le palladium) et d'un photosensibilisateur (le bleu de méthylène) sur l'activité photocatalytique a été mis en jeu dans la dégradation d'un herbicide type phénylurée (le linuron).

#### 4.2. Produits et appareillages

##### 4.2.1. Produits

Les produits utilisés pour la préparation des catalyseurs sont d'origine commerciale et n'ont pas fait l'objet de purification ou de traitement préalable à leur utilisation. Les propriétés physicochimiques de ces produits sont regroupées dans le (Tableau 4.1).

Tableau 4.1 : Produits utilisés pour la préparation des catalyseurs.

Produits	Formule chimique	Pureté (%)	origine
Argile	–	–	Roussel (Maghnia)
Acide chlorhydrique	HCl	37,5	Cheminova
Tétra Isopropoxyde de Titane	Ti (OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub>	97	Aldrich
Linuron	C <sub>9</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	99,9	Sigma
Chlorure de palladium	PdCl <sub>2</sub>	60	Fluka(Chemica)
Bleu de méthylène	(C <sub>16</sub> H <sub>18</sub> ClN <sub>3</sub> S)	–	Fluka(Chemica)
Acide formique	(CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	85	Pancreac
Méthanol	(CH <sub>3</sub> OH)	95	Biochem

#### 4.2.2. Appareillages

- ❖ Etuve (mlw WS 100).
- ❖ Centrifugeuse (Appendorf 5804).
- ❖ pH mètre (Hanna).
- ❖ Four à micro-ondes (Brandt).
- ❖ photoréacteur discontinu.
- ❖ Diffractomètre : PANalytical (ex-Philips): XPERT-PRO.
- ❖ Le microscope électronique à balayage Utilisé est de type : PhilipsESEM XL 30.
- ❖ Le spectromètre IRTFutilisé est deMarque: BRUKER, type: TENSOR 27.
- ❖ Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 PC LUXX (NETZSCH)
- ❖ Spectrophotomètre UV-Visible :(SHIMADZU UV-1700).
- ❖ Chromatographe:Perkin Elmer Serie 200 diode aray detector.

#### 4.3. Préparation des catalyseurs

##### 4.3.1. Purification de la bentonite

Le produit de départ étant la bentonite provenant du gisement de Maghnia (Ouest Algérien) purifiée selon le protocole suivi par O. Bouras [17], pour éliminer les impuretés (quartz, calcite, feldspath....etc.) et avoir des fractions granulométriques de taille inférieure à 2 micromètres. L'argile sodique est symbolisée dans la suite de notre travail par Mont-Na.

Le protocole de traitement de la bentonite, est le suivant :

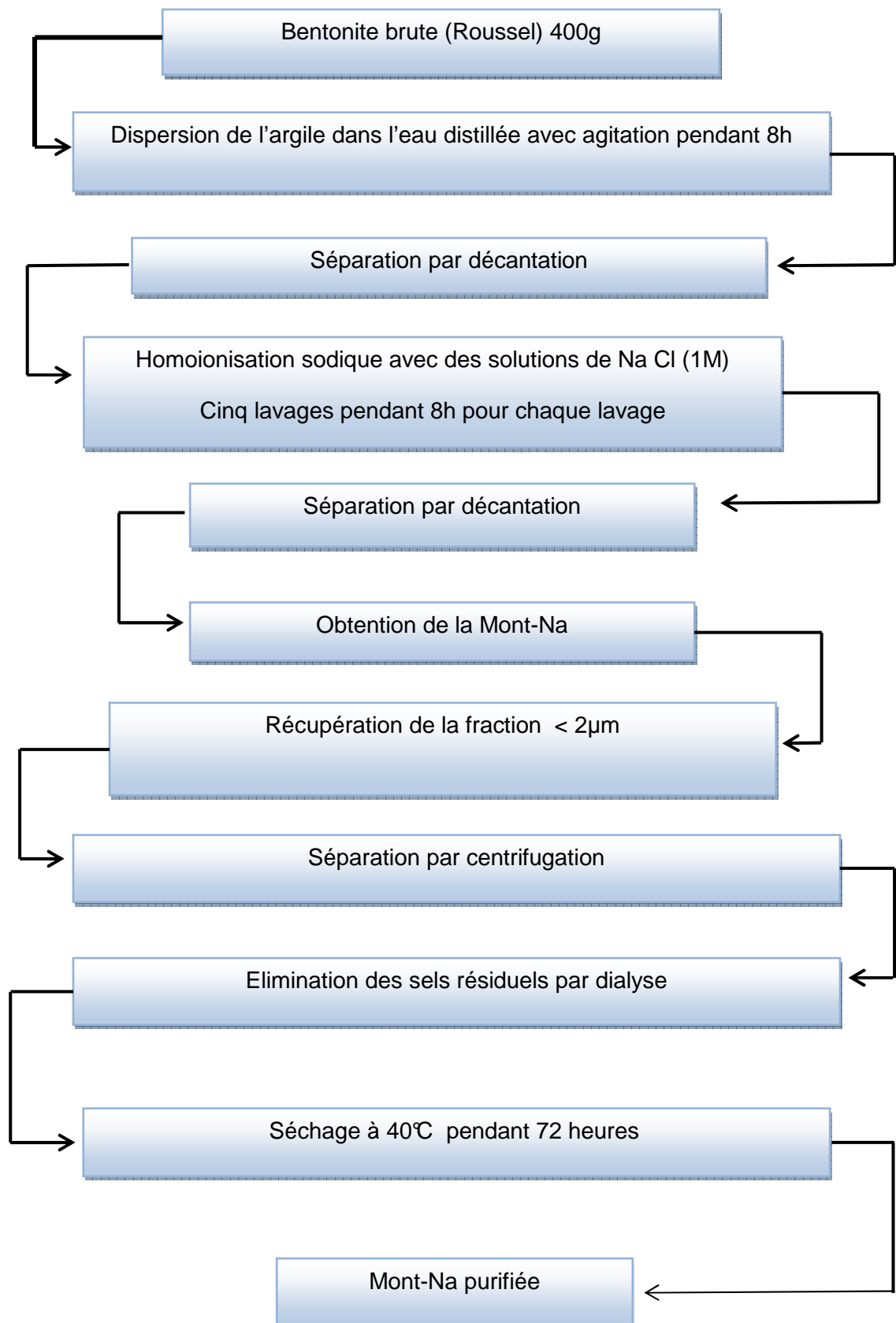


Figure 4.1: Protocole de purification de la bentonite

### 4.3.2 Intercalation du polycation de titane entre les feuillets de la montmorillonite.

#### 4.3.2.1 Préparation du polycation de titane

Le tétra-isopropoxyde de titane ( $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ) à 3,25 mM a été lentement additionné, sous agitation vigoureuse à une solution de HCl (1M).

Le rapport molaire de (HCl)/(Ti) est pris égale à quatre. La solution trouble a été agitée à température ambiante pendant trois heures [94].

#### 4.3.2.2 Insertion du polycation de titane

La préparation de l'argile à piliers de titane est réalisée avec une montmorillonite sodique, le polycation de titane appelé encore le sol de titane est ajouté goutte à goutte à une suspension de 1% de Mont-Na, de façon à avoir un rapport de 10 mmoles de titane par gramme de mont-Na.

On maintient l'agitation de la solution pendant 17h sous une température de 50°C afin d'assurer un bon échange cationique. Le mélange ainsi obtenu est centrifugé et lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à élimination des ions chlorures [95].

La montmorillonite intercalée est séchée à 40°C pendant 72 heures, puis calcinée à la micro-onde à une puissance de 800W pendant 10mn.

#### 4.3.3. Préparation du catalyseur photosensibilisé par le bleu de méthylène: (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM

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

On dissout une quantité de bleu de méthylène ( $10^{-3}\text{M}$ ) dans un mélange de 2ml de méthanol et 100ml d'acide formique à 5%, à cette solution on ajoute 1g de Mont-TiO<sub>2</sub>, la solution ainsi obtenue est maintenue sous agitation pendant 24 heures à l'abri de la lumière, la suspension est ensuite centrifugée et lavée plusieurs fois avant d'être séchée à une température de 80°C [96].

#### 4.3.4 Préparation des catalyseurs dopés au palladium

#### 4.3.4.1. Préparation du catalyseur (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd

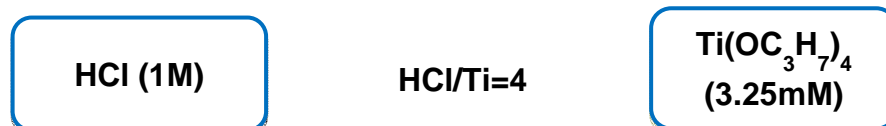
La préparation de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd consiste à disperser une quantité bien définie de PdCl<sub>2</sub> (0,5% mass de Pd) dans une suspension de Mont-TiO<sub>2</sub> (1%mass) préalablement sous agitation pendant 24h, cette solution est laissée en agitation pendant 48h.

Le mélange obtenu est centrifugé puis lavé plusieurs fois à l'eau distillée, séché et broyée : c'est la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd [97].

#### 4.3.4.2. Préparation du catalyseur Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd)

A la solution de polycation de titane est ajoutée 0.5% de chlorure de palladium, cette solution est maintenue sous agitation pendant 4h à l'abri de la lumière. Le produit ainsi obtenu est ensuite ajouté goutte à goutte à une suspension de montmorillonite sodique (Mont-Na) et laissée sous forte agitation pendant 48h, la suspension est ensuite centrifugée et lavée plusieurs fois à l'eau distillée et séchée puis calcinée au micro-onde à une puissance moyenne de 800W pendant 10mn. Le catalyseur ainsi obtenu est la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd) [97].

Le diagramme suivant représente les différentes étapes de préparation des catalyseurs (Figure 4.2).



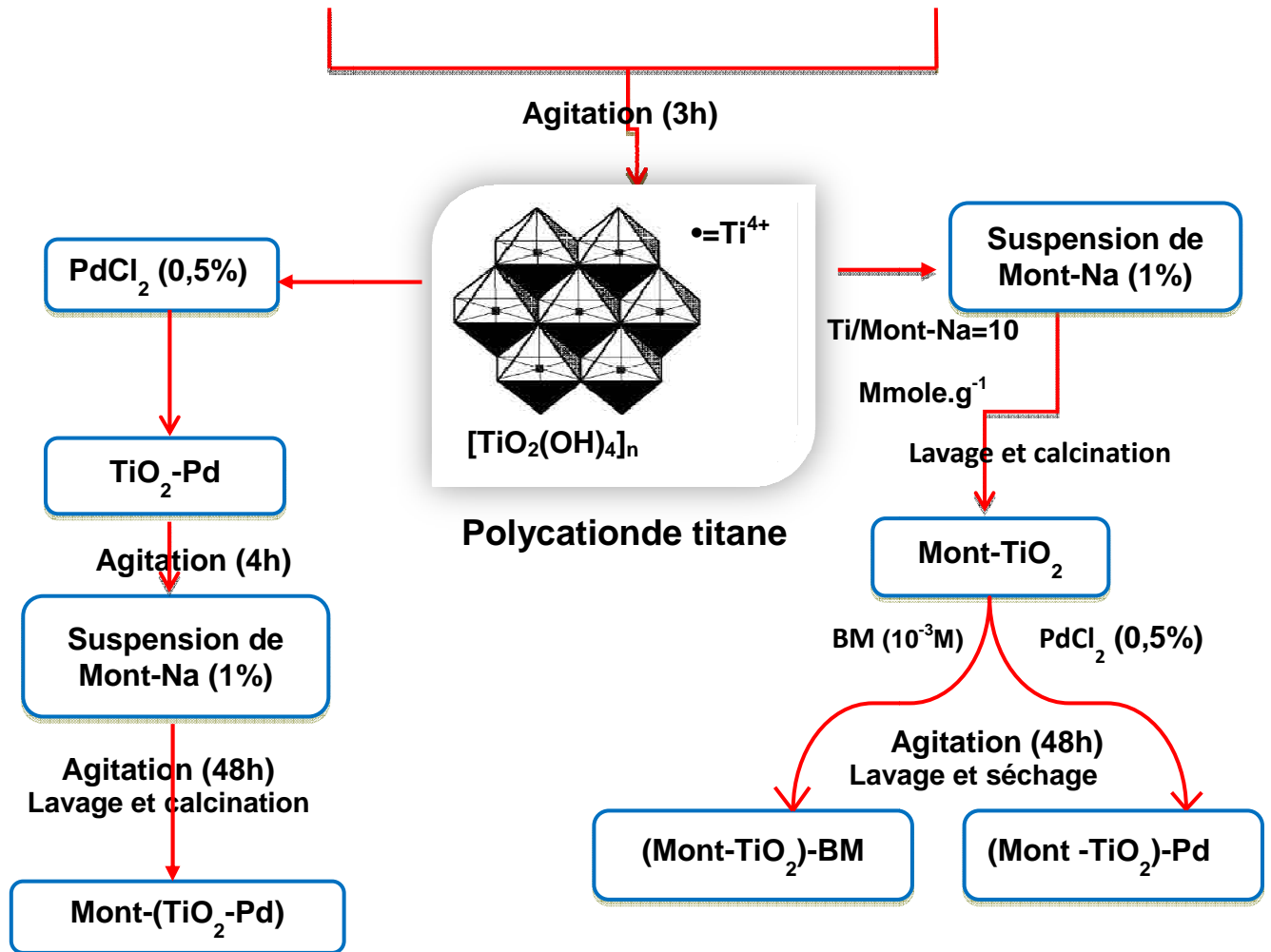


Figure 4.2: Diagramme de préparation des catalyseurs

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

##### 4.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est un outil indispensable pour la détermination de la structure atomique des phases solides de la catalyse hétérogène.

La détermination de la structure du catalyseur ne signifie pas seulement l'identification des phases solides, mais aussi la détermination de l'arrangement local superficiel des atomes qui forment les sites catalytiques. Dans le cas des argiles cette technique permet de déterminer les espacements basaux entre les feuillets.

Le principe de la production des rayons X consiste à bombarder par des électrons une cible métallique sous vide et sous une haute tension ; une fois les rayons X sur le cristal et sachant que ce dernier subit un mouvement de rotation autour d'un axe il y aurait des positions de réflexion pour des orientations bien définies [98].

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

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (4.1)$$

$n$ : Nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction,

$\lambda$ : Longueur d'onde du rayonnement utilisé (nm),

$d_{hkl}$ : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller : h, k, l (Å).

$\theta$ : Angle de diffraction (°).

La figure suivante montre le principe de diffraction :

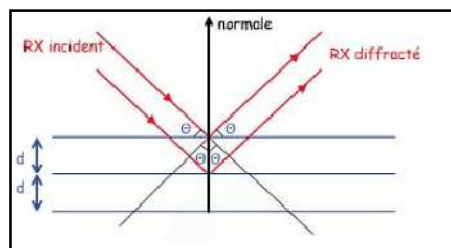


Figure 4.3 : Schéma de la diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires (hkl).  $d_{hkl}$  est la distance réticulaire.

Dans ce travail les spectres de diffraction des rayons X sur poudre ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre type PANalytical (ex-Philips): XPERT-PRO doté d'une anticathode en cuivre et d'un filtre en Nickel utilisant une radiation  $\text{CuK}\alpha$  (1,5418 Å), une tension de 45 kV et une intensité de 40 mA, Il est piloté par un micro-ordinateur doté d'un logiciel pour l'acquisition des données: DataCollector de PANalytical et un logiciel pour le traitement des données : HighScore Plus de PANalytical. Le domaine balayé de l'angle  $2\theta$  varie de  $2^\circ$  à  $70^\circ$ . Les échantillons solides finement broyés, sont montés sur des portes échantillons adéquats, puis soumis à un faisceau des rayons X pour être diffractés par les plans réticulaires des phases cristallines présentes.



#### 4.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (FITR)

La spectroscopie IR est très souvent utilisée pour caractériser des échantillons formés de plusieurs composants, tels que des roches ou des sols.

Les atomes sont soumis en permanence à des mouvements de vibration correspondants à des élongations ou des déformations de liaisons. La matière irradiée par une radiation Infrarouge absorbera de l'énergie à chaque fois que la fréquence de l'onde incidente et de celle de l'un des mouvements de vibration rentrent en résonance. Ces mouvements de vibration sont décomposés en modes normaux. Chaque mode normal est caractérisé par une fréquence de vibration. Pour que ces modes soient actifs en IR, il faut qu'il y ait variation du moment dipolaire du système ou de la molécule. Le moment dipolaire est lié à un déplacement du barycentre des charges positives et négatives.

Dans le spectre général des rayonnements électromagnétiques, le domaine du rayonnement IR est compris entre  $12800$  et  $10\text{ cm}^{-1}$  qui se décompose en trois parties: le proche, le moyen et le lointain IR. L'analyse de nos échantillons est réalisée à l'aide d'un spectromètre à transformée de FOURIER de marque BRUKER, type: TENSOR 27. Le domaine exploré s'étend de  $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$ .



Figure 4.4 : Spectrophotomètre IR-TF utilisé pour l'analyse des catalyseurs préparé

#### 4.4.3. Microscopie électronique à balayage

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau d'électron engendré par un "canon à électrons" et une matrice cristalline ou non. Le faisceau d'électrons secondaires ou celui des électrons rétrodiffusés quittant la surface, sous l'impact de la sonde électronique, est attiré par le collecteur. Le balayage de la sonde sur l'échantillon est utilisé pour en obtenir une image agrandie d'une très bonne résolution.

Le MEB donne des informations sur le relief de l'échantillon, la morphologie des grains et leur agencement, il peut également servir pour identifier des éléments présents dans l'échantillon grâce à leur propriété d'émission de RX au contact des électrons, on parle alors de microanalyse dispersive en énergie (EDS), dans laquelle l'émission X est traitée électroniquement. Les énergies des pics présents sont déterminées et elles sont comparées automatiquement à un fichier d'émission X d'énergies connues. L'analyse est qualitative mais on peut avoir accès à des teneurs élémentaires relativement précises. Les analyses peuvent s'effectuées sur échantillons bruts ou bien après métallisation (augmentation de la sensibilité).Le seuil de détection des éléments varie en fonction du mode d'analyse, il est de l'ordre de 500 ppm (0.05 %w).

L'appareil Utilisé est de type « PHILIPS ESEM XL 30 » à filament de tungstène, couplé à un système complet de microanalyse par dispersion d'énergie EDSX.



Figure.4.5 : Microscope Electronique à Balayage.

#### 4.4.4. Analyses thermiques

Une substance soumise à un traitement thermique peut subir des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, Une oxydation, une pyrolyse, une variation de volume, etc... [99]. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

#### 4.4.4.1. Analyse thermique différentielle (ATD)

Cette méthode consiste à mesurer la différence de température  $\Delta T$  entre l'échantillon à étudier et un échantillon de référence inerte, tous deux soumis à une même loi de chauffe. Cette différence est liée à la quantité de chaleur dégagée ou absorbée par le matériau étudié. On enregistre ainsi  $\Delta T$  en fonction de la température. Ceci permet de détecter des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

#### 4.4.4.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Le principe de cette technique consiste à suivre en continu la variation de la masse d'un échantillon en fonction de la température. L'échantillon, placé dans une nacelle en alumine suspendue au fléau d'une balance, se trouve dans une enceinte à température contrôlée.

L'équilibre de la balance est assuré par un système de compensation électromagnétique. La variation de la masse, donnée par le système de rééquilibrage, est enregistrée en fonction de la montée en température.

Dans notre étude, l'analyse thermique ATD couplée à l'ATG a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Simultaneous Thermal Analyzer STA 409 PC LUXX (NETZSCH) sur des prises de masse de 40 mg environ des différents échantillons argileux chauffés de l'ambiante à 900° avec une rampe de 10°C/min.

### 4.5. Méthodes d'analyse des solutions

#### 4.5.1. Spectrophotométrie (UV-Vis)

La méthode d'analyse utilisée durant le suivi de la photodégradation de l'herbicide phénylurée est la spectrophotométrie Ultraviolet-Visible. Cette technique est une technique de dosage directe qui ne nécessite pas de détermination de standard [100].

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre de type " SHIMADZU 1700 PHARMASPEC ".

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

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

$$A = \log \frac{I}{I_0} = \varepsilon \cdot l \cdot c \quad (4.2)$$

Avec :

$I_0$  : Intensité du faisceau incident ;

$I$  : Intensité du faisceau transmis ;

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire ( $\text{mol}^{-1} \cdot \text{l} \cdot \text{cm}^{-1}$ ) ;

$l$  : Epaisseur de la cellule ;

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

#### 4.5.2. Chromatographie liquide à haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique d'analyse chromatographique qui utilise une phase mobile liquide et une phase stationnaire très finement divisée. Pour obtenir un débit satisfaisant, il faut injecter l'éluant sous des pressions de plusieurs centaines de bars. Un appareil CLHP se compose des éléments suivants : des réservoirs de phase mobile, des dispositifs de pompage ou une pompe multicanaux (pompe ternaire ou quaternaire) extrêmement précises, une colonne, un injecteur à boucle (ou passeur d'échantillon), une colonne, un détecteur et une unité d'acquisition et de traitement des données.

Les colonnes utilisées sont en acier inoxydable. La plupart des colonnes ont une longueur de 10 à 30 cm et un diamètre intérieur de 3 à 4,6 mm, remplies avec des particules de la phase stationnaire. Les matériaux de remplissage les plus couramment employés sont la silice ou l'alumine (en chromatographie en phase normale), les phases greffées C4, C8 ou C18 (en chromatographie en phase inversée). Actuellement 75% des analyses se font en utilisant les colonnes en phases greffées. Elles sont obtenues par la création de véritables liaisons chimiques par greffages des chaînes d'hydrocarbures linéaires sur la silice. Ces colonnes sont très stables chimiquement et physiquement.

La colonne utilisée est de type C18 avec les dimensions 4,6 mm x 150 mm. L'échantillon doit être totalement soluble dans la phase mobile (solvant d'éluion), la pression utilisée est des 800 psi, le débit d'éluion maintenu pour toutes les expériences à 0,5 ml.min<sup>-1</sup>, avec une boucle d'injection de 10 µl. La phase mobile est composée d'un mélange de méthanol et d'eau avec des proportions de 50/50 en volume respectivement. La pompe est de type 200 Perkin Elmer.

#### 4.6. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

##### 4.6.1. Description du photoréacteur

Les tests de photodégradation ont été effectués dans un photoréacteur constitué de trois parties (Figure 4.6).

La première partie est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (Lampe à mercure de marque Philips HPK de puissance 125W, l'énergie

théorique de la lampe est de  $47\text{Wm}^{-2}$ ). A l'intérieur de l'enveloppe circule l'eau froide.

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

La troisième partie est le réacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de  $100\text{ cm}^3$  et un diamètre interne de 4 cm.

L'agitation de la solution est assurée magnétiquement à l'aide d'un agitateur placé latéralement à côté du réacteur pour augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution

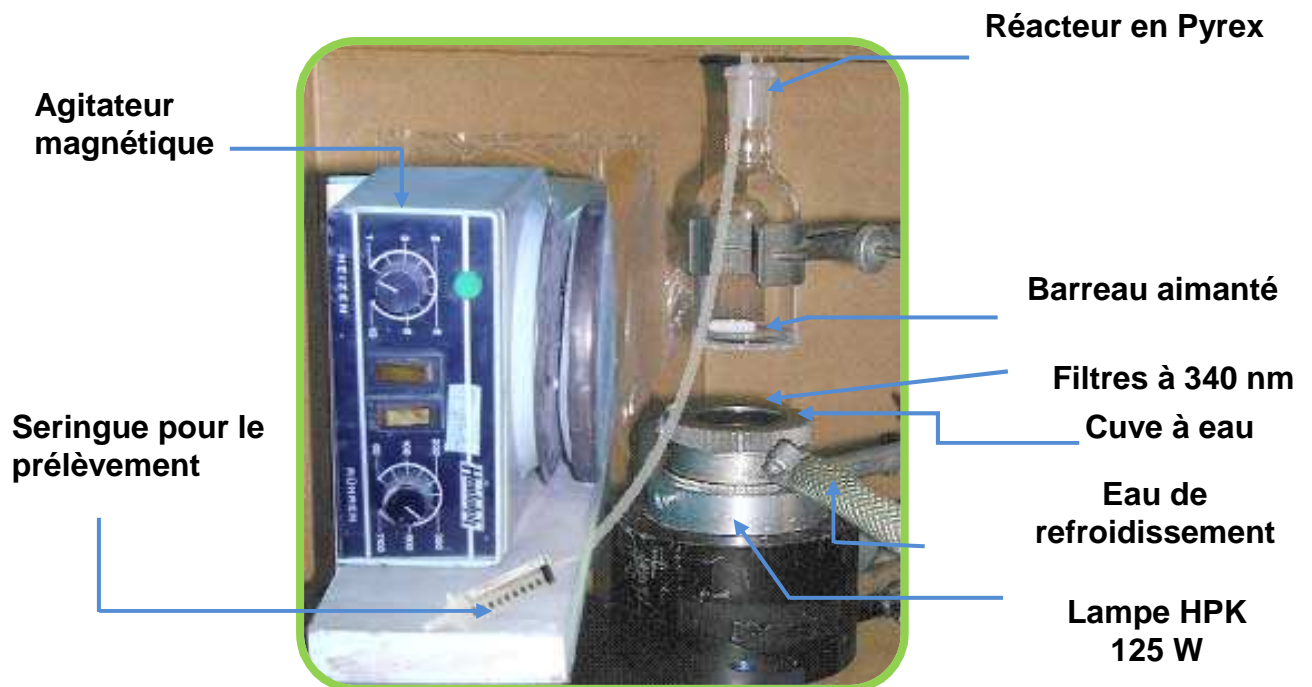


Figure 4.6 : schéma descriptif du photoréacteur.

#### 4.6.2. Herbicide étudié

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

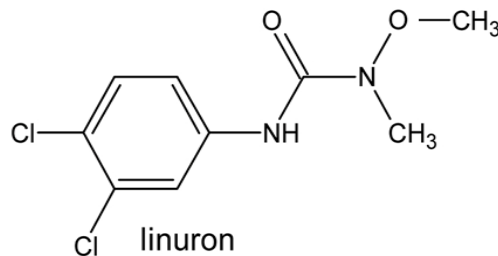


Figure 4.7 : Structure chimique du Linuron

Le Linuron ou 3-(4-dichlorophenyle)-1-methoxy-1-methylurée est un herbicide développé par Bayer Crop Science. Il fait partie de la famille des urées substituées. Il pénètre par les racines puis transporté jusqu'aux feuilles par la sève brute [101].

##### 4.6.2.1. Courbe d'étalonnage

Le spectre UV du linuron est donné par la (Figure 4.5), il est obtenu par analyse de la solution mère de concentration 10 mg/l au spectrophotomètre UV visible. Cette figure montre que le linuron n'absorbe pas au-delà de 300 nm. Le spectre présente principalement un pic à une longueur d'onde de 246nm avec laquelle nos échantillons ont été analysés.

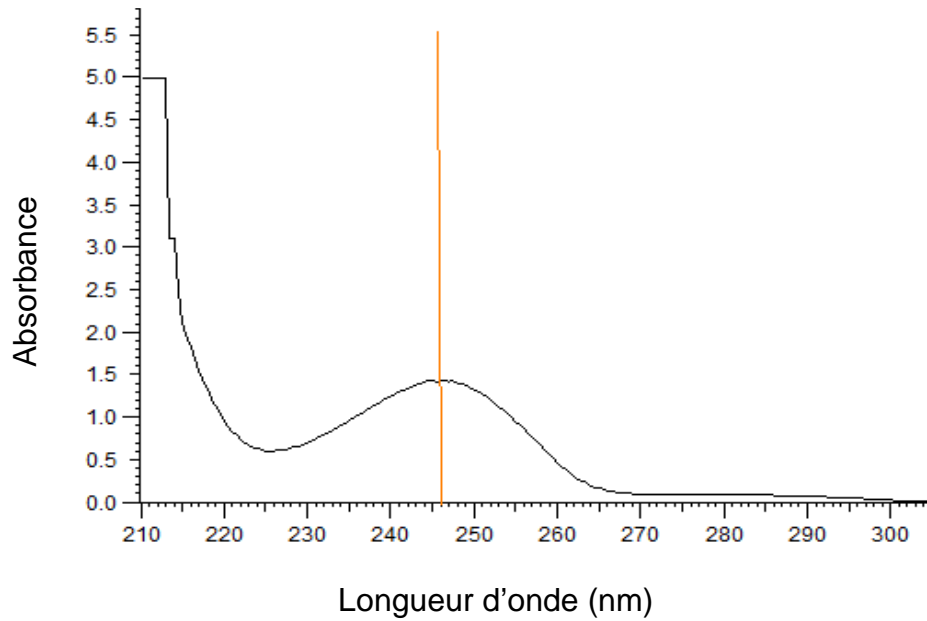


Figure 4.8: Spectre UV-Vis du linuron montrant la longueur d'onde maximale d'absorption.

La courbe d'étalonnage du linuron avec une longueur d'onde maximale d'absorption  $\lambda_{\text{max}} = 246 \text{ nm}$  est représentée si dessous.(Figure4.9).

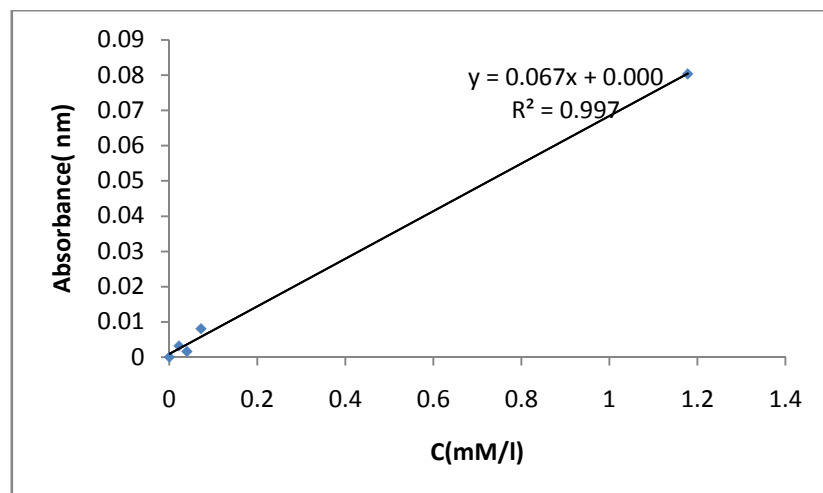


Figure4.9: Courbe d'étalonnage du linuron parUV-Vis.



#### 4.7. Photolyse du linuron

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à la photolyse de l'herbicide, en mettant 80 ml de la solution polluante de  $4,01 \cdot 10^{-2}$  mM à pH=5,50 sous radiations ultraviolettes en absence du catalyseur ; la cinétique de dégradation a été suivie pendant trois heures et le prélèvement se fait après chaque 15mn pendant la première heure et après chaque 30mn aux deux dernières heures.

#### 4.8. Photocatalyse du linuron en présence des différents catalyseurs

Un volume de 80 ml de la solution de linuron ( $4,01 \cdot 10^{-2}$  mM) et un pH au environ de 6 est mis en contact avec quatre catalyseurs différents : [Mont-TiO<sub>2</sub>, (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd, Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd), (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM] sous agitation magnétique et un temps de réaction de trois heures après 30 mn d'adsorption. Le prélèvement se fait durant un intervalle de 15mn pendant la première heure et après chaque 30mn aux deux dernières heures.

Les échantillons filtrés sont analysés par spectrophotométrie UV-Vis ou par CLHP afin de déterminer la concentration du polluant dégradée.

## CHAPITRE 5

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 5.1. Caractérisation des produits argileux

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

Les Figures (5.1) et (5.2) représentent la superposition des spectres IR enregistrés dans l'intervalle de nombres d'ondes  $[400 - 4000 \text{ cm}^{-1}]$  des catalyseurs préparés.

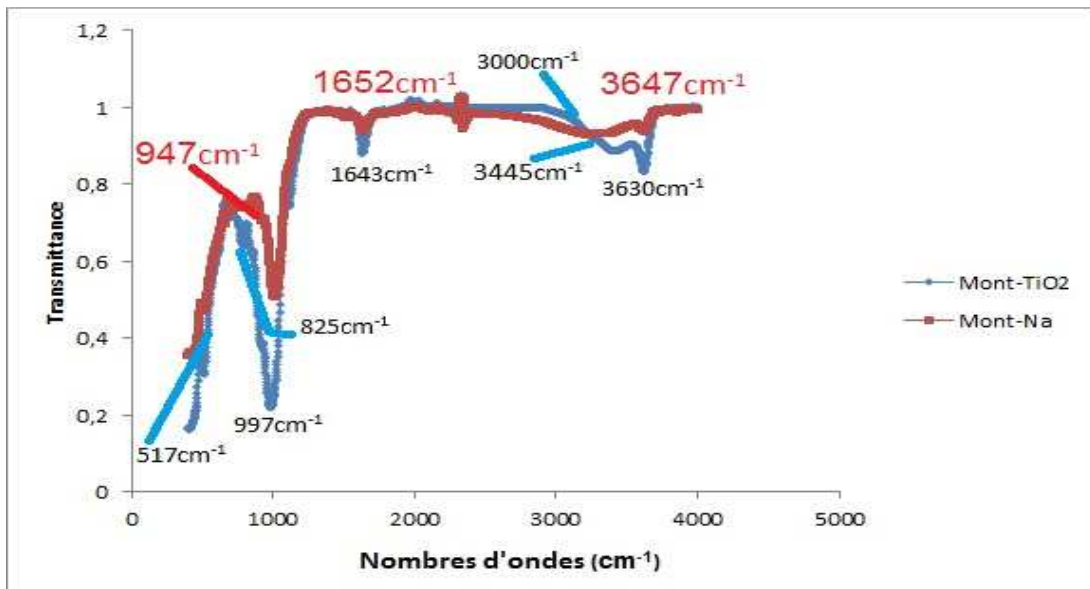


Figure 5.1 : Spectres IR de la Mont-Na et la Mont-TiO<sub>2</sub>

Les bandes observées à  $3630 \text{ cm}^{-1}$  et  $3647 \text{ cm}^{-1}$  dans la Mont-Na et la Mont-TiO<sub>2</sub> sont caractéristiques des smectites dioctaédriques, elles sont dues aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement, des groupements hydroxyles dans les espèces Al-OH et Si-OH terminaux du phyllosilicate [18, 34, 102].

La bande apparaissant à  $3445\text{ cm}^{-1}$  dans la Mont-Na disparaît après calcination de l'argile intercalée au Titane. La position de la bande d'élongation observée à  $997\text{ cm}^{-1}$  dans la Mont-Na et  $1024\text{ cm}^{-1}$  dans la Mont-TiO<sub>2</sub> correspond à la liaison Si-O dans les minéraux argileux.

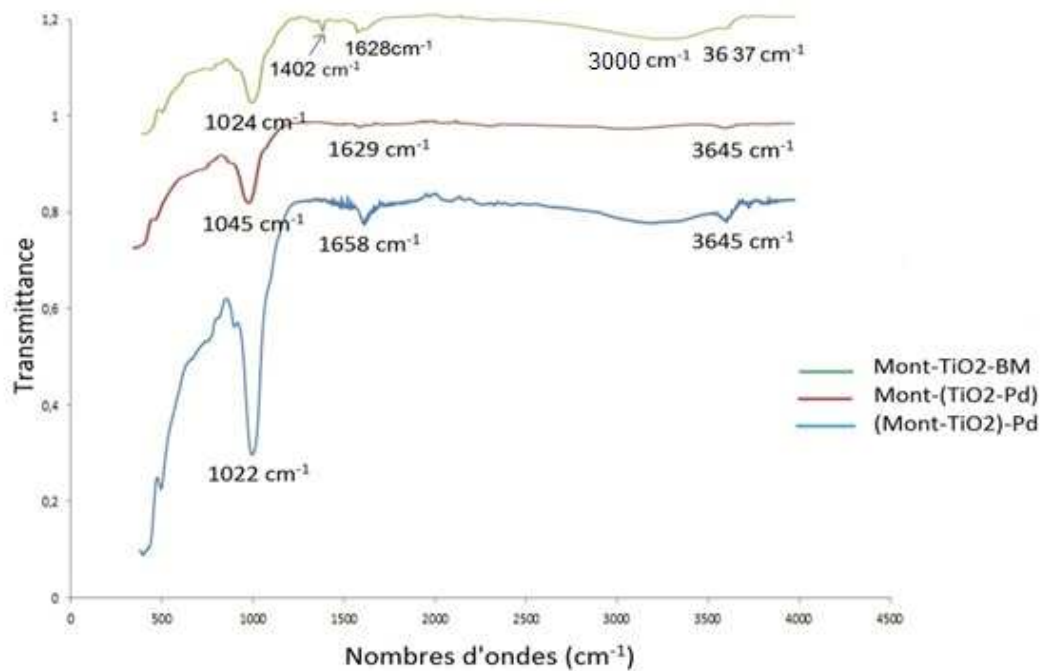


Figure 5.2 : Spectres IR de l'argile modifiée

.La bande centrée vers  $1643\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [103].

Celle observée à  $833\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons OH liée à  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  [94].

La bande observée à  $517\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Al de la couche octaédrique, la bande observée à  $424\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration de déformation de la liaison Si-O-Mg [104].

La bande caractéristique de l'incorporation du Titane entre les feuillets argileux est située à  $947\text{ cm}^{-1}$  et correspond à la vibration de la liaison Ti--O--Si[105].

Le spectre IR de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM présente un épaulement au environ de  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la liaison C—H du bleu de méthylène ce qui confirme son insertion dans la Mont--TiO<sub>2</sub>.

### 5.1.2. Diffraction des rayons X

La (Figure 5. 3) représente le diffractogramme de l'argile purifiée (Mont-Na), Le pic apparaissant à  $2\theta = 6,8^\circ$ , correspondant à une distance basale  $d_{001}$  d'environ  $13\text{ \AA}$ , est caractéristique de la montmorillonite sodique. Ce résultat rejoint ceux de O. Bouras, P. Grange et al. et ceux de K. Sapag et al. [106-108].

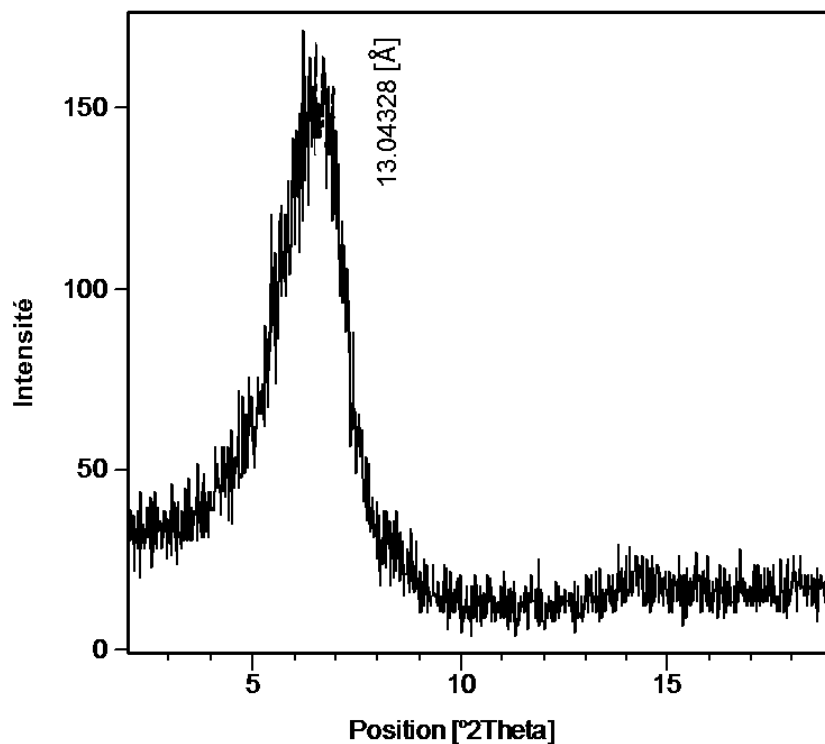


Figure 5.3 : Diffractogramme de la Mont-Na

Le diffractogramme de l'argile pontée au titane (Mont-TiO<sub>2</sub>) est illustré par la (Figure 5.4), il présente une raie de diffraction  $d_{001}$  à  $2\theta = 5,8^\circ$  caractéristique de

la formation des piliers de titane, cela est mis en évidence par l'augmentation de la distance basale ( $\sim 16\text{\AA}$ )

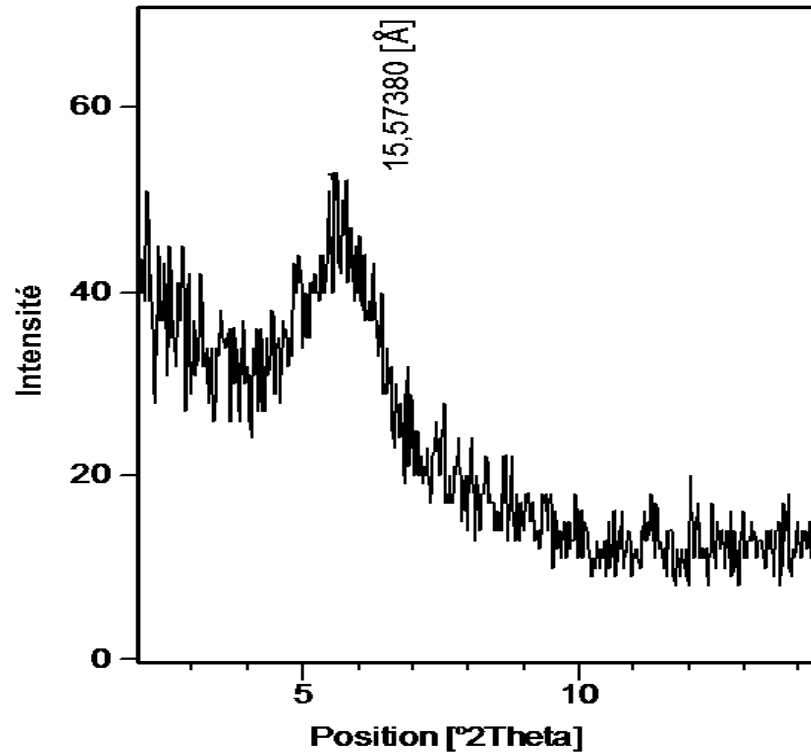


Figure 5.4 : Diffractogramme de la Mont-TiO<sub>2</sub>

Les spectres superposés dans la (Figure 5.5) montrent les diffractogrammes de l'argile à piliers, imprégnée au palladium (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd, Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd) calcinée et non calcinée.

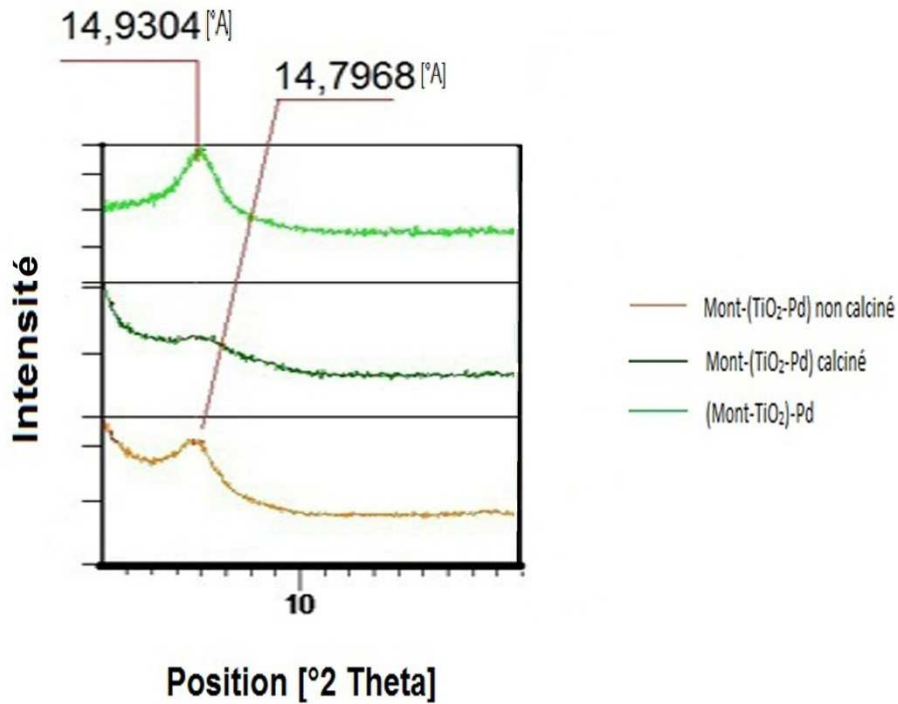


Figure 5.5 : Diffractogramme de la(Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd et laMont-(TiO<sub>2</sub>-Pd).

L'imprégnation de la Mont-TiO<sub>2</sub> au palladium (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd donne une légère baisse de la distance  $d_{001}$  (14,79Å) cela est probablement dû à l'écrasement de l'argile par migration des ions de palladium dans la charpente argileuse[109]. La (Figure 5.6) montre la fixation des particules de palladium sur les piliers de titane et sur les feuillets de l'argile.

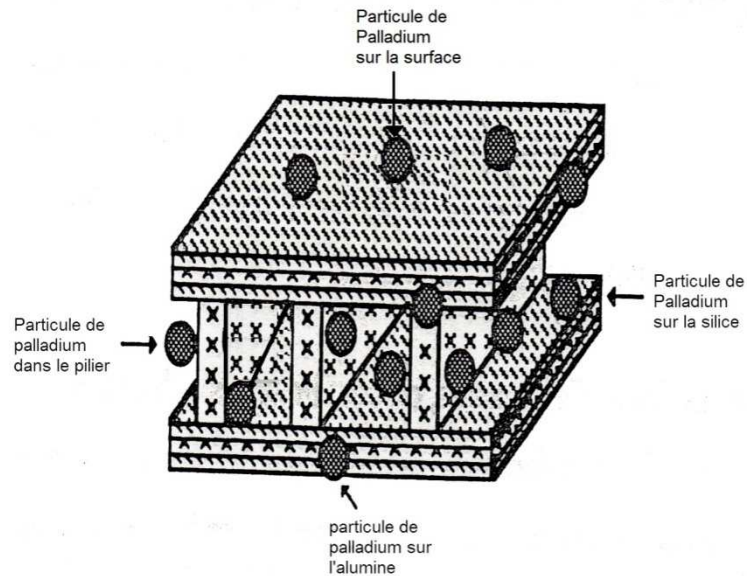


Figure 5.6 : Argile pontée au titane avec des particules de palladium : (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd.

Selon les travaux de pontage des polycations entre les feuillets argileux [110-112] le polycation intercalé se transforme en un oxyde métallique avec probablement des groupements en surface de type TiO<sub>2</sub>.

L'imprégnation de la Mont-TiO<sub>2</sub> au Palladium entraîne la fixation des ions Pd<sup>2+</sup> selon le mécanisme suivant :

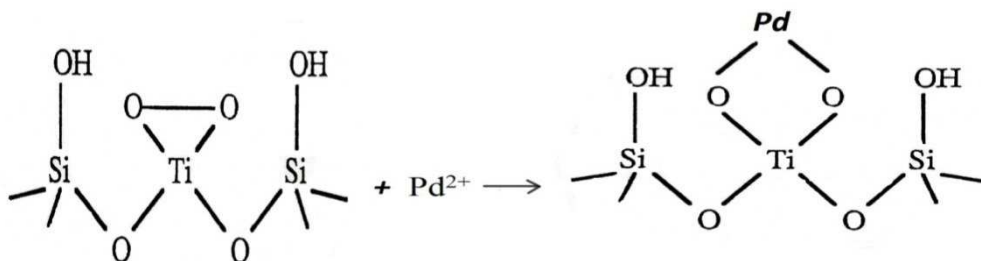


Figure 5.7: Mécanisme de fixation du Palladium sur la Mont-TiO<sub>2</sub>.

Dans la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd), La présence d'ions Pd<sup>2+</sup> modifie légèrement l'espacement basal (15Å), lorsque celui-ci est introduit avec la solution de pontage, Il semble que dans ce cas, le Palladium interagit fortement avec le polycation de Titane qui

va s'intercaler dans la charpente argileuse. Cet échantillon a perdu sa structure cristalline c'est-à-dire la structure en feuillet par calcination.

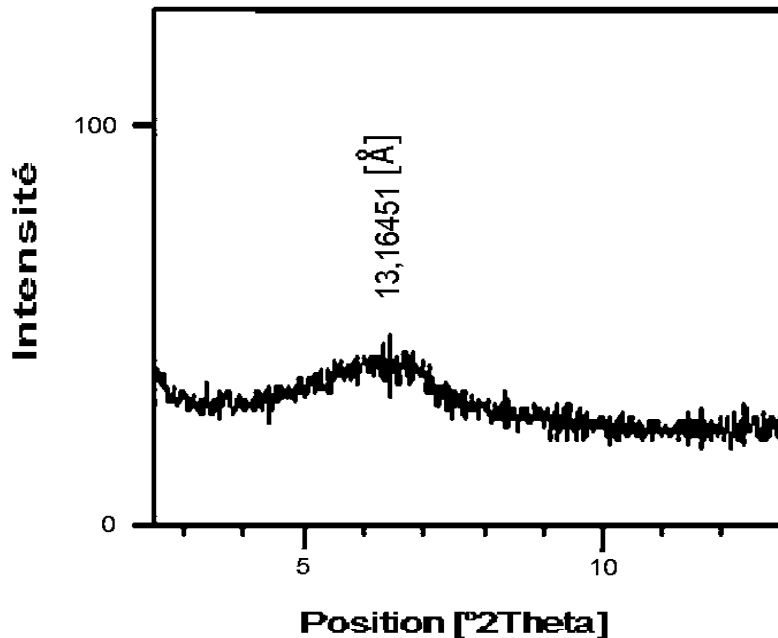


Figure 5.8 : Diffractogramme de la(Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM

L'ajout du bleu de méthylène à lamontmorillonite pontée au titane diminue la distance basale jusqu'à 13,16 Å°, cette diminution peut être attribuée à la taille des molécules du bleu de méthylène intercalé dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite pontée au TiO<sub>2</sub>.

### 5.1.3 Analyses thermiques(ATD/ATG)

Les figures ci-dessous reportent les thermogrammes de l'ATD/ATG enregistrées sur l'échelle de départ Mont-Na et sur les échantillons à base de la montmorillonite.



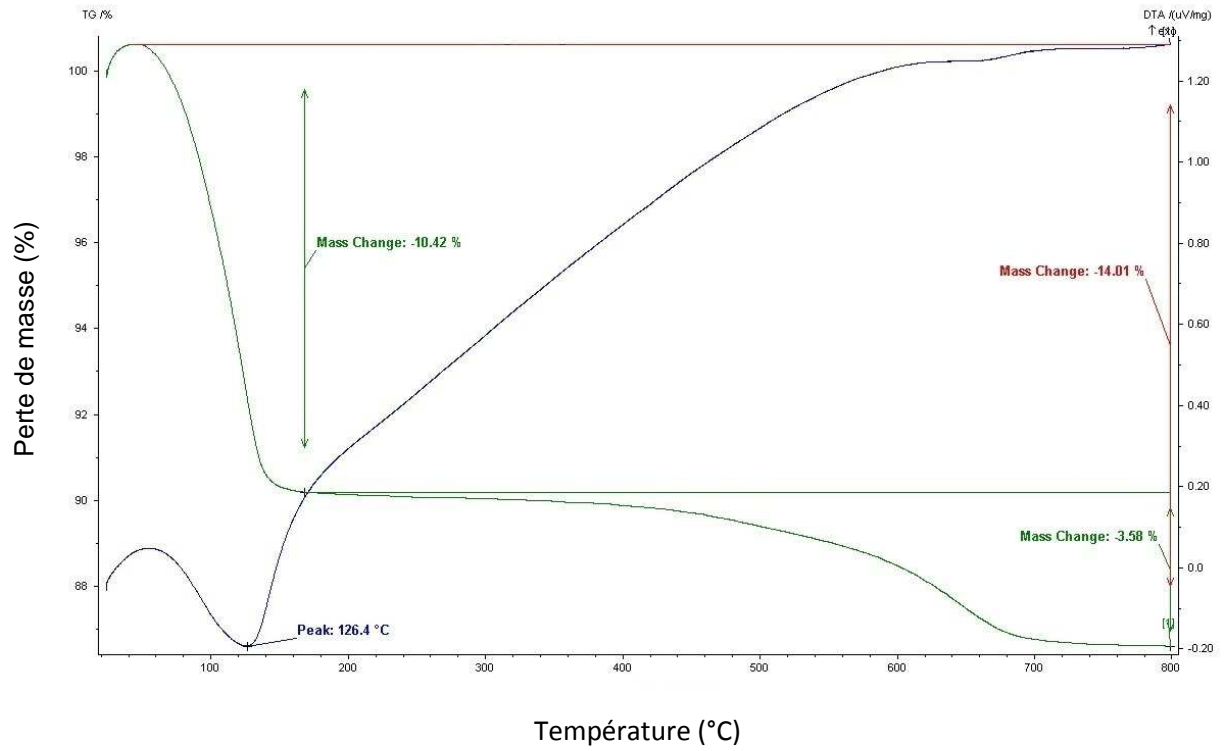


Figure 5.9 : Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la Mont-Na.

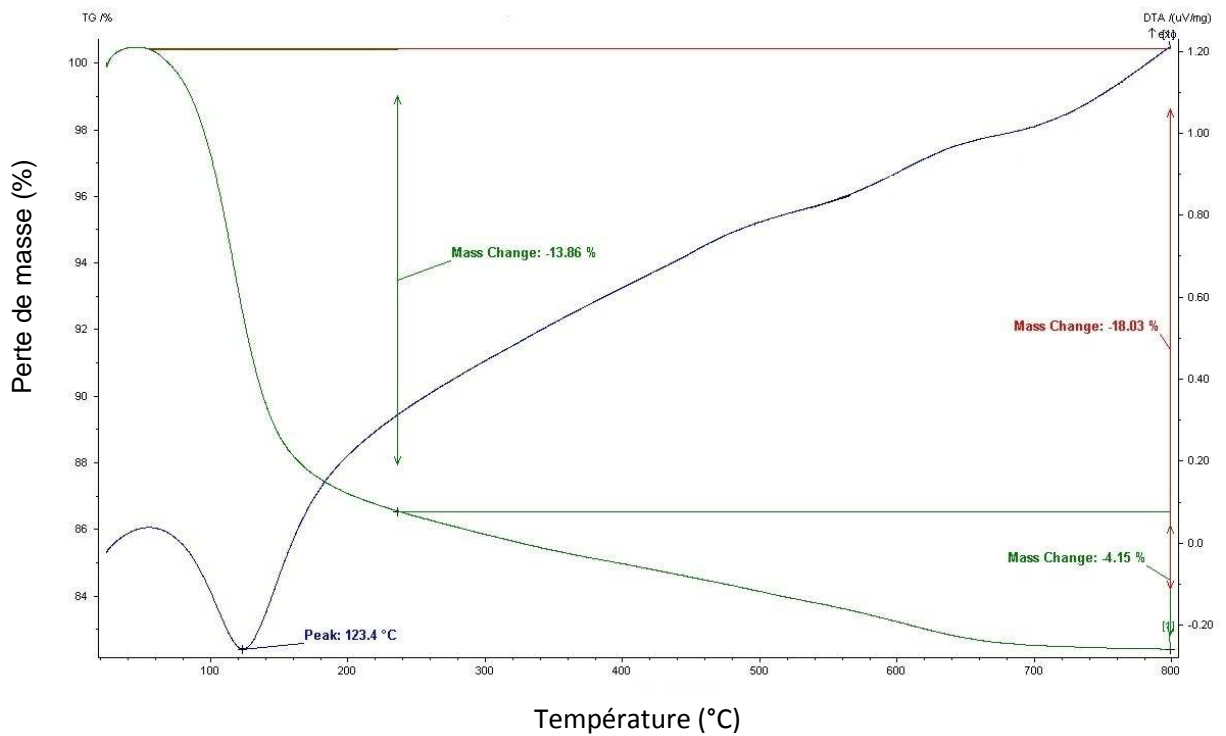


Figure 5.10 : Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la Mont-TiO<sub>2</sub>.

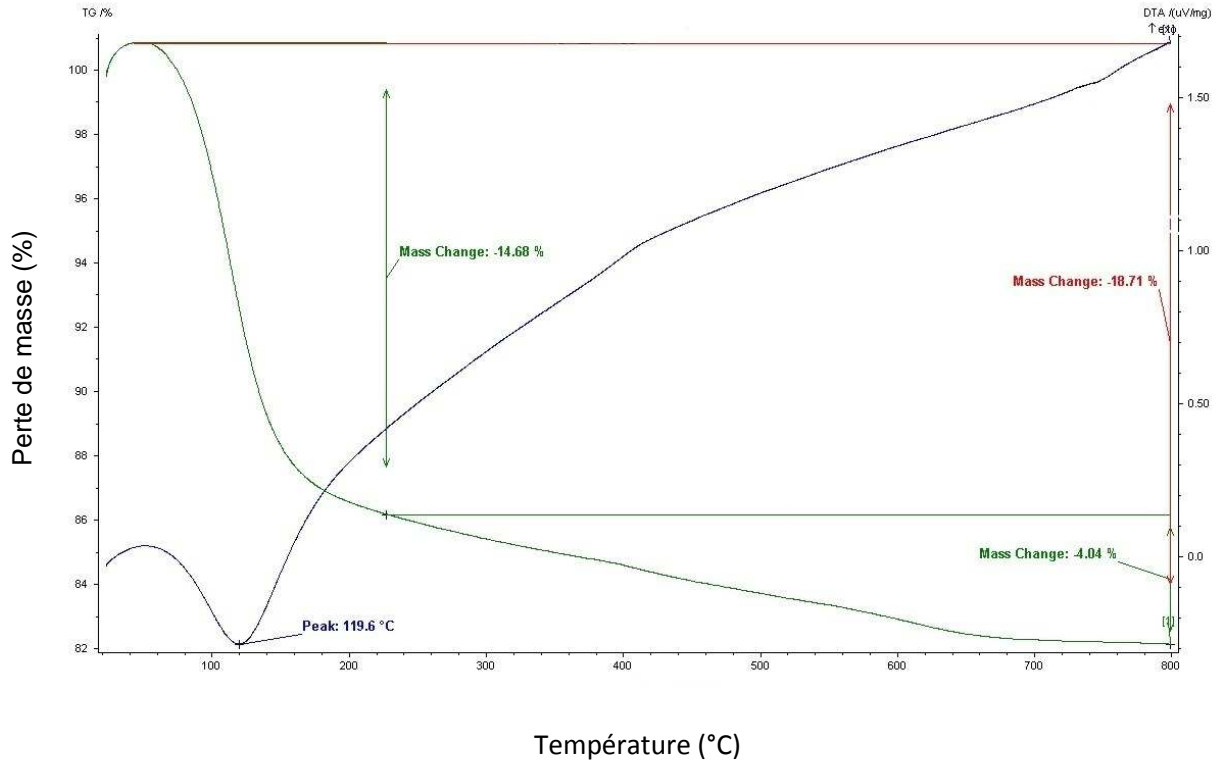


Figure 5.11 : Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd.

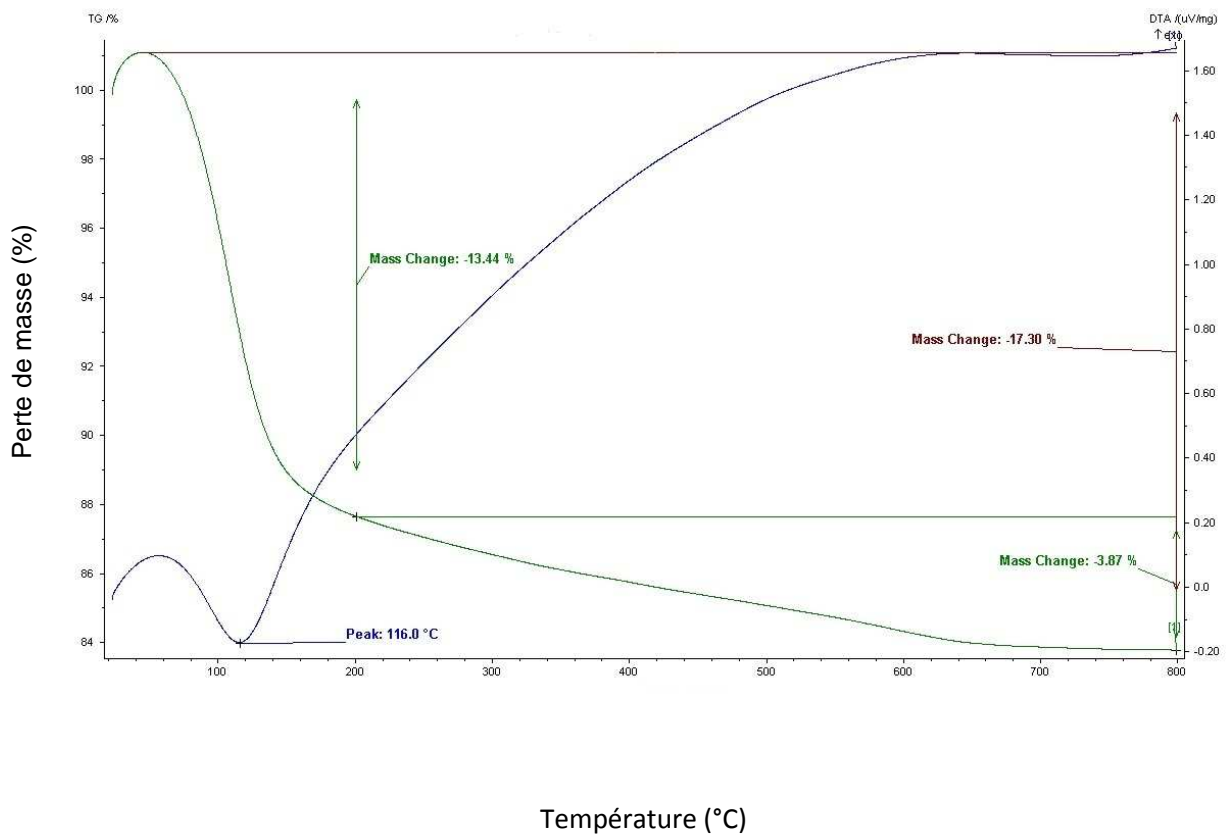


Figure 5.12 : Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la Mont-(TiO<sub>2</sub>)-Pd.

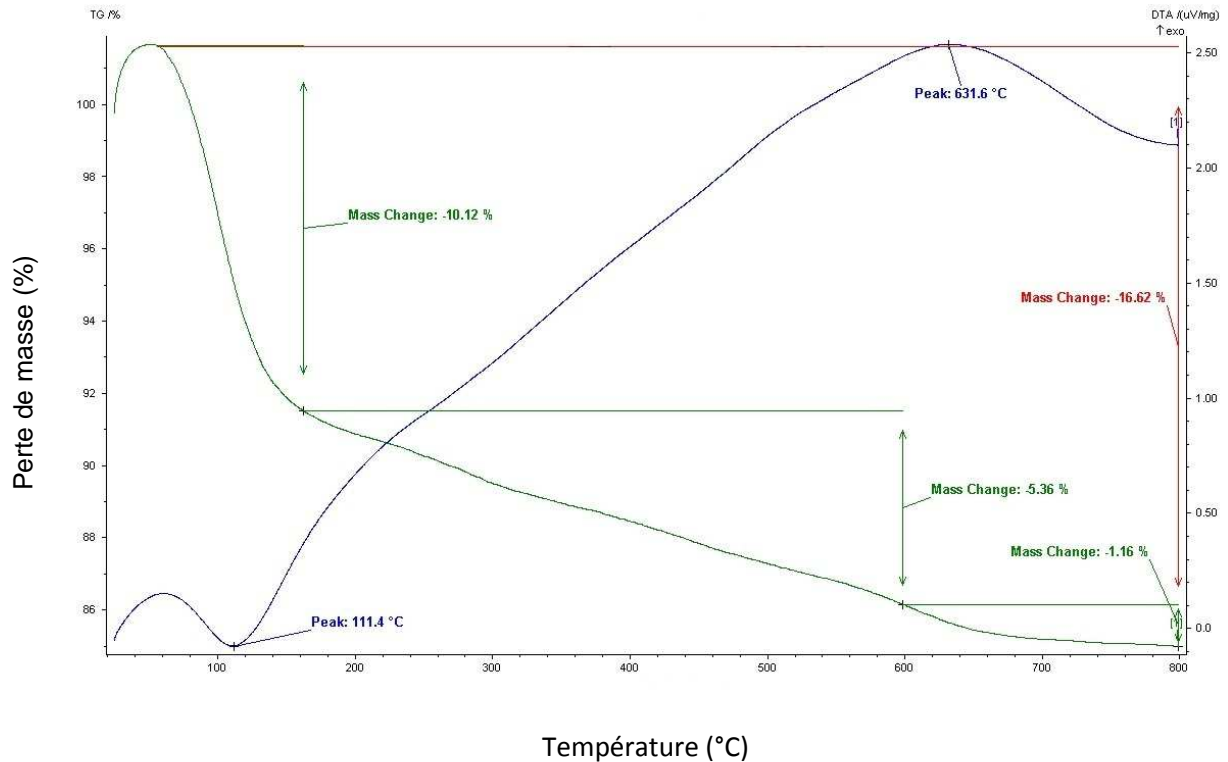


Figure 5.13 : Thermogrammes d'analyse thermique ATD/ATG de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM.

Le pic endothermique observé au environ de 126,4°C pour la Mont-Na, 123,4°C pour la Mont-TiO<sub>2</sub>, 113,6°C pour la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd, 116 °C pour la Mont-(TiO<sub>2</sub>-pd), et 111,4°C pour la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM, correspond à l'élimination des molécules d'eau (déshydratation) ce qui montre le caractère hydrophile de ces matériaux confirmé par les résultats de la DRX et la spectroscopie IR-TF, cet effet endothermique est accompagné d'une perte de masse d'environ 10,42%, 13,86%, 14,68%, 13,44%, 10,12% respectivement.

Les pics endothermiques d'intensités plus faibles qui s'étendent en général de 490°C à 700°C correspondent à la déshydroxylation à la fois, des piliers métalliques interfoliaires et des feuillettes de la montmorillonite [17].

Le seul pic exothermique situé à 631,6°C dans l'échantillon (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM est dû probablement à la diminution de la température de fusion de la matrice argileuse par fixation des molécules du bleu de méthylène sur les piliers et sur les feuillettes argileux.

En terme de perte de masse, elle est quasi identique (14%) pour les échantillons

Mont-TiO<sub>2</sub>, (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd, et Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd), aux températures 240°C, 230°C, 200°C respectivement. Les pertes de masse localisées à 170°C et 160°C sont également proches pour la Mont-Na et la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM (10%), elles correspondent en général au départ de l'eau libre, (déshydratation à partir de 100°C). La perte de masse progressive observée dans l'intervalle [200°C - 700°C] est liée à la déshydroxylation des feuillets de la montmorillonite et du polycation de titane [17].

#### 5.1.4. Microscopie électronique à balayage

La morphologie des photocatalyseurs préparés a été étudiée par microscopie électronique à balayage (MEB) comme le montre la (Figure 5.14).

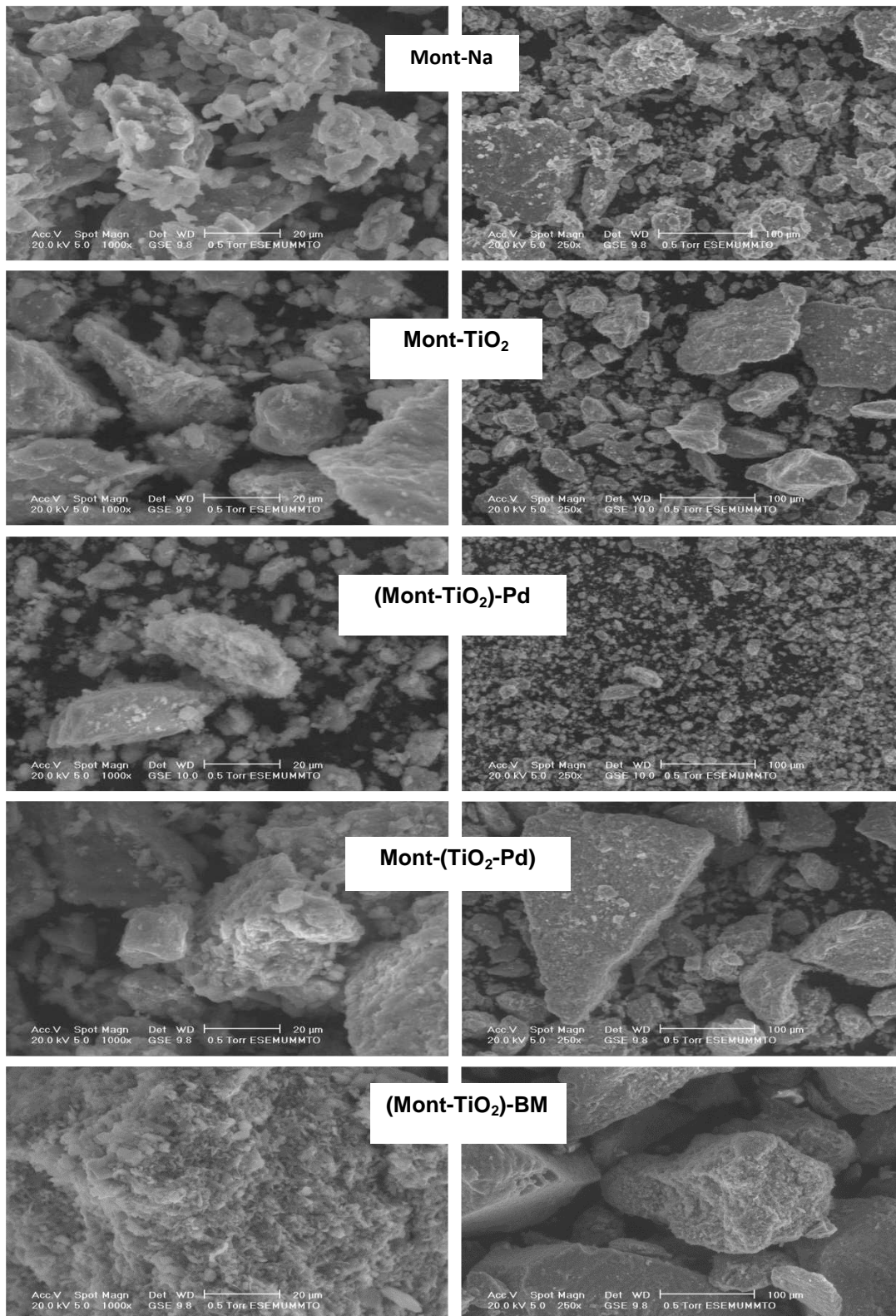


Figure 5.14 : Micrographies MEB des photocatalyseurs préparés.

Lamicroscopieélectronique à balayage a permis d'indiquer nettement les feuillets argileux de structure poreuse de la montmorillonite sodique.

Le cliché de la Mont-TiO<sub>2</sub> montre une porosité homogène de cette matrice avec formation de particules et d'agglomérats d'oxyde de titane sur le solide, un tel phénomène a été observé par H. Dell Castillo [16].

Sur le cliché MEB à faible agrandissement de la montmorillonite pontée imprégnée au palladium (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd apparaît une désagrégation des particules sous l'effet de l'ajout de Palladium par comparaison avec les images de la Mont-TiO<sub>2</sub>.

Le micrographe de la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd) montre une conservation de la taille des particules et une agrégation des particules en se référant toujours aux clichés MEB de la Mont-TiO<sub>2</sub>, ce phénomène est dû probablement à la formation de PdO sur les piliers (Figure 5.6).

L'introduction du palladium dans l'argile que ce soit par imprégnation ou par dopage a modifié d'une manière notable la morphologie et la taille des particules, ce résultat a été également obtenu par S. Barama [113, 114].

L'observation du micrographe MEB de la montmorillonite pontée et photosensibilisée au bleu de méthylène montre une homogénéité de particules volumineuses par introduction du BM et une porosité importante est indiquée par l'agrandissement du cliché.

## 5.2. Photodégradation du linuron

### 5.2.1. Test de photolyse

L'irradiation directe de la solution aqueuse de LIN conduit à un taux de disparition négligeable de ce polluant au bout des trois heures de réaction avec une faible vitesse de dégradation comme le montre la (Figure 5.15).

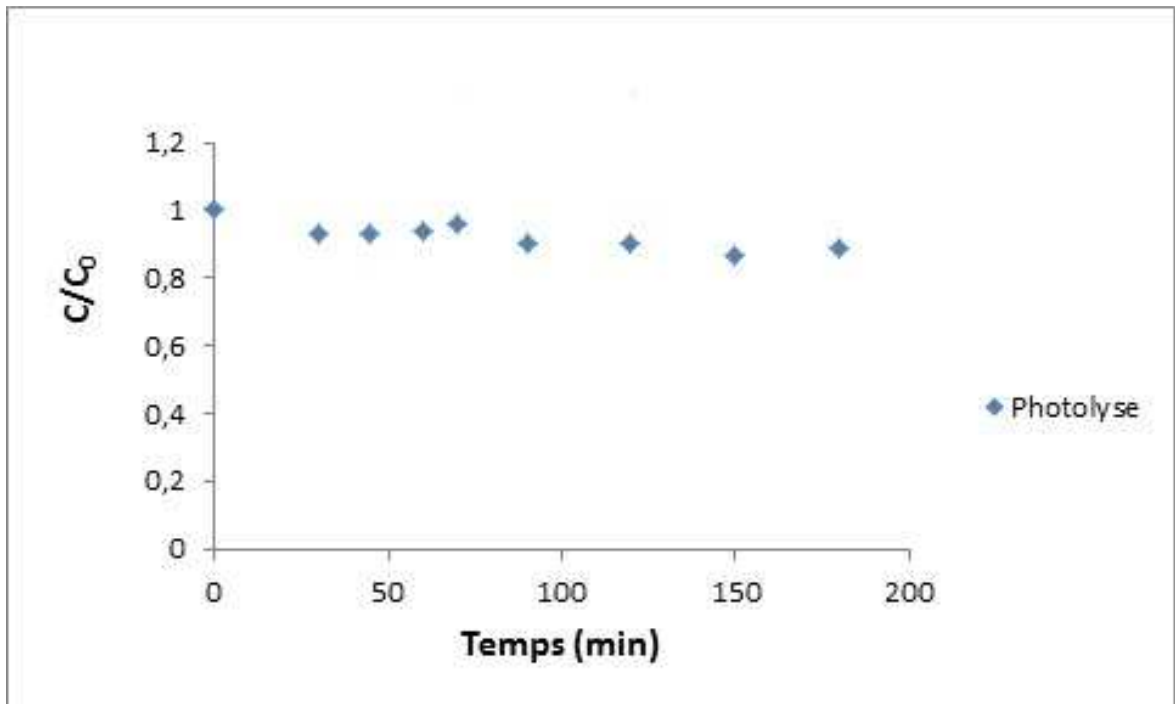


Figure 5.15 : photolyse du linuron.

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

### 5.2.2. Etude de l'activité photocatalytique des photocatalyseurs préparés

L'étude de l'activité photocatalytique des différents matériaux élaborés a été mise en évidence pour l'élimination en milieu aqueux de l'herbicide phénylurée (le linuron).

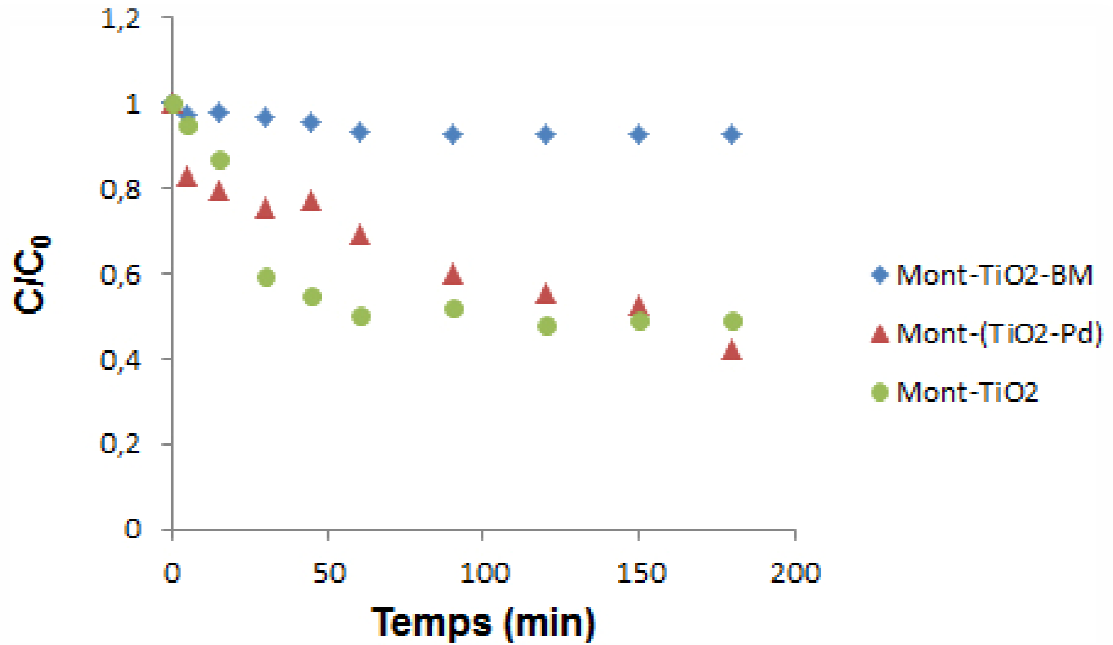


Figure 5.16 : Dégradation photocatalytique du linuron.

La (Figure 5.16)représente la superposition des courbes de variation de la proportion ( $C/C_0$ ) du linuron éliminée après l'irradiation sous UV en présence des photocatalyseurs Mont-TiO<sub>2</sub>, Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd), (Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM.

La comparaison entre les différentes courbes de Photodégradation du LIN montre qu'elles dépendent de la qualité duphotocatalyseur utilisé.

En effet, nous remarquons que le photocatalyseur ( Mont-TiO<sub>2</sub>)-BM manifeste le plus faible taux de dégradation, alors que l'utilisation de la matrice Mont-TiO<sub>2</sub>lefait croître, cephénomène peut être expliqué par le fait quela photosensibilisation par le bleu de méthylène n'a pas influencée la bande gap du semi-conducteur TiO<sub>2</sub> supporté sur l'argile, cela est dû à la faible concentration du colorant ( $10^{-3}M$ ), l'utilisation d'une concentration plus élevéeen bleu de méthylène améliore le taux de dégradation de cette herbicide [76] selon le principe illustré par la (Figure5.17).



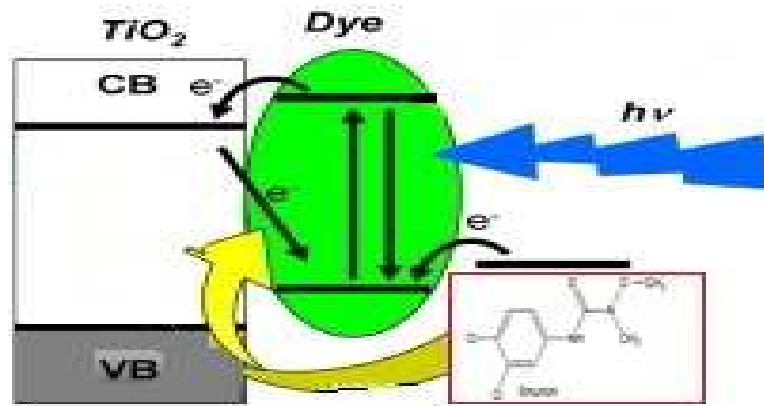
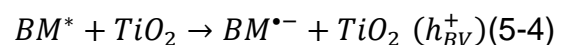
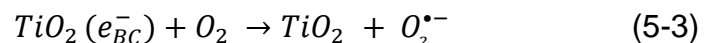
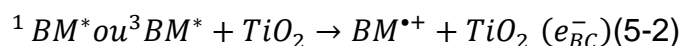


Figure 5.17 : Principe de la photosensibilisation par le bleu de méthylène.

La photosensibilisation du semi-conducteur permet d'augmenter la vitesse d'injection des électrons dans la bande de conduction et donc diminuer la recombinaison des couples ( $e^-/h^+$ ) par activation de la formation des groupements  $\cdot OH$ . L'excitation sous irradiation UV des molécules de bleu de méthylène fixées à la surface du photocatalyseur conduit à la formation d'un colorant sous deux formes d'état d'excitation : singulet ou/et triplet. Sous son état excité, la molécule du colorant injecte dans la majorité des cas un électron dans la BC de la particule de  $TiO_2$ . La molécule du colorant (BM) perd un électron et est convertie en radical cationique  $BM^{\bullet+}$ .

Les réactions suivantes expliquent le phénomène de photosensibilisation d'un semi-conducteur  $TiO_2$  par le bleu de méthylène [115]:



Toutefois, l'échantillon manifestant l'activité photocatalytique la plus élevée est lamontmorillonite pontée au polycation de titane dopée au palladium :Mont-( $TiO_2$ -Pd).

L'introduction d'un ion métallique (le palladium) dans l'argile pontée au  $TiO_2$  a provoqué une diminution de la vitesse de transfert de charges par piégeage des électrons de la bande de conduction par le palladium, la (Figure 5.18) permettant

ainsi la réduction des trous par les molécules d'eaux en formant des radicaux hydroxyles sans menace de recombinaison ( $e^-/h^+$ ),

Ces résultats sont en accord avec les travaux de Seery, M. K., et al. [116].

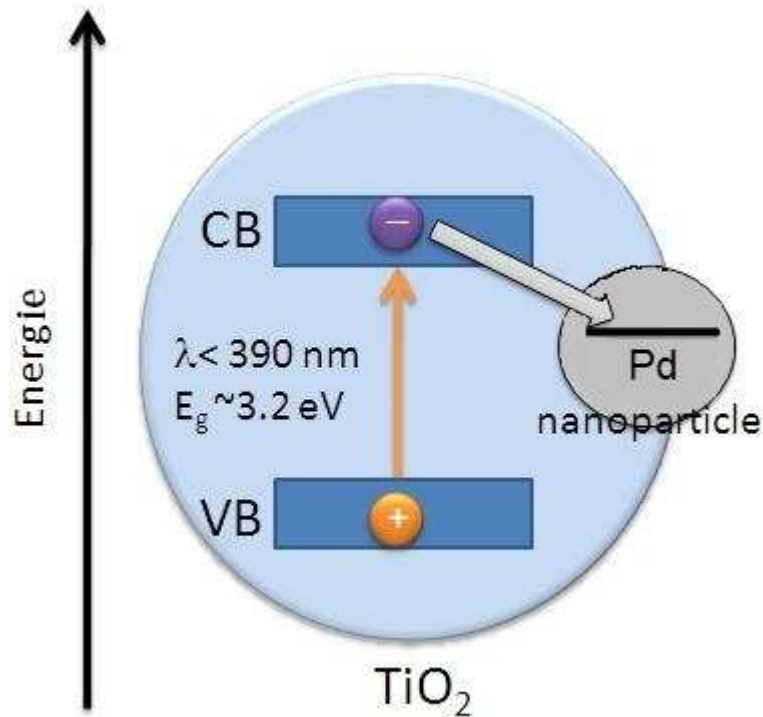


Figure 5.18 : piégeage des électrons photogénérés.

### 5.2.3 Comparaison des activités photocatalytiques des matrices Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd) et (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd

Le suivi de la photodégradation du LIN en présence des catalyseurs précités a été réalisé par CLHP.

La (Figure 5.19) compare l'efficacité photocatalytique du catalyseur synthétisé par imprégnation (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd avec celle du catalyseur obtenu par dopage Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd).

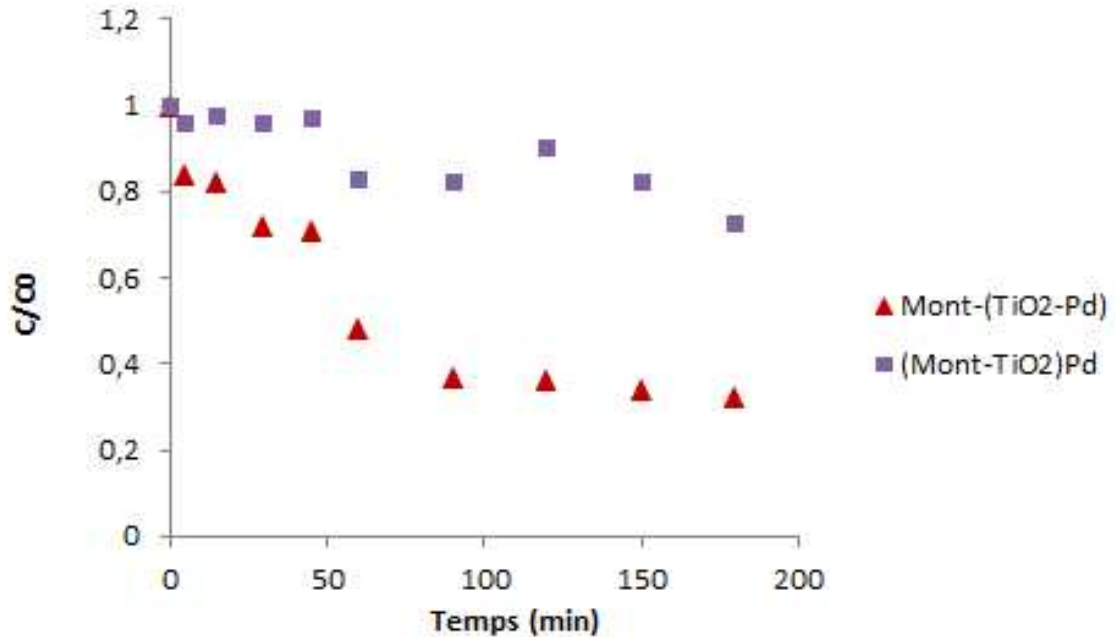


Figure 5.19 : Comparaison de la photoactivité de la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd) et de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd pour la dégradation du Linuron.

les résultats montrent une faible photoactivité de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd par comparaison avec la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd), ce fait peut être attribué à la faible quantité de palladium dispersé sur les piliers de TiO<sub>2</sub> intercalés dans l'espace interfoliaire, l'autre quantité s'est fixée sur les feuilletts et la surface argileuse par imprégnation [100]; bien au contraire, l'activité de la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd), est la plus importante cela est dû probablement au piégeage des électrons photogénérés par les particules de palladium incorporées dans le polycation de titane réduisant ainsi la vitesse de recombinaison des charges (e<sup>-</sup>/h<sup>+</sup>).

### 5.3. conclusion

Dans cette partie de travail nous avons élaboré différents catalyseurs à base d'une montmorillonite sodique, les catalyseurs préparés sont obtenus par :

1. Intercalation de la montmorillonite au polycation de titane.
2. imprégnation de la Mont-TiO<sub>2</sub> au palladium.
3. dopage du polycation de titane au palladium ensuite intercalation du précurseur obtenu entre les feuilletts argileux.
4. photosensibilisation de la montmorillonite pontée au TiO<sub>2</sub> par le bleu de méthylène.

Les catalyseurs ainsi préparés sont caractérisés par DRX, IRTF, MEB et ATG/ATD.

La diffraction des rayons X (DRX) et l'infra-rouge à transformée de Fourier (IR-TF) nous a permis de mettre en évidence l'intercalation du polycation de titane et du bleu de méthylène dans l'espace interfoliaire de la montmorillonite sodique, ces catalyseurs sont thermiquement stable résultat confirmé par l'ATD/ ATG. Les observations au MEB des photocatalyseurs obtenus illustre leurs structures morphologiques.

L'étude a montré aussi que l'application des matériaux préparés à la photodégradation d'un herbicide phénylurée (le linuron). Ces tests photocatalytiques ont révélé que l'efficacité de dégradation du linuron est dépendante de la qualité du photocatalyseur et la méthode de sa préparation.

A partir des résultats obtenus nous pouvons conclure que le dopage du polycation de titane par le palladium avant son introduction dans la montmorillonite (Mont-TiO<sub>2</sub>), conduit à un accroissement de la photoactivité, contrairement aux catalyseurs préparés par la méthode indirecte (imprégnation) (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd, une diminution de la photoactivité est observée.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce mémoire est l'élaboration de divers photocatalyseurs à base d'une montmorillonite algérienne par intercalation d'un polycation de titane entre les feuillets argileux qui par calcination sous micro-ondes se transforme en piliers d'oxyde métallique. L'introduction d'un métal de transition (le palladium) dans la structure argileuse soit par imprégnation de ce métal dans la montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$ , soit par dopage du polycation de titane avant son incorporation dans la montmorillonite ainsi que la photosensibilisation des piliers du dioxyde de titane par un colorant cationique (le bleu de méthylène) ont été mises en évidence pour la dégradation d'un herbicide de type phénylurée (le linuron) susceptible d'être présent dans les rejets agricoles et non agricoles.

Pour caractériser les matériaux de synthèse, de nombreuses méthodes physico-chimiques ont été utilisées, il est fait appel à l'analyse des échantillons par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier (IR-TF), l'analyse thermique (ATD/ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

- L'analyse par DRX de ces supports argileux a permis de mettre en évidence l'insertion des piliers de titane par augmentation de la distance  $d_{001}$ , passant de  $13\text{\AA}$  à  $16\text{\AA}$  de la Mont-Na à Mont- $\text{TiO}_2$ , résultat confirmé par l'IR-TF, l'incorporation du palladium dans l'argile entraîne une légère diminution de la distance basale ( $d_{001} = 15\text{\AA}$ ), ce rétrécissement serait due au processus de déshydroxylation des piliers de titane en piliers d'oxydes métalliques stables et à une migration des ions de Palladium dans la charpente argileuse.

Dans le cas de la Mont- $\text{TiO}_2$ -BM, on remarque une réduction de la distance  $d_{001}$  due à la formation d'agrégats de colorants sur les piliers de titane.

- La stabilité thermique des matériaux argileux est confirmée, grâce aux analyses thermiques ATG/ATD qui montrent une déshydroxylation prononcée des matériaux préparés.
- En comparant les clichés MEB des différents catalyseurs, on observe une nette différence de la structure morphologique entre l'argile de départ et les matrices obtenues par modification de cette argile.

L'activité photocatalytique des différents matériaux élaborés a été étudiée en utilisant le linuron comme polluant.

- Cette étude révèle que le catalyseur le plus performant est la montmorillonite pontée au  $\text{TiO}_2$  dopé au palladium Mont-( $\text{TiO}_2$ -Pd).
- Le taux de dégradation croît selon la méthode de leur élaboration comme suit:  
(Mont- $\text{TiO}_2$ )-BM < Mont- $\text{TiO}_2$  < (Mont- $\text{TiO}_2$ )-Pd < Mont-( $\text{TiO}_2$ -Pd).
- On peut conclure alors que le dopage au palladium a permis le rétrécissement de l'intervalle de bande du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  par piégeage des électrons photogénérés et donc diminution de la vitesse de recombinaison électron/trou permettant ainsi l'amélioration de l'activité photocatalytique.

## PERSPECTIVES

A la suite des travaux que nous avons effectués et aux vues des résultats obtenus des voies de développement nous semblons intéressantes à réaliser:

- ✓ Faire une étude des nouvelles propriétés physiques de  $\text{TiO}_2$  dopé par le palladium, par exemple une étude sur la texture des catalyseurs obtenus serait très bénéfique (surface spécifique, distribution et taille des pores et MET avant et après calcination et même après dispersion en solution). Une étude par XPS nous permettrait de connaître la composition de la surface et l'état d'oxydation du palladium selon la méthode de synthèse et la concentration en métal.
- ✓ faire une étude approfondie sur l'influence des différents paramètres sur cette activité notamment le traitement thermique, le polluant et la lampe utilisée. Il serait également important de réaliser un dopage (cationique et anionique) avec d'autres molécules potentiellement intéressantes.
- ✓ développer les dopages couplés à la photosensibilisation afin de pouvoir traiter les effluents sous lumière visible ce qui permettrait de développer les potentialités d'applications de la photocatalyse hétérogène dans le domaine industriel.

## REFERENCES

- 1 Wohlfahrt, J., "Développement d'un indicateur d'exposition des eaux de surface aux pertes de pesticides à l'échelle du bassin versant, thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, (2008).
- 2 Kesraoui-abdessalem, A., "Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofuran et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée", thèse de doctorat, universités Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).
- 3 Bouziani, M., "L'usage immodéré des pesticides : De graves conséquences sanitaires" *Epidémiologiste*, Faculté de Médecine d'Oran, juin 2007.
- 4 Allegre, C., Maiseub, M., Charbita, F., Moulina, P., "Coagulation–flocculation–decantation of dye house effluents: concentrated effluents". *J. Hazard. Mater.*, B116 (2004) 57-64.
- 5 Ormad. M.P., Miguel, N., Claver, A., Matesanz, J.M., Ovelleiro J.L., "Pesticides removal in the process of drinking water production. *Chemosphere*", 71 (2008) 97–106.
- 6 Ahling, B., Wiberger, K., "Incineration of Pesticides Containing Phosphorus", *J. Environ. Qual.*, 8 (1979) 12-13.
- 7 Vroumsia, T., Steiman R., Seigle-Murandi, F., Benoit-Guyod, J.L., Khadrani, A., "Biodegradation of three substituted phenylurea herbicides (chlortoluron, diuron, and isoproturon) by soil fungi. A comparative study". *Chemosphere*, 33 (1996) 2045-2056.
- 8 Houari, M., Saidi, M., Tabet, D., Pichat, P., and 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* 2 (7), (2005), 1136–1140.
- 9 Herrmann, J.-M. "Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants". *Catalysis Today* 53, (1999), 115–129.
- 10 Carp, O., Huisman, C. L., Reller, A. "Photoinduced reactivity of titanium dioxide. *Progress in Solid State Chemistry*" 32 (2004), 33–177.
- 11 Liu, J., Dong, M., Zuo, S., Yu, Y. "Solvothermal preparation of TiO<sub>2</sub> / montmorillonite and photocatalytic activity". *Applied Clay Science* 43(2,) (2009), 156–159.
- 12 Bessekhoud, Y., "Propriétés photocatalytiques de TiO<sub>2</sub> nanocristallins dopés par des cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> et K<sup>+</sup>) et des hétérojonctions à base de sulfures et d'oxydes métalliques / TiO<sub>2</sub>", thèse de doctorat, Chimie, Chimie-Physique, Université de Metz, France, (2003).

- 13 Besq, A., "Ecoulements laminaires de suspension de bentonite industrielles. Caractérisation rhéométrique – Ecoulements en conduites axisymétriques. Application aux activités du Génie Civil." Thèse de doctorat, Université de Poitiers (2000).
- 14 Eslinger E., Peaver D., "Clay minerals for petroleum geologist and engineers", SEPM (Society for Sedimentary Geology) Short Course No. 22,211. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA (1988).
- 15 Bergaya, F., Theng, B.K.G., Lagaly, G., "Development in clay science 1", Handbook of clay science, chapter 1, Elsevier (2006).
- 16 Del castillo paredes, H.L., "Synthèse et caractérisation d'argile pontées au titane" Thèse de doctorat, Université de Louvain-la-Neuve, Belgique (1994).
- 17 Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation" Thèse de doctorat de l'université de Limoges. France (2003).
- 18 Bouna, L., "Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par  $TiO_2$  en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux" Thèse de doctorat, université de Toulouse (2012).
- 19 Boeglin, J-C., "Traitements physico-chimiques de la pollution insoluble. Techniques de l'Ingénieur, traité Environnement, G1270, 1–20.
- 20 Benchabane, A., "Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles - polymères. Effets de l'ajout de polymères" Thèse de doctorat, Université de Louis Pasteur – Strasbourg I (2006).
- 21 Esnouf, C., "Caractérisation microstructural. Des matériaux analyse par les rayonnements X et électronique". PPUR, (2011).
- 22 Viallis-Terrise, H., "Interaction des silicates de calcium hydrates, principaux constituant du ciment, avec les chlorures d'alcalins, Analogie avec les Argiles" Thèse de doctorat de l'université de Bourgogne (2000).
- 23 Lukhamet Rossi "The colloidal and rheological properties of bentonite suspensions ADV Collin, 82 (1-3)(1999).pp 43-92.
- 24 McKenzie, R.C., "The classification of soil silicates and oxide, in soil components" vol. 2: Inorganic components, Giesekeing J.E., eds. Springer-Verlag, New York, Berlin, Heidelberg, 1 (1975).
- 25 Brindley, G.W., "Discussion and recommendation concerning the nomenclature of clay minerals and related phyllosilicates", Clay and Clay Minerals, (1996). 14-27
- 26 Gautier, M., "Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. Cas de molécules à courtes chaînes", Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (2008).
- 27 Yamanaka, S., Tatsoo, N., and Hattori, M., Materials Chem. and phys., 17(1987) 87.
- 28 Sterte, J., Clays and Clay Miner., 34 (1986) 658.



- 29 G. W. Brindley and R. E. Sempels, *Clay Miner.*, 12, (1977) 229.
- 30 D. E. W. Vaughan, R. J. Lussier, and J. S. Magee, U.S. Patent 4,176,090 (1979).
- 31 Matsuda .T., Fuse. T and Kikuchi.E., *Catal.J.*, 106 (1987) 38.
- 32 Odom. I. E., *Society of Min.Eng. of AIME Trans.*, 282 (1986) 1893.
- 33 Benier .A., Admaiai. L.F and Grange. P, *Applied. Catal*, 77 (1991) 89.
- 34 Del Castillo. H. L and Grange. P, *Applied.Catal.(A)*, 103 (1993) 2.
  
- 35 Clearfield. A and Vaughan. P, *Acta Crist. B.*, 34 (1975) 511.
- 36 Elli. J.D., *Chem. J. Soc. (Dalton)*, (1973) 537.
- 37 Clark .R. J. H., "Comprehensive Inorganic Chemistry"., (Eds. Bailar .J. C., Meleus. E., NyholmRonold. H. J., and Thoman-Dickenson .A. F), Pergamon press (1973) 355.
  
- 38 Foot C.S. "definition of type I and type II photosensitized oxydation. Photochemical". *PhotobiologyA:chemistry*, 54, 659,(1991).
- 39 Bomiol M., "Photosensibilisation d'oxydes semi-conducteurs par des dérivés organostaniques du péryléne-3-4-dicarboximide.Application à la conversionphotovoltaïque" Thèse de doctorat, Université Bordeaux 1 (2006).
- 40 Boucharef,M., "Réalisation et caractérisation Optoélectronique de cellules Solaires Hybrides à Colorants à base de ZnO" Thèse de doctorat, Université de MentouriConstantine (2011).
- 41 Metri,N.,"Elaboration de molécules p-conjuguées à base de triphénylamine pour la réalisation de dispositifs photovoltaïques hybrides sensibilises" Thèse de doctorat, Université de Cergy-Pontoise (2011).
- 42 Kruger, J., "Interface engineering in solid dye-sensitized solar cells" Lausanne, EPFL (2003).
- 43 O'Regan et Grätzel M., "Nature", 353,737 (1991).
- 44 Peng, PU., " Etude électrochimique et photoélectrochimique des modes de conduction dans les films de TiO<sub>2</sub>nanostructurés " Thèse de doctorat, Université de pierre et Marie Curie de paris et de l'université de Trento (2012).
- 45 Asahi. R., Morikawa. T., Ohwaki.T., Aoki. K., Taga. Y., *Science* 293(2001) 269
- 46 Lin.Z.S.Orlov. A., Lambert.R.M.,Payne.M.C., *Journal of Physical Chemistry B* 109 (2005) 20948.

- 47 Zhanpeisov.N.U.,Tsuji maru.K., Anpo.A., Research on Chemical Intermediates 30 (2004) 121.
- 48 Chen.X, Burda. C., Journal of the American Chemical Society 130 (2008) 5018.
- 49 Yang.K, Dai. Y., Huang. B., Journal of Physical Chemistry C 111 (2007)18985.
- 50 Shi. Q., Yang.D., Z. Jiang., Li. J., Journal of Molecular Catalysis B 43 (2006) 44.
- 51 Zaleska. A., Sobczak. J. W., Grabowska .E., "Hupka", Journal of Applied Catalysis B 78 (2008) 92
- 52 Park. H., Choi .W. Y., Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) 4086.
- 53 He.J. F., Liu.Q. H., Sun.Z. H., Yan.W. S., Zhang .G. B., Qi.Z. M., Xu. P. S., Wu.Z.Y.,Wei.S. Q., Journal of Physical Chemistry C 114 (2010) 6035
- 54 Bouras. P., Stathatos. E, Lianos.P, Applied Catalysis B 73 (2007) 51.
- 55 Nagaveni.K, Hegde.M.S. G. Madras, Journal of Physical Chemistry B 108(2004) 20204.
- 56 Karvinen. S., Hirva. P., Pakkanen .T. A., Journal of Molecular Structure 626 (2003) 271
- 57 Oturan, M. A. "Procédés d'oxydation avancée pour traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants". Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Pierre-Marie Badot, GrégorioCrini.(2007).
- 58 Zaviska, F., "traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduaires par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse Thèse doctorat, Université du Québec
- 59 Andreozzi, R., Caprio V., Insola A., Marotta R., "Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery", Catalysis Today, 52 (1999), 51-59.
- 60 Zaviska, F., Patrick Drogui, P., Mercier, G et Blais, J-F, "Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels :Application à la dégradation des polluants réfractaires" Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science,. 22(4), (2009), p. 535-564
- 61 Trabelsi, S., Brillas. E. Sires. I., Oturan. M.A., "Electro-Fenton Process and Related Electrochemical Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry", Chem. Rev. 109 (2009) 6570–6631.
- 62 Buxton G.V., Greenstock C.L., Helman W.P., Ross A.B. "Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>) in aqueous solution". J. phys. Chem. Ref. Data., 17:2 (1988) 513-759.

- 63 P.K-J. Robertson. "Semiconductor photocatalysis: an environmentally acceptable alternative production technique and effluent treatment process". J. Cleaner Prod 4 (N°3-4),(1996), 203 – 212
- 64 Aubry., "études des relations entre les propriétés physico chimiques et photocatalytique de revêtement structuré de dioxyde de titane structuré par pulvérisation cathodique magnétron en condition réactives ",thèse de doctorat institut nationalpolytechnique de Lorraine,(2007)
- 65 Ghazzal. M., `` Développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photocatalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO<sub>2</sub> `` Thèse de doctorat, universitéPaulVerlaine de Metz, (2008).
- 66 Wu, C., Yue, Y., Deng, X., Hua, W., and Gao, Z., "Investigation on the synergetic effect between anatase and rutile nanoparticles in gas-phase photocatalytic oxidations". CatalysisToday,. 93-95: (2004) p. 863-869.
- 67 Thévenet, F., "Elimination et mécanismes de dégradation de l'acétylène par couplage plasma froid / photocatalyse". Thèse de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon 1,(2006).
- 68 Laphotocatalyse une technique prometteuse en émergence, revue trimestrielle du réseau ECRIN N°60-mai 2005.
- 69 J. C. SimonB. DaubyS. Nonetgramme – Liège CEBEDEAU –"Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO<sub>2</sub> sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables" (colorants Revue Scientifique des ISILF n°22, (2008) ).
- 70 Hoffmann M.R., S.T. Martin, W. Choi & D. Bahnemann,. "Environmental applications of semiconductor photocatalysis". Chemical Reviews 1995: 69–96.
- 71 Peral.J.,Doménech.X., and Ollis.D.F"Heterogeneous photocatalysis for purification. Decontamination and deodorization of air".Chem.J. Technol. Biotechnol.70, (1997). 117-140.
- 72 Fillatre, Y., "Produits phytosanitaires : Développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem", thèse de doctorat pays de Loire (2011).
- 73 Pflieger, M., " Etude de la dégradation photochimique des pesticides adsorbés à la surface de particules atmosphériques "Thèse de doctorat de l'Université de Provence, (2009).
- 74 .Calvet.R., "les pesticides dans le sol conséquences agronomiques et environnementales", (2005).
- 75 El mrabet,K., "développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associés à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse de masse en tandem dans les matrices céréalières

après extraction en solvant chaud pressurisé” .Thèse de doctorat de l'Université de pierre et marie curie.

- 76 Gacemi, T., “ étude de la photosensibilisation de dioxyde de titane par colorant organique ” .Mémoire de Magister, Université Saad Dahleb, Blida (2012).
- 77 Scheyer, A.,“Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère .Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie «Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur de Strasbourg(2004).
- 78 Gennaro M.C, Marengo E, Gianotti V, Maurino V. “New strategies for the determination of phenylurea pesticides by gas chromatography with hot splitless inlet systems”.*J.Chromatogr A.*, 910 (2001) 79-86.
- 79 Berrada H, Font G, Molto J.C. “Indirect analysis of urea herbicides from environmental water using solid-phase microextraction”. *J. Chromatogr. A.*, 890 (2000) 303-312.
- 80 Martinez R.C, Gonzalo E.R, Laespada E.F, San Roman F.J.S. San Roman, J. “Chromatogr”. *A.*, 869 (2000) 471.
- 81 Bamba. D., “élimination du diuron des eaux par des techniques utilisant les ressources naturelles de la côte d'ivoire : photocatalyse solaire et charbon actif de coques de noix de coco” docteur des universités de Cocody Abidjan et de Metz (2007).
- 82 Torstenson L., Cederlund H., Borjesson E., et Stenston J., “ Environmental problems with the use of diuron on Swedish railways”. *Pesticide Outlook*, 3 (2003), 108-111.
- 83 Conseil canadien des ministres de l'environnement. Recommandations canadiennes pour la qualité des eaux: protection et utilisations de l'eau à des fins agricoles-linuron, 1999, Winnipeg, le conseil.
- 84 DG Sanco, 2002 (commission européenne direction générale santé et protection des consommateurs).
- 85 k.Hideyuki ,S.Kaneco, T. Suzukib, Y. Yobikoc, “Degradation of linuron in aqueous solution by the photo-Fenton reaction”. *Chemical Engineering Journal*, Japan, 108, (2005) page 269.
- 86 F.Javier Benitez , Francisco J. Real, Juan L. Acero, Carolin Garcia “Photochemical oxidation processes for the elimination of phenyl-urea herbicides in waters” *Journal of Hazardous Materials*, 138(2006), 278-287.
- 87 Zouaghi.R., “Dégradation photocatalytique du monolinuron et du linuron dans une suspension aqueuse de dioxyde de titane au contact de lumière solaire simulée”, *Journal of Water Science*, vol. 20, n°2, (2007), p. 163-172.
- 88 Farré.M.J., et al., “combined photo-Fenton and biological treatment for diuron and linuron removal from water containing humic acid” *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 167–174.

- 89 Y.F. Rao, W. Chu. "Linuron decomposition in aqueous semiconductor suspension under visible light irradiation with and without  $H_2O_2$ " *Chemical Engineering Journal* 158 (2010) 181–187.
- 90 Y.F. Rao, W. Chu. "Degradation of linuron by UV, ozonation, and UV/ $O_3$  processes—Effect of anions and reaction mechanism" *Journal of Hazardous Materials* 180 (2010) 514–523.
- 91 AbuGhalwa. N., "Electrochemical degradation of linuron in aqueous solution using Pb/PbO<sub>2</sub> and C/PbO<sub>2</sub> electrodes", *Arabian Journal of Chemistry* (2011).
- 92 J.Fenolla et al., Photocatalytic transformation of sixteen substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions: Intermediates and degradation pathways, *Journal of Hazardous Materials* 244– 245 (2013) 370–379.
- 93 J.Fenolla et al., "Photocatalytic degradation of substituted phenylurea herbicides in aqueous semiconductor suspensions exposed to solar energy", *Chemosphere* 91 (2013) 571–578.
- 94 Yamanaka.S., Nishihara, T., Hattori, M., *Matter. Chem. Phys.*, 17 (1987) 87.
- 95 Bouras, o., Khalafh., Berrezeg a. et Ghribi. d., synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactif", *J. Alg. Chem. Soc. (JSAC)*, 8, (1998), 57-66.
- 96 Kohno, Y., Kinoshita, R., Yoda, K., Shibata, M., Matsushima, R., Tomita, Y., Maeda, Y., Kobayashi, K., "stabilization of naturel anthocyanin by intercalation into montmorillonite". *Applied Clay Science* 42, (2009). 519-523.
- 97 Xuejin Ding., Taicheng An., Shanqing Zhang., Jiaxin Chen., Jianmei Yuan., Huijun Zhao., Hui Chen., Guoying Sheng., Jiamo Fu., "Preparation and characterisation of hydrophobic TiO<sub>2</sub> pillared clay :The effect of acid hydrolysis catalyst and doped Pt amount on photocatalytic activity" *J. colloid and interface science* 320 (2008) 500-507.
- 98 Eberhart J.-P., *Analyse structurale et chimique des matériaux*. Edition Bordas, Paris (1989), p 614.
- 99 Farmer V.C., *the Infrared spectra of Minerals*. Monograph 4, Mineralogical Society, London, editor (1974)
- 100 Jozja, N., "étude de matériaux argileux Albanais caractérisation" multi-échelle d'une bentonite magnésienne. Impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité" thèse de doctorat, Université d'Orléans (2003).
- 101 Guivarch, E., Oturon, N., Oturon, M.A., "Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent", *Eviron. Chem. Lett.*, 1, (2003). 165-168
- 102 Akyol, A., Yatmaz H. C., Bayramoglu M., "photocatalytic decolorization of ramazolred in aqueous ZnO suspensions". *J. applied catalysis b : environmental*, v. 54, (2004). 19-24

- 103 Farmer, V.C., Data handbook for clay materials and other non- metallic minerals, VanOlphen and J.J fripiat (Eds) PerganonPress(1979)285.
- 104 Mohalebi,F., ``contribution à l'étude de la bentonite de Mostaganem et échange de cations Cu et Zn" mémoire de magister., ENPA Alger,(1983).
- 105 Boccuti,M.R.,Rao,K.M.,Zecchina,A.,Leofanti,G.,andPetrini,G.,Stud.Surf, Sci.Catal., 37 (1987) 413.
- 106 Bouras. O., "synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de bentonite." thèse de magister, Blida, (1992.).
- 107 A. Gil, A. Massinon, P. Grange, MicroporousMaterials, 4 (1995) 369-378.
- 108 K. Sapag, R.L.Girón, S.Mendioroz, Granular.Matter.3(2001), 131-135 ©Springer-Verlag
- 109 Hadj Bachir, D., "Préparation et caractérisation de catalyseurs au Palladium supporté sur montmorillonite pontée à l'Al<sub>13</sub>.application à l'oxydation des oléfines terminales" Thèse de magister, Blida, (2001).
- 110 Bergaoui, L., Lambert,JF.,Suquet,H.,Che,M.,J.Chim.Phy92,(1995).1486.1505.
- 111 Delmon,B.,Grange,P.,Jacobs,P.A and Poncelet,J.,(Edition), preparation of catalysts
- 112 Figueras, F., CatalRev, Sci.Eng.30(30), (1988) 457-499.
- 113 Barama.S. " Développement et synthèse de deux séries de catalyseurs à base de bentonite et d'oxydes mixtes. Application à la déshydrogénation oxydante du méthane" thèse de doctorat, USTHB(2011).
- 114 Lei.G.Mingxia.X.,Influences of the Pd doping on the visible light photocatalytic activities of IVO<sub>4</sub>-TiO<sub>2</sub> thin films. Materials Science and Engineering B 131, (2006)222-229.
- 115 Konstantinou I., Albanis T. A., Appl. Catal. B: Environ. 49 (2004), 1.
- 116 Seery, M. K., George, R., Floris, P. and Pillai, S. C., Silver doped titanium dioxide nanomaterials for enhanced visible light photocatalysis, J. Photochem. Photobiol A: Chemistry,189(2-3), (2007) 258 – 263.

## ANNEXE 1

### Propriétés physico-chimiques du Titane

<b>Numéro atomique</b>	22
<b>Masse atomique</b>	47,90 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	1,5
<b>Masse volumique</b>	4,51 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de Fusion</b>	1660 °C
<b>Température d'ébullition</b>	3287 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,147 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,09 nm (+2) ; 0,068 nm (+4)
<b>Isotope</b>	5
<b>Configuration électronique</b>	[Ar] 3d <sup>2</sup> 4s <sup>2</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	658 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de deuxième ionisation</b>	1323 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de troisième ionisation</b>	2710 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Energie de quatrième ionisation</b>	4165 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard(Ti<sup>2+</sup>/Ti)</b>	- 1,75 V
<b>Potentiel standard (Ti<sup>3+</sup>/Ti)</b>	-0,37 V
<b>Potentiel standard(Ti<sup>4+</sup>/Ti)</b>	-0,68 V
<b>Découverte :</b>	Par Gregor en 1791. Nommé par Klaproth en 1795



## ANNEXE 2

### Propriétés physicochimiques du Palladium

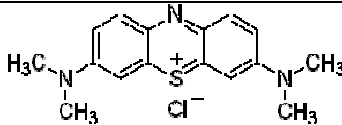
<b>Numéro atomique</b>	46
<b>Masse atomique</b>	106,42 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Electronégativité de Pauling</b>	2,2
<b>Masse volumique</b>	11,9 g.cm <sup>-3</sup> à 20°C
<b>Température de Fusion</b>	1560 °C
<b>Rayon atomique (Van der Waals)</b>	0,137 nm
<b>Rayon ionique</b>	0,065 nm (+2)
<b>Isotopes</b>	
<b>Configuration électronique</b>	[Kr] 4d <sup>10</sup> 5s <sup>0</sup>
<b>Energie de première ionisation</b>	703 kJ.mol <sup>-1</sup>
<b>Potentiel standard(Pd<sup>2+</sup>/Pd)</b>	+ 0,85 V





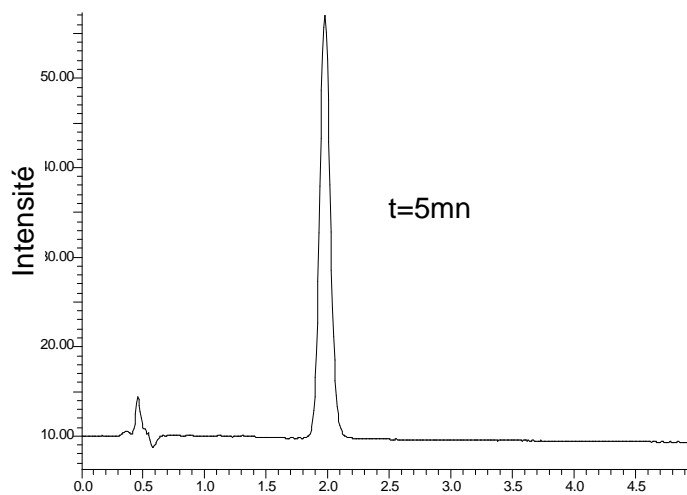
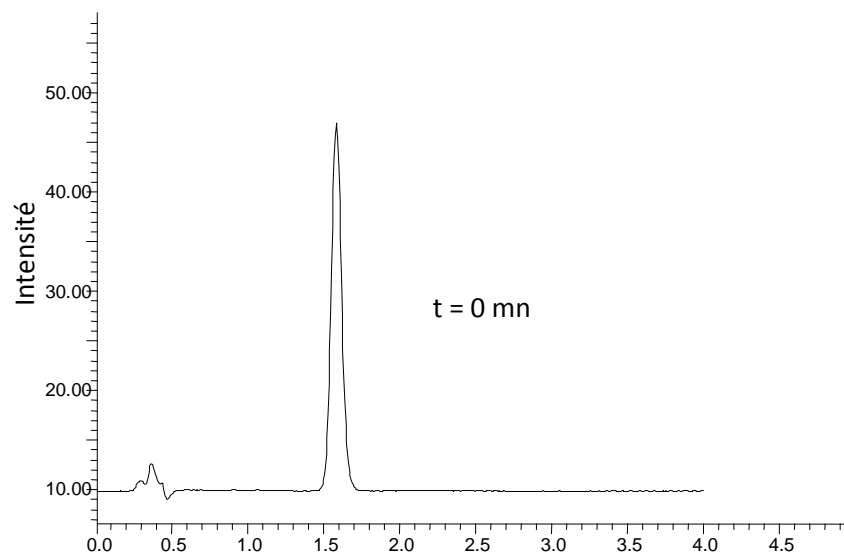
## ANNEXE 3

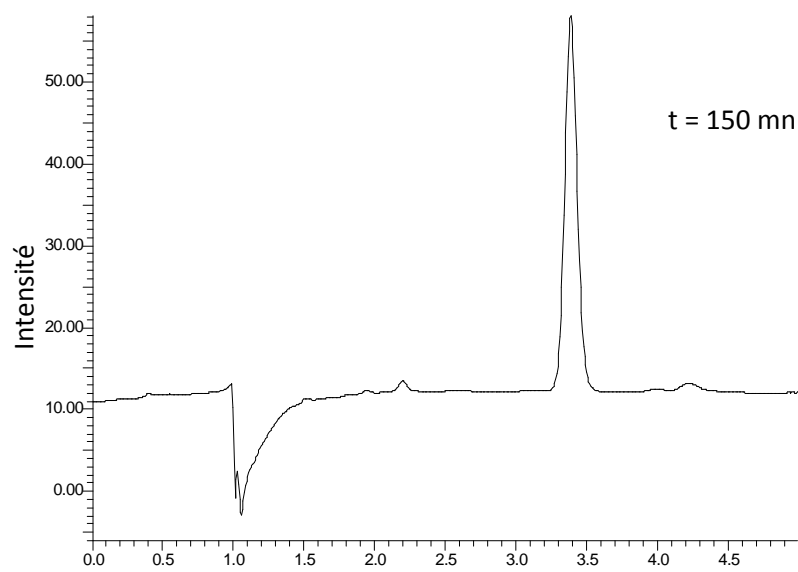
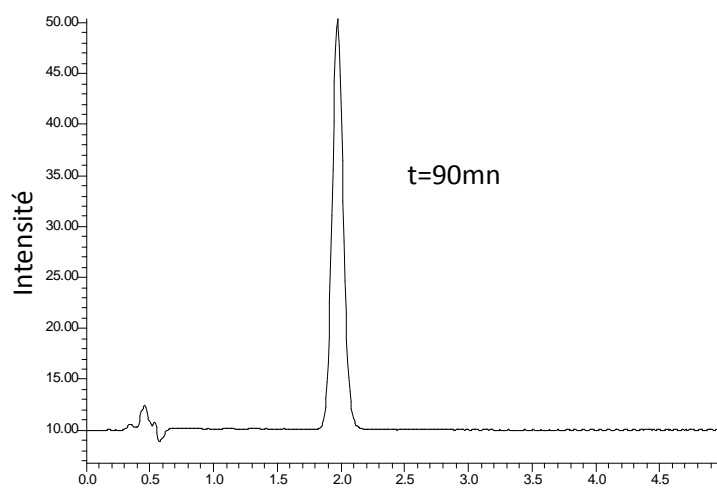
## Propriétés physico-chimiques du BLEU DE METHYLENE

caractéristiques	Bleu de méthylène
Synonyme	C.I.52015 C.I. Basic Blue 9
Structure moléculaire	
pK <sub>a</sub>	5,8
Température fusion	180 °C
Masse molaire	319,86 g. mol <sup>-1</sup>
Solubilité	50 g.l <sup>-1</sup> eau à 20 °C 10 g.l <sup>-1</sup> éthanol à 20 °C
λ <sub>max</sub> (nm)	664

## ANNEXE 4

### Chromatogrammes des solutions de LIN en présence de la (Mont-TiO<sub>2</sub>)-Pd





## ANNEXE 5

### Chromatogrammes des solutions de LIN en présence de la Mont-(TiO<sub>2</sub>-Pd)

