

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**  
Département de Chimie Industrielle

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

Spécialité : Génie des procédés

**ETUDE DE L'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE DU  
TOLUENE SUR DES ARGILES PONTEES PAR LE TiO<sub>2</sub>**

Par

**OUIDRI Siham**

Devant le jury composé de :

S.MOULAY	Professeur, U. de Blida	Président
Y.BAL	Maître de conférence, U. de Medea	Examineur
O.MOHAMMEDI	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
D.TABET	Chargé de cours, U. de Blida	Examineur
H.KHALAF	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Octobre 2005

## RESUME

Dans notre travail, on a préparé des photocatalyseurs à base d'une bentonite issue de l'ouest algérien (région de Maghnia) comme précurseur.

La bentonite a été intercalée par le titane par la méthode de sol-gel; en utilisant des polycations à base de Ti ( $\text{OC}_3\text{H}_7$ )<sub>4</sub>. L'intercalation a permis d'augmenter la distance basale de la montmorillonite jusqu'à 2.2 nm.

L'activité photocatalytique des catalyseurs préparés a été étudiée par une réaction d'oxydation du toluène en présence des radiations d'ultraviolet et comparée à celle du  $\text{TiO}_2$  commercial. La caractérisation des produits de réactions a été faite par HPLC. La sélectivité et le rendement en benzaldéhyde en fonction de différents paramètres influençant la réaction ont été étudiés.

## ملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير محفز عن طريق بنتونيت مستخرجة من مناجم مغنية (الغرب الجزائري). تم تعميم البنتونيت بالتيتان بطريقة الصول-جال, ومن أجل ذلك استعملنا بروبوكسيد التيتان, المونتموريونيت المععدة أدت إلى توسيع المسافة الأساسية إلى 2.2 نانومتر. درست فعالية المواد المحصل عليها كمحفز ضوئي من أجل الأكسدة الضوئية للتوليان باستخدام الأشعة فوق البنفسجية و قورنت فعاليتها مع الفعالية الضوئية لأكسيد التيتان النقي ذوالعلاقة التجارية. تم تمييز المواد المحصل عليها من تفاعلات الأكسدة عن طريق HPLC مع دراسة الانتقائية والمردودية فيما يخص البنزaldehid تبعا لعوامل متعددة مؤثرة على التفاعل.

## ABSTRACT

In this work, we have prepared photocatalysts based on a bentonite issued from western Algeria (Maghnia) as precursor.

The bentonite was intercalated by titanium by the sol-gel method using polycationic solution prepared from  $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ . The intercalated ion allowed an increasing of the basal spacing of montmorillonite up to 2.2 nm.

The photocatalytic activity of these prepared catalysts was applied to the oxidation reaction of toluene using ultraviolet radiations and the results were compared with those with commercial  $\text{TiO}_2$ .

The reaction products were characterized by HPLC. The selectivity and the yield of benzaldehyde as functions of different parameters influencing the reaction have been studied.

## REMERCIEMENTS

Je remercie Dieu d'avoir guidé mes pas pour bien mener ce travail.

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique de département de chimie industrielle de l'université de Blida.

Mes remerciements vont tout d'abords à monsieur H.KHALAF, professeur à l'université de Blida pour l'honneur qu'il m'a fait d'avoir accepté de m'encadrer en vue de l'obtention du diplôme de magister, pour ses conseils, son soutien moral et ses encouragements.

Je tiens à remercier:

- Monsieur S.Moulay, professeur à l'université de Blida.
- Monsieur Y.Bal, maître de conférence à l'université de Medea.
- Madame O.Mohammedi, maître de conférence à l'université de Blida.
- Monsieur D.Tabet, chargé de cours à l'université de Blida.

qui m'ont honorée d'avoir accepté de juger ce travail.

Mes remerciements à tous les techniciens de département de chimie industrielle de l'université de Blida pour leur gentillesse et les immenses services qu'ils m'ont rendus, je mentionnerai particulièrement: Belkacem, Zoubir, Rachid et Mourad.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à tous mes amis (es) pour l'ambiance de travail.

Enfin, je dédie ce travail à toute ma famille qui m'a soutenue et encouragée ainsi qu'à tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin pour la réalisation de ce travail.

## TABLE DES MATIERES

RESUME.....	
REMERCIEMENTS.....	
TABLE DES MATIERES.....	
LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX.....	
INTRODUCTION.....	10
1. OXYDATION DU TOLUENE.....	13
1.1. Introduction.....	13
1.2. Toluène.....	13
1.3. Techniques d'oxydation avancée.....	15
1.4. Classification des réactions d'oxydation catalysées.....	16
1.5. Procédé pétrochimique pour la synthèse du phénol par oxydation du toluène.....	16
1.6. Oxydation photocatalytique du toluène.....	19
1.7. Oxygénâtes du toluène.....	22
2. PHOTOCATALYSE .....	27
2.1. Introduction .....	27
2.2. Définition de la photocatalyse.....	27
2.3. Principe de la photocatalyse.....	30
2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène.....	31
2.5. Réacteurs photochimiques.....	34
2.6. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	34
2.7. Types de photocatalyse.....	35
2.8. Semi-conducteurs.....	36
2.9. Oxyde de titane.....	36
3. ARGILES PONTEES.....	41
3.1. Généralités.....	41
3.2. Bentonite.....	41
3.3. Argile pontée.....	44
4. METHODES EXPERIMENTALES.....	49
4.1. Introduction.....	49
4.2. Matériels et méthodes de caractérisation.....	49
4.3. Préparation des photocatalyseurs à base de la bentonite.....	54
4.4. Conduite des essais de l'oxydation photocatalytique sélective du toluène.....	56
4.5. Modélisation de la réaction d'oxydation photocatalytique sélective du toluène.....	60

5. RESULTATS ET DISCUSSION.....	61
5.1. Caractérisation des catalyseurs.....	61
5.2. Essais de l'oxydation photocatalytique sélective du toluène.....	69
5.3. Modélisation de la réaction d'oxydation photocatalytique Sélective du toluène.....	88
CONCLUSION.....	90
APPENDICE.....	
A. Liste des symboles et des abréviations.....	92
B. Chromatogrammes de HPLC.....	94
C. Résultats de l'application du modèle de (L-H) pour montm-Ti..... Calcinée aux micro-ondes et au four.....	109
REFERENCES.....	110

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1.	Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène	36
Figure 2.2.	La forme cristalline de rutile	38
Figure 2.3.	La forme cristalline de l'anatase	38
Figure 2.4.	La forme cristalline du brookite	38
Figure 2.5.	Schéma du mécanisme d'oxydation photocatalytique	40
Figure 3.1.	Schéma de la structure de la montmorillonite	43
Figure 3.2.	Structure de la montmorillonite selon GRIM	43
Figure 4.1.	Schéma du photoréacteur	57
Figure 5.1.	Diffractogramme de RX de la bentonite brute et la bentonite homoionique sodique	62
Figure 5.2.	Diffractogramme de RX de la montmorillonite pontée préparée à base de $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$	64
Figure 5.3.	Modèle schématique du processus d'intercalation des feuillets et formation des argiles à piliers	65
Figure 5.4.	Spectres IR des bentonites purifiées et pontée à base de $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$	67
Figure 5.5.	Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps en absence du photocatalyseur	70
Figure 5.6.	Concentration de benzaldéhyde en fonction du temps en absence de la lumière	71
Figure 5.7.	Concentration du benzaldéhyde et du <i>p</i> -crésol en fonction du temps	73
Figure 5.8.	Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations du toluène	77
Figure 5.9.	Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations du toluène (montm-Ti calcinée au four)	81
Figure 5.10.	Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour deux concentrations différentes de montm-Ti	83
Figure 5.11.	Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différents échantillons	86
Figure 5.12.	Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour $\text{TiO}_2$ Degussa P25	87

Figure 5.13.	Droite de (L-H) dans les conditions opératoires de l'oxydation du toluène	89
Tableau 5.1.	Résultats d'analyse par la diffraction des RX de la bentonite brute	61
Tableau 5.2.	Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux des différents échantillons	68
Tableau 5.3.	Valeurs d'acidité totale des différents échantillons	68
Tableau 5.4.	Résultats de la photolyse du toluène (500 ppm)	70
Tableau 5.5.	Résultats de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde en absence du photocatalyseur	70
Tableau 5.6.	Résultats de catalyse de toluène (500 ppm)	71
Tableau 5.7.	Résultats de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde en absence de la lumière	72
Tableau 5.8.	Résultats de la photo-oxydation du toluène (20 ppm) en présence de montm-Ti calcinée aux micro-ondes	72
Tableau 5.9.	Résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde et <i>p</i> -crésol	74
Tableau 5.10.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène (50 ppm)	75
Tableau 5.11.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène (100 ppm)	75
Tableau 5.12.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène (200 ppm)	76
Tableau 5.13.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène (300 ppm)	76
Tableau 5.14.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène (400 ppm)	76
Tableau 5.15.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène (500 ppm)	77
Tableau 5.16.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 20 ppm (montm-Ti calcinée au four)	78
Tableau 5.17.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 50 ppm (montm-Ti calcinée au four)	79
Tableau 5.18.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 100 ppm (montm-Ti calcinée au four)	79
Tableau 5.19.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 200 ppm (montm-Ti calcinée au four)	79
Tableau 5.20.	Résultats de l'oxydation photo-oxydation du toluène à 300 ppm (montm-Ti calcinée au four)	80
Tableau 5.21.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 400 ppm (montm-Ti calcinée au four)	80
Tableau 5.22.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 500 ppm (montm-TiO <sub>2</sub> calcinée au four)	80



Tableau 5.23.	Résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde pour différentes concentrations de toluène (montm-Ti calcinée au four)	81
Tableau 5.24.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 500 ppm (20 mg de montm-Ti calcinée au micro-ondes)	82
Tableau 5.25.	Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 500 ppm (100 mg de montm-Ti calcinée au micro-ondes)	82
Tableau 5.26.	Résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde pour deux concentrations différentes de montm-Ti	83
Tableau 5.27.	Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (50%) toluène et (50 %) acétonitrile	84
Tableau 5.28.	Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (50%) toluène et (50 %) acétonitrile / H <sub>2</sub> O (50 / 50)	85
Tableau 5.29.	Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (25%) toluène Et (75 %) acétonitrile / H <sub>2</sub> O (75 / 75)	85
Tableau 5.30.	Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (25%) toluène Et (75 %) acétonitrile / H <sub>2</sub> O (50 / 50)	85
Tableau 5.31.	Résultats des sélectivités (S) et des rendements (R) en benzaldéhyde pour différents échantillons	86
Tableau 5.32.	Résultats de l'oxydation photocatalytique de toluène (500 ppm) en Présence de TiO <sub>2</sub> Degussa P25	87
Tableau 5.33.	Résultats de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde en présence de TiO <sub>2</sub> Degussa P25 (toluène 500 ppm)	88
Tableau 5.34.	Valeurs des constantes obtenues par la linéarisation du modèle (L-H) pour les deux modes de catalyseurs	89

## INTRODUCTION

Le pétrole a acquis une place enviable parmi les principales sources de produits aromatiques aux dépens du charbon. Actuellement il dépasse toutes les autres matières premières utilisées dans la production du benzène et il se place depuis 1955 en excellente position par rapport aux toluène et xylènes [1].

L'évolution de la pétrochimie, sur le plan statistique, peut s'établir à partir des prévisions d'utilisation des produits de consommation parmi lesquels les matières plastiques, les élastomères, les fibres synthétiques, les engrais, occupent une place particulièrement importante. La consommation des matières plastiques, dont on prévoit une particulière expansion, passerait pour le monde de 4 à 5 kg par habitant à plusieurs centaines de kilogrammes. Même si on peut douter, du fait des hypothèses faites, du réalisme de telles prévisions, il est en tout cas certain que la consommation de ces produits est en accroissement rapide et que, pour y faire face, l'industrie pétrochimique a dû passer de la récupération des hydrocarbures, sous produits du raffinage pétrolier, à des opérations de production spécifiques, qui, seules, permettent de satisfaire les exigences des marchés actuels et de suivre l'évolution de la demande.

L'apport de la pétrochimie dans le domaine des matières premières est certain et important, en garantissant les quantités et qualités nécessaires aux productions en développement constant [2].

La recherche constante de valorisation des sous-produits entreprise par les industriels pétroliers a autorisé l'utilisation de toutes les fractions de distillation, depuis le gaz de pétrole liquéfié (GPL) jusqu'au résidu de distillation, les goudrons ou brai employés dans la fabrication de toitures imperméables et des revêtements routiers. En passant par les paraffines utilisées comme lubrifiant (huiles et graisses) ou imperméabilisant.

Actuellement, la recherche a pour objectif la transformation de molécules de base telles que le toluène, de faible valeur en produits plus chers, c'est ce qu'on appelle la chimie fine. Et cela implique des réactions chimiques tels que: l'alkylation, la nitration, l'hydrogénation, la chloration, l'oxydation.....etc.

Chronologiquement, l'effort a tout d'abord porté sur une meilleure valorisation pétrochimique du toluène, dont les applications restent les solvants et les carburants [3].

La synthèse des produits chimiques oxygénés à partir de l'oxydation des aromatiques est une des réactions intéressantes en raison de l'importance des produits pour différentes applications industrielles. Parmi les oxygénates du toluène, on peut citer: benzaldéhyde, acide benzoïque, alcool benzylique, crésols, hydroquinone et pyrogallol.

Parmi les méthodes d'oxydation du toluène, la photocatalyse hétérogène est une des plus attractives, en raison des conditions expérimentales moins sévères (température ambiante, pression atmosphérique et elle ne nécessite pas l'ajout de produits chimiques) sous lesquelles les réactions d'oxydation photocatalytiques se sont effectuées [4]. La photocatalyse est un processus rapide dont l'intérêt a attiré l'attention de beaucoup de groupes de chercheurs à travers le monde durant la dernière décennie.

Ce processus comporte l'irradiation des particules catalytiques par les radiations de proche UV qui favorise la photo-excitation des électrons, créant un site d'oxydation (un trou  $h^+$ ) dans la bande de valence et un site de réduction (un électron  $e^-$ ) dans la bande de conduction [5].

Ces électrons et trous migrent à la surface des particules catalytiques et participent aux réactions d'oxydoréduction avec les espèces adsorbées.

Les radicaux fortement actifs d'hydroxyle ( $\cdot OH$ ) qui sont produits à partir de ces réactions d'oxydoréduction, sont responsables de l'oxydation et dans certains cas de la minéralisation (oxydation complète en  $CO_2$ ) des espèces organiques [6,7]. Parmi les semi-conducteurs qui ont été employés, le dioxyde de titane ( $TiO_2$ ), stable, non toxique, bon marché.

Les progrès et le développement récent sur les argiles à piliers laissent entrevoir de nouvelles possibilités de leurs applications en tant que catalyseur ou supports catalytiques pour de grandes variétés de réactions tels que le craquage, l'alkylation ou encore la photo-oxydation.

Les argiles intercalées à base de montmorillonite offrent des avantages en raison de l'abondance de leurs gisements naturels, leur prix de revient, la simplicité de leur préparation et de leur utilisation, leur propriété très particulière de fixer de nombreuses substances, leur propriété hydrophobique et surtout leur grande capacité d'échange cationique [8].

L'assemblage des propriétés physico-chimiques de la bentonite (capacité d'adsorption) et l'activité photocatalytique de l'oxyde de titane ont donné l'idée de ponter l'argile par des polycations à base de titane. Cette technique a permis d'obtenir un matériau à grande surface spécifique et à volume poreux important.

Les piliers d'oxyde ainsi formés entre les couches de montmorillonite sont des nanoparticules [9].

Notre étude comporte deux grandes parties:

I. Une synthèse bibliographique des différents travaux traitant les thèmes suivants:

- Oxydation du toluène.
- Photocatalyse.
- Argiles pontées.

II. Une étude expérimentale traitant:

- Préparation de photocatalyseur à base de montmorillonite pontée par des polycations de titane.
- Utilisation du photocatalyseur préparé dans l'oxydation sélective photocatalytique du toluène choisi comme un modèle de produit de base.
- Etude de la sélectivité et du rendement des réactions par rapport au benzaldéhyde en fonction de différents paramètres influençant la réaction (concentration initiale du toluène, mode de calcination, concentration du catalyseur et nature de solvant).
- Caractérisation des photocatalyseurs par DRX, IR, BET et acidité de surface.
- Tests d'oxydation photocatalytique sélective.
- Caractérisation des produits de réactions.
- Modélisation de la réaction d'oxydation photocatalytique sélective du toluène.

## CHAPITRE 1 OXYDATION DU TOLUENE

### 1.1. Introduction

Les productions de la pétrochimie couvrent un domaine très vaste de l'activité industrielle, domaine qui s'étend chaque jour.

La pétrochimie a fait quelques apports également à la chimie dans le domaine des marchés; on parle du problème des matières premières qui sont évidemment la première nécessité pour une industrie; ces matières premières ont permis aux chimistes de répondre aux besoins et au développement de leurs marchés [2]. Le développement considérable de la pétrochimie, lié à la croissance des industries productrices de matières plastiques, de fibres synthétiques, de détergents et de bien d'autres produits de consommation, requiert des quantités chaque année plus importantes de matières premières. Au premier rang de celles-ci se place l'éthylène, mais il faut y ajouter le propylène, le butadiène, le benzène, le toluène, etc...., qui constituent les produits de base les plus importants.

La recherche a eu pour objectif la transformation de produits de faible valeur en produits plus chers. Et cela implique des réactions chimiques telles que l'alkylation, la chloration, la nitration, l'hydrogénation, l'oxydation...etc.

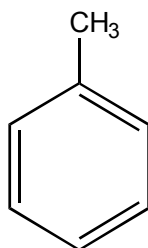
Chronologiquement, l'effort a tout d'abord porté sur une meilleure valorisation pétrochimique du toluène, dont les applications restent les solvants et les carburants. [3]

### 1.2. Toluène

#### 1.2.1. Propriétés physico-chimiques

Le toluène est, à température ambiante, un liquide incolore d'odeur aromatique.

- Formule chimique:



- Synonymes: methylbenzene, phenyl méthane, toluol.

### 1.2.2. Utilisation

Les tonnages les plus significatifs de ce produit sont consommés pour la fabrication de carburants. A l'état pur, il sert également de matières premières pour de nombreuses synthèses pétrochimiques [10].

Le toluène est utilisé en mélange avec le benzène et le xylène pour améliorer l'indice d'octane de l'essence automobile. Il est utilisé isolément comme solvant dans les peintures, les adhésifs, les encres, les produits pharmaceutiques, et comme additifs dans les produits cosmétiques [11].

Il est utilisé aussi pour la préparation des dérivés chlorés (chlorure de benzoyle; chlorure de benzyle...), pour la synthèse du diisocyanates de toluylène, intermédiaire de la fabrication des polyuréthanes, du phénol ou de l'acide téréphtalique, précurseurs respectifs de l'obtention des polyamides et des polyesters [12] et pour la fabrication de l'acide benzoïque obtenu par oxydation, de l'alcool benzylique, et les dérivés sulfonés du toluène [10].

### 1.3. Techniques d'oxydation avancée

La combinaison de deux oxydants ou d'un oxydant et un rayonnement UV génère de systèmes d'oxydations radicalaires très performants. Les combinaisons utilisables sont:

- Ozone/ peroxyde d'hydrogène ( $O_3/H_2O_2$ ).
- Ozone/ultraviolets ( $O_3/UV$ ).
- Peroxyde d'hydrogène / ultraviolets ( $H_2O_2/UV$ ).
- L'oxydation catalytique par un mélange  $H_2O_2/Fe^{2+}$  à pH acide (connu sous le nom de réactif de Fenton). Elle permet une oxydation partielle de la matière organique. Elle présente l'inconvénient de produire de grosses quantités de boues d'hydroxyde ferrique.
- L'oxydation catalytique à chaud et sous pression,  $H_2O_2$  avec catalyseur à base de fer. Elle permet de traiter des polluants jusqu'à 20 g/L.
- La WAO (Wet Air Oxidation) oxydation par voie humide à l'oxygène à chaud (200 à 320 °C) et sous pression (50 à 200 bar) en présence ou non de catalyseur. L'usage de catalyseur permet de baisser fortement la température et, par conséquence, la pression appliquée. Cette technique permet de traiter de très fortes concentrations jusqu'à 200 g/L [13].
- L'oxydation photocatalytique hétérogène en présence d'oxydes semi-conducteurs est l'une des méthodes les plus attractives, surtout dans le cas de l'oxydation des composés organiques dans les deux régimes: liquide-solide et gaz-solide. Cette méthode offre des

avantages variés en comparaison avec les méthodes de traitement traditionnelles car la photo-réaction se déroule à température ambiante et pression atmosphérique, sous les radiations du proche UV et à des taux mesurables jusqu'à des niveaux de concentrations très bas [4].

#### 1.4. Classification des réactions d'oxydation catalysées

Les réactions d'oxydation catalysées par les sels ou les complexes des métaux de transition peuvent être classées en deux groupes, selon leur caractère homolytique ou hétérolytique.

Les oxydations homolytiques se déroulent par l'intermédiaire d'espèces radicalaires et sont, le plus souvent, catalysées par les métaux de transition de la 4<sup>e</sup> période de la classification périodique des éléments.

Le métal est soumis, au cours du processus, à des changements de valence d'une unité. Le substrat soumis à l'oxydation, généralement un hydrocarbure, n'est pas nécessairement coordonné au centre métallique et la réaction se produit alors hors de la sphère de coordination. Il s'ensuit que ces réactions ne sont, en général, pas très sélectives.

Au contraire, dans les oxydations hétérolytiques, les intermédiaires réactionnels ne sont pas des radicaux libres et comme pour toute autre réaction catalytique, le substrat hydrocarboné doit être activé par coordination sur le métal avant de réagir dans la sphère de coordination. La réaction peut alors être très sélective [14].

#### 1.5. Procédé pétrochimique pour la synthèse du phénol par oxydation du toluène

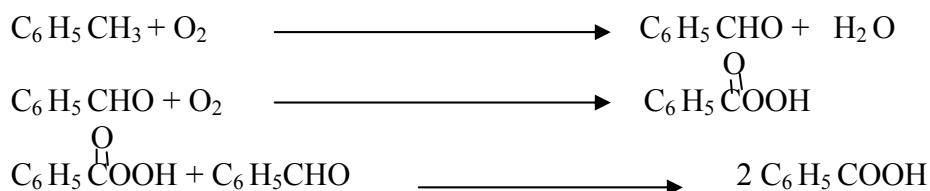
La production de phénol à partir de toluène comporte deux étapes principales:

- L'oxydation du toluène en acide benzoïque, selon une technique classique en phase liquide développée notamment par Amocu, Dow, et Snia Viscosa.
- La transformation catalytique de l'acide benzoïque en phénol, qui peut se réaliser suivant deux voies:
  - En phase liquide, technologie industrialisée par Dow/Dsm.
  - En phase vapeur, procédé proposé en particulier par Lummus [3].

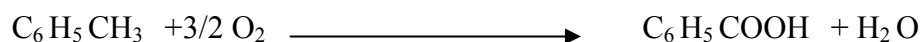
##### 1.5.1. L'oxydation du toluène en acide benzoïque

###### 1.5.1.1. Le principe

La transformation a lieu en phase liquide selon un mécanisme radicalaire en chaîne, dont l'étape d'initiation repose sur la formation préalable de benzaldéhyde et celle de propagation sur la production d'acide perbenzoïque, soit:



Ou globalement:



Diverses réactions secondaires apparaissent également; elles conduisent en particulier à l'alcool benzylique et au benzoate de benzyle, pouvant jouer le rôle d'intermédiaires, ou encore à divers sous-produits tels que le diphenyle, les méthyldiphényles, le gaz carbonique, les acides formiques, acétique, etc.

L'oxydation du benzaldéhyde est catalysée par certains ions métalliques, notamment ceux des métaux de transition (Co, Fe, Ni, Cr, Cu, V, etc.) introduits en général sous la forme de naphtéates, benzoates, stéarates, etc., à raison de 500 à 1000 ppm par rapport au toluène. Certains promoteurs, tels que les composés du brome, accroissent de 10 à 30 fois la vitesse de réaction obtenue avec les sels métalliques.

L'influence de la température est déterminante; elle est en pratique comprise entre 140 et 180 °C. L'effet de la pression est beaucoup moins marqué; elle doit être suffisante pour maintenir le milieu réactionnel en phase liquide, soit de 0,2 à 1.10<sup>6</sup> Pa absolu, suivant que l'agent oxydant employé est l'oxygène ou l'air.

Afin d'atteindre un niveau de sélectivité suffisamment élevé (91 à 93 % molaire), la conversion par passe du toluène est limitée entre 20 et 40 % [3].

#### 1.5.1.2. La réalisation industrielle

En pratique, les unités industrielles opèrent en présence d'un excès d'air et d'un sel de cobalt soluble, à une température de l'ordre de 170 °C, sous 0,8 à 1,0.10<sup>6</sup> Pa absolu, et avec un temps de séjour global de l'ordre de 2 h, dans des réacteurs disposés en série. Il s'agit d'équipements conçus pour obtenir une efficace agitation et permettre l'évacuation des calories dégagées par la réaction. Pour ce faire, on utilise soit des colonnes vides dans lesquelles l'air insufflé assure le brassage des réactifs et la vaporisation d'une fraction du milieu réactionnel (eau, toluène) permet de maintenir le niveau thermique, soit des réacteurs agités mécaniquement, avec serpentins internes et également vaporisation partielle des réactifs et produits.

Les vapeurs ainsi entraînées par l'air résiduel sont refroidies et condensées pour une large part. Les traces de toluène sont retenues sur du charbon actif, une partie des gaz d'évent



restant peut-être éventuellement recyclée, après recompression, afin d'accroître la teneur en inertes du volant gazeux présent dans les réacteurs et limiter ainsi les risques d'explosion.

Par décantation, le condensat se sépare en deux phases:

- Une phase organique, constituée principalement de toluène et aussi d'alcool benzylique et de benzaldéhyde; elle est recyclée vers la zone réactionnelle.
- Une phase aqueuse, renfermant surtout les acides formique et acétique; elle est dirigée sur la section de traitement des eaux résiduaires de l'installation.

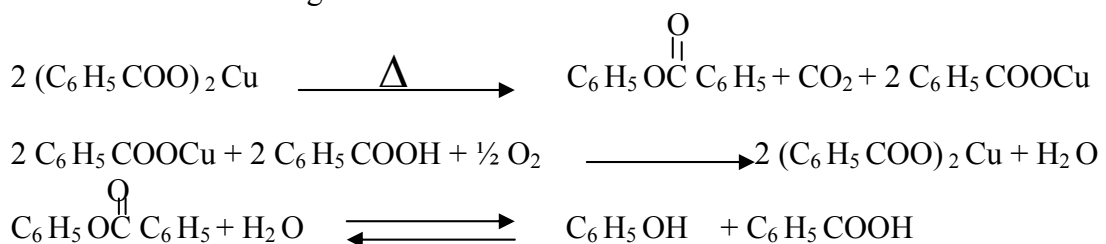
La récupération des calories libérées par la réaction conduit à la production de vapeur basse pression soit lors de la recondensation des effluents, soit directement par circulation d'eau de chaudière au niveau des réacteurs.

Le soutirage liquide provenant de l'étape d'oxydation est fractionné et purifié par distillation. Dans une première colonne (15 à 20 plateaux réels), il est tout d'abord débarrassé des constituants légers: toluène non transformé, benzaldéhyde, alcool benzylique, acides formiques et acétique, eau, etc. Par refroidissement et décantation, on obtient une phase organique et une phase aqueuse; l'une est recyclée aux réacteurs alors que l'autre est envoyée au traitement des eaux résiduaires. L'acide benzoïque récupéré au fond est purifié à 99 % en poids dans une seconde colonne ( $\approx 20$  plateaux) opérant sous vide ( $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $13\text{ kPa}$  en tête); le soutirage constitué de benzoate de benzyle, de sel de cobalt et de produits lourds est pour partie retourné à la section de réaction et pour une autre part purgé des dérivés organiques par extraction à l'eau du catalyseur qui, soluble, est alors recyclé. Etant donné ses caractéristiques ( $E_{1,013} = 249\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $F = 122\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sublimation à  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), le stockage et la manutention de l'acide benzoïque réclament des précautions particulières (bac réchauffé, lignes tracées, etc.) [3].

### 1.5.2. La conversion catalytique de l'acide benzoïque en phénol

La transformation de l'acide benzoïque en phénol en présence de benzoate cuivrique a donné lieu à diverses interprétations. La plus répandue admet la formation, comme intermédiaire, de benzoate de phényle.

Le schéma réactionnel général est dans ce cas le suivant:



Le benzoate cuivrique se décarboxyle thermiquement avec production de benzoate cuivreux et de benzoate de phényle, il est régénéré par action de l'oxygène et de l'acide benzoïque. Le phénol s'obtient par hydrolyse à la vapeur du benzoate de phényle.

Globalement, il se produit la réaction exothermique d'oxydation suivante:



Dans ce mécanisme, le cuivre tient lieu d'agent catalytique oxydoréducteur.

Divers promoteurs lui sont associés pour catalyser l'hydrolyse, notamment le benzoate de magnésium ou encore des sels de différents métaux (Li, Na, K, Ba, Co, etc.).

Les principales réactions secondaires sont la décarboxylation de l'acide benzoïque en benzène, ou même sa dégradation complète, la production d'éther diphenylique et de goudrons. Ces derniers, obtenus essentiellement aux dépens du phénol, apparaissent en phase liquide; ils ralentissent considérablement sa vitesse de formation et obligent à l'extraire du milieu réactionnel aussi rapidement que possible.

L'eau a, par contre, un effet bénéfique; la sélectivité s'accroît sensiblement avec le rapport eau/ acide, dont la valeur optimale se situe aux environs de 1,2 à 1,5 en poids [3].

#### 1.6. Oxydation photocatalytique du toluène

L'oxydation des alkyl benzènes est une des réactions intéressantes en raison de l'importance des oxygénates (alcools, aldéhydes, cétones....) pour différentes applications industrielles. Elle comporte l'utilisation des matières premières qui sont les produits intermédiaires obtenus au moyen d'autres processus pétrochimiques [15].

En ce qui concerne le régime gaz-solide, IBUSUKI et TAKEUCHI [16] ont effectué la photo-oxydation complète du toluène sur  $\text{TiO}_2$  à température ambiante.

Ils ont trouvé que la présence de la vapeur d'eau est avantageuse pour accomplir une minéralisation presque complète du toluène, le benzaldéhyde a été détecté uniquement en petite quantité. Cependant, la distribution du produit et la stabilité du catalyseur dépendent fortement de la nature du catalyseur et des conditions expérimentales. Récemment, la photo-oxydation sélective du toluène gazeux au benzaldéhyde sur  $\text{TiO}_2$  en poudre a été rapportée comme une méthode efficace pour transformer ce composé à un produit chimique de valeur.

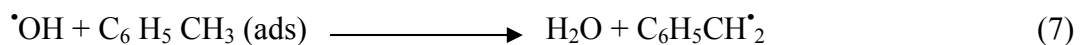
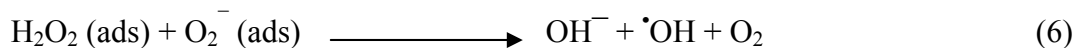
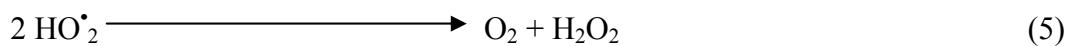
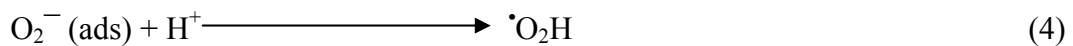
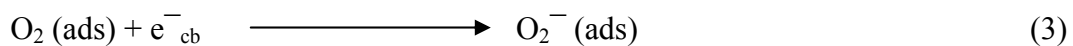
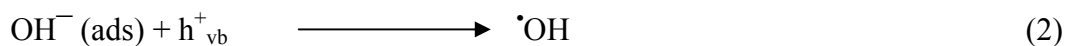
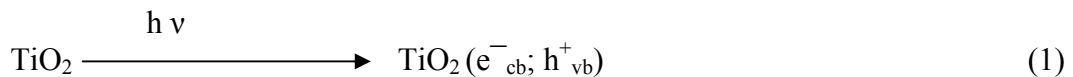
Pour les systèmes liquide-solide, FUJIHIRA et al. [17,18] ont étudié la photo-oxydation du toluène en suspension aqueuse aérée contenant différents semi-conducteurs en poudre. Ils ont trouvé qu'il y a eu la formation des crésols, benzaldéhyde et l'alcool benzylique, tout dépend du pH de la solution et du semi-conducteur utilisé. La formation des crésols à partir

du toluène a été aussi rapportée par autres auteurs, mais non pas en milieu aqueux et seulement après une durée d'irradiation très longue [19].

La photo-oxydation du toluène liquide pur a montré la production du benzaldéhyde uniquement [18]. Ce résultat a été confirmé par NAVIO et al. [20] qui ont utilisé l'acétonitrile comme solvant. Ils ont détecté l'alcool benzylique, l'acide benzoïque et le benzaldéhyde comme produits. Ils ont trouvé que le benzaldéhyde était le produit principal dans toutes les conditions expérimentales étudiées et ont relevé le rôle majeur joué par l'eau dans la distribution des produits. Ces auteurs ont détecté aussi uniquement le benzaldéhyde en utilisant du toluène liquide pur pour une durée de la réaction qui ne dépasse pas 3 h. D'ailleurs, ils ont supposé que l'alcool benzylique et l'acide benzoïque sont fortement adsorbés à la surface du catalyseur et ces produits peuvent être détectés seulement après une accumulation d'une quantité significative.

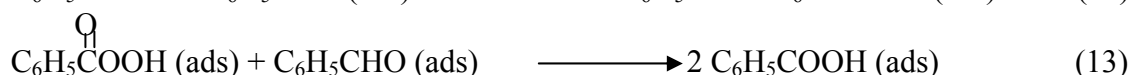
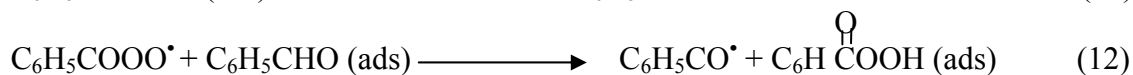
Vincenzo Augugliaro et al. [21] ont étudié la photo-oxydation du toluène dans un régime gaz-solide en utilisant le TiO<sub>2</sub> anatase comme catalyseur. Le mélange gazeux réactionnel était le toluène, l'air et l'eau dans différents rapports molaires. Un photo-réacteur continu à lit fixe irradié par la lumière UV est utilisé pour réaliser les expériences de photo-réactivité, le produit principal de l'oxydation était le benzaldéhyde, mais le benzène, l'alcool benzylique et des traces de l'acide benzoïque, le phénol et des composés non identifiés ont été détecté aussi. Le benzène s'est produit uniquement comme un produit transitoire durant les 3-4 h premières d'irradiation.

Quelques étapes essentielles du mécanisme réactionnel peuvent être résumées dans les réactions suivantes:





L'apparition temporaire du benzène et  $\text{CO}_2$  suggère le déroulement des étapes réactionnelles suivantes:



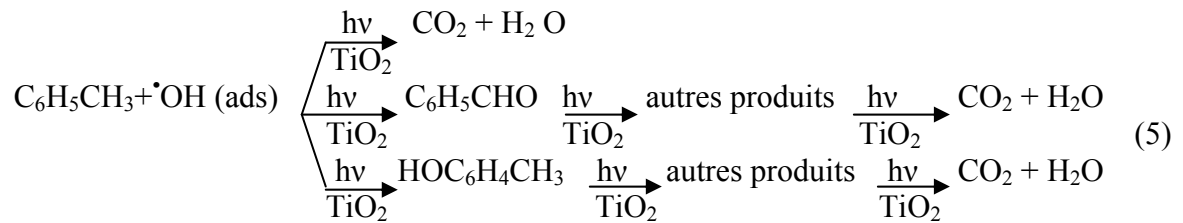
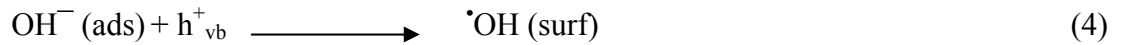
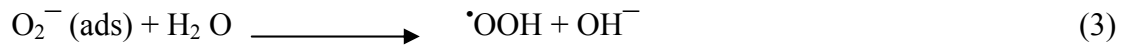
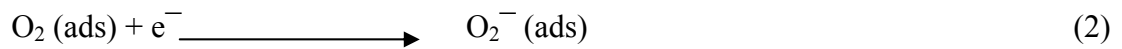
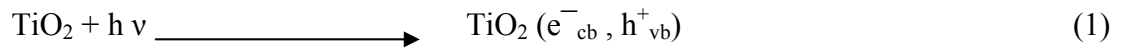
La formation des petites quantités de l'alcool benzylique peut procéder par la réaction suivante, entraînant deux radicaux:



Finalement, des traces de phénol, détectées par HPLC, résultent probablement d'une attaque des radicaux  $\bullet\text{OH}$  au noyau du benzène après la photo-décarboxylation de l'acide benzoïque.

G.MARCI et al. [4] ont étudié l'oxydation photocatalytique du toluène dans un régime liquide-solide en utilisant deux types de catalyseurs:  $\text{TiO}_2$  Merck et  $\text{TiO}_2$  Degussa P25. Le mélange réactionnel est composé de: toluène, eau et  $\text{TiO}_2$ , irradié par la lumière de proche UV. Les produits de la réaction de photo-oxydation obtenus en quantités significatives sont: *p*-crésol et benzaldéhyde en utilisant les deux types de catalyseurs. Des traces des autres intermédiaires ont été trouvées aussi: alcool benzylique et pyrogallol sont détectés pour les deux catalyseurs. D'ailleurs, l'acide benzoïque, hydroquinone et le trans-acide muconique sont détectés uniquement avec  $\text{TiO}_2$  Merck.

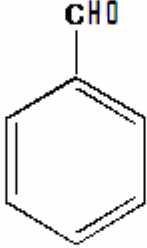
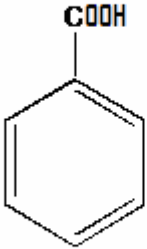
La formation du benzaldéhyde et du *p*-crésol et leur photo-minéralisation consécutive à partir de la photo-minéralisation directe du toluène, peuvent être décrites par la série de réactions suivante:

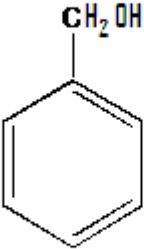
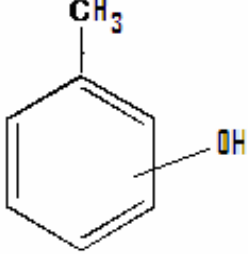
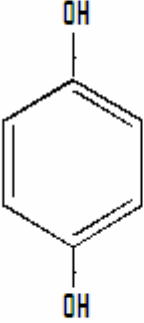


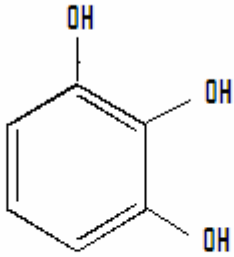
La présence de *p*-crésol uniquement dans le système liquide-solide indique qu'une forte concentration de molécules d'eau va favoriser l'attaque du toluène dans la position-4.

La présence de l'eau ne favorise pas uniquement la désorption des intermédiaires mais aussi produit une rénovation des groupes hydroxyles sur la surface.

1.7. Oxygénâtes du toluène [23-32]

Nom chimique	Structure chimique
Benzaldéhyde	 <p>The structure shows a hexagonal benzene ring with a double bond on the right side. A vertical line connects the top vertex of the ring to the label "CHO".</p>
Acide benzoïque	 <p>The structure shows a hexagonal benzene ring with a double bond on the right side. A vertical line connects the top vertex of the ring to the label "COOH".</p>

Alcool benzylique	 <p>Chemical structure of benzyl alcohol (Alcool benzylique): A benzene ring with a <math>\text{CH}_2\text{OH}</math> group attached to the top carbon.</p>
Crésols	 <p>Chemical structure of cresol (Crésols): A benzene ring with a <math>\text{CH}_3</math> group attached to the top carbon and an <math>\text{OH}</math> group attached to the right carbon.</p>
Hydroquinone	 <p>Chemical structure of hydroquinone (Hydroquinone): A benzene ring with two <math>\text{OH}</math> groups attached to the top and bottom carbons.</p>

pyrogallol	 <p>The image shows the chemical structure of pyrogallol, which is 1,2,3-trihydroxybenzene. It consists of a benzene ring with three hydroxyl (-OH) groups attached to the first, second, and third carbon positions. The structure is drawn in a skeletal format with the OH groups explicitly labeled.</p>
------------	---



## **CHAPITRE 2 PHOTOCATALYSE**

### 2.1. Introduction

Ces dernières années, la photodégradation et la photocatalyse hétérogène ont été largement développées et appliquées avec succès à un grand nombre de composés organiques. Un des principaux intérêts de la photocatalyse hétérogène en phase aqueuse utilisant des semi-conducteurs tel que le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) réside dans le fait qu'elle peut être un moyen efficace de traitement des eaux faiblement chargées en matières organiques d'origine naturelle ou de pollution industrielle [33].

La photocatalyse hétérogène est un processus qui inclut une variété de réactions: oxydation partielle ou totale, déshydrogénation, transfert d'hydrogène, détoxification d'eau, l'élimination des polluants gazeux, etc.... [34].

En conformité avec les deux derniers points, elle peut être considérée comme l'une des nouvelles " techniques d'oxydations avancées " (TAO), pour le traitement et la purification d'air et d'eau. Plusieurs livres et revues ont été récemment consacrés à ce problème [35,36]. Une revue récente a rapporté plus de 1200 références sur ce sujet [37].

La seule différence entre la photocatalyse et la catalyse conventionnelle est le mode d'activation du catalyseur en lequel l'activation thermique est remplacée par une activation photonique.

### 2.2. Définition de la photocatalyse

Le mot photocatalyse est composé de deux mots " photo" et " catalyse "; ce qui veut dire catalyse en présence de lumière.

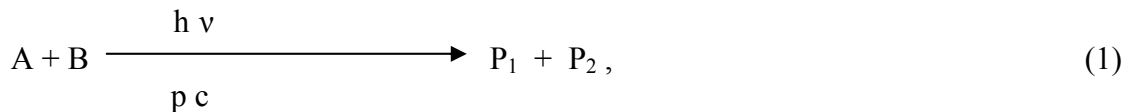
En réalité, le terme de photocatalyse est plus vaste, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photo-réaction par la présence du catalyseur. Le terme de photo-réaction est parfois remplacé par réaction photo-induite ou par réaction photo-activée. La définition la plus correcte de la photocatalyse inclut le processus de photosensibilisation, par exemple, par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultante de l'absorption initiale de radiation par d'autres espèces chimiques appelées photosensibilisateurs.

La photocatalyse hétérogène implique des photo-réactions qui se produisent à la surface du catalyseur. Si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée, si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit alors avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

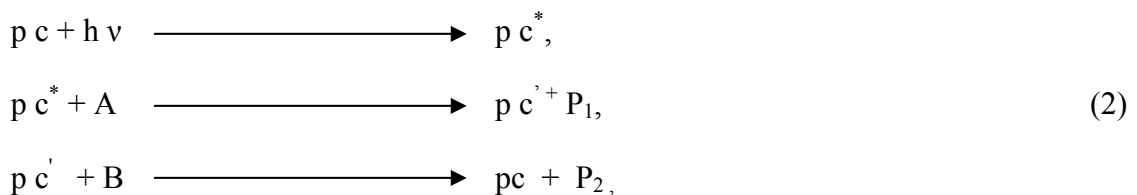
Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photosensibilisateur [38].

Le photocatalyseur est définie comme une substance couplée à la lumière permettant d'accroître la vitesse de la réaction jusqu'à atteindre l'équilibre chimique sans pour autant être consommée pendant le procédé. Le photocatalyseur est capable d'initier des réactions avec des énergies libres positives ( $\Delta G^\circ > 0$ ).

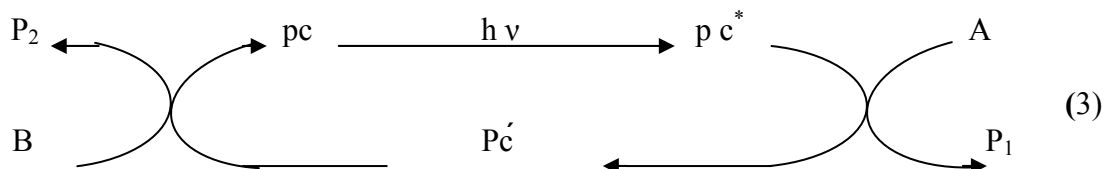
La photocatalyse de l'eau en présence de lumière et de  $\text{TiO}_2$  en hydrogène et oxygène est une réaction avec une énergie libre positive ( $\Delta G^\circ = 237 \text{ kJ/mol}$ ) [33]. La représentation appropriée du phénomène de la photocatalyse et de l'action du photocatalyseur (pc) pour une réaction photocatalytique typique.



Dans ce cas là peut être présentée dans les étapes suivantes:



Ou bien dans la forme généralisée avec une représentation explicite de la nature cyclique des interactions chimiques du photocatalyseur:



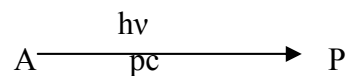
Ici  $\text{pc}^*$  est la forme du catalyseur induit par des quanta de la lumière (généralement excité électroniquement);  $\text{pc}'$  est la forme du photocatalyseur après l'interaction chimique de son forme excitée avec le réactif initial A.

En conséquence des réactions, l'excitation photonique du photocatalyseur apparaît comme l'étape initiale de l'activation du système catalytique.

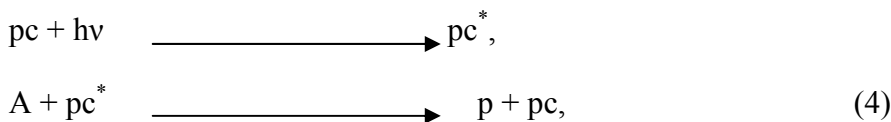
De là, le photon doit être considéré comme un réactif, et le flux de photons comme une phase fluide spéciale « la phase électromagnétique » [35].

On note dans les représentations (2) et (3), il est supposé que la plus simple façon concrète à la régénération du pc s'établisse par le second réactif initial B, alors que d'autres chemins de régénération de cette forme sont bien possibles.

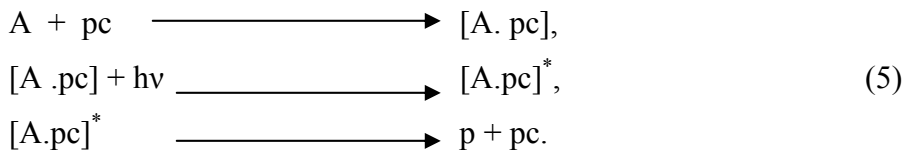
Accosté des deux représentations (1) et (2) des réactions photocatalytiques typiques, on peut aussi proposer d'autres simples représentations pour une réaction photocatalytique primitive comme:



Le mécanisme correspondant de telle réaction photocatalytique prétendu soit:



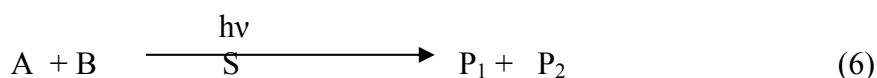
Ou



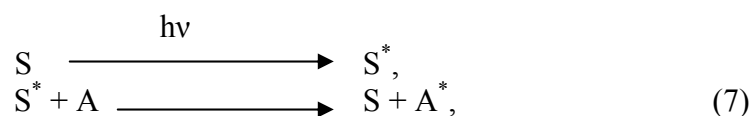
On peut noter que la représentation (4) implique une transformation chimique directe du substrat A durant l'interaction avec la forme excitée du pc.

La particularité de la représentation (5) est l'absorption de la lumière non pas par le pc lui-même mais par son complexe photosensible avec le substrat de la réaction. Les représentations (4) et (5) peuvent prendre place aussi bien pour quelques réactions photocatalytiques homogènes assistées par des complexes des métaux de transition que pour quelques réactions photocatalytiques hétérogènes des réactifs adsorbés sur des oxydes isolants, etc.

Quand on examine une réaction photosensibilisée



Totalement identique à la réaction (1) en ce qui concerne la notation de l'équation conventionnelle, dans le cas du mécanisme typique de son occurrence, la représentation suivante est appliquée:



La majorité des exemples classiques des réactions photosensibilisées sont les réactions initiées par la vapeur du mercure excité par la lumière UV et par les molécules excitées des composés aromatiques.

La réaction (7) possède l'habileté de représenter les transformations des états excités  $S^*$  comme une représentation cyclique similaire à (3), ayant comme produit un état excité électroniquement de la molécule substrat, mais avec une différence substantielle: la régénération de l'état initial  $S$  est atteinte par un processus physique-désactivation de l'état excité.

De façon intéressante, le transfert de l'excitation électronique peut avoir lieu dans un "exciplex" –un complexe intermédiaire de la particule du photosensibilisateur induite électroniquement avec la molécule vers laquelle l'excitation est transférée, par la voie d'une interaction chimique du photosensibilisateur avec le substrat.

Par conséquent, le phénomène de photocatalyse peut être aussi défini comme un cas spécial du phénomène de photosensibilisation, lorsque les particules excitées du photosensibilisateur n'assurent pas le transfert de l'excitation, mais initient les transformations chimiques à travers des interactions chimiques avec les molécules des réactifs [39].

### 2.3. Principe de la photocatalyse

Une réaction photochimique nécessite l'absorption (par une molécule) d'une radiation électromagnétique de longueur d'onde appropriée, un état électroniquement excité de la molécule est ainsi créé et peut alors subir une transformation chimique directe en produit stable, ou conduire à un intermédiaire réactif capable d'amorcer une réaction thermique, cependant, un tel état excité peut également dissiper son énergie sans changement chimique du réactif (processus photo-physique de désactivation).

Le domaine de longueurs d'onde généralement utilisé en photochimie se situe entre 200 et 700 nm (ultraviolet et visible), ce qui correspond à des énergies comprises entre 600 et 170  $\text{kJ.mole}^{-1}$  environ. Les radiations dans le proche infrarouge sont, en générale, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques [39].

## 2.4. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

### 2.4.1. La photolyse directe

L'absorption d'un quanta d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule.

Le rendement quantique  $\phi$  d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent et le nombre de photons absorbés en un temps donné.

$$\phi = r / I_s$$

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

$I_s$ : le nombre de moles de photons par unité de temps.

Trois cas sont envisageables :

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

Cependant, la photodégradation est très lente. Par exemple, il faut dix jours pour diminuer de 50% une solution d'acrinathrin à 50 mg/L. Une solution de 100 mg/L de pentachlorophénol, à pH 7.3, est décomposée de moitié en 48 heures [41-44].

### 2.4.2. Influence d'accepteurs d'électrons ( $O_2$ , $H_2O_2$ ,...)

L'ajout d'accepteur d'électrons permet de réduire le phénomène de recombinaison trou / électron. Le peroxyde d'hydrogène est meilleur accepteur d'électrons que l'oxygène. L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur [42].

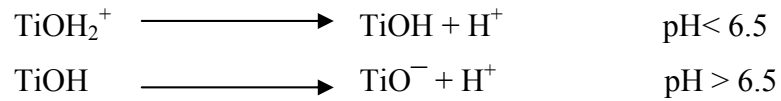
La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène ( $P_{O_2}$ ) dans l'eau.

Une grande concentration en  $H_2O_2$  a un effet négatif sur la cinétique de photodégradation. En effet, elle peut provoquer des réactions qui consomment les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes nécessaires à la photodégradation des molécules organiques [43].

### 2.4.3. Influence du pH

Le pH en solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du  $TiO_2$  ainsi que la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle point de zéro charge ( $pH_{pzc}$ ). Il est de 6,5 environ pour le  $TiO_2$  Degussa P25 qui

est le  $\text{TiO}_2$  le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée:



Les constantes d'équilibre de ces réactions ont été déterminées par KORMANN et al. [44].  $\text{pK}_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$  et  $\text{pK}_{\text{TiOH}} = 8$ . Les espèces qui se forment en fonction du pH sont les suivantes:



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

Lorsque le pH approche du  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la charge de surface de l'oxyde disparaît. Il y a donc beaucoup moins d'interactions électrostatiques entre les particules, ce qui favorise le phénomène d'agrégation et de formation de clusters de  $\text{TiO}_2$ . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à  $\text{pH}_7$  car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière. De plus, les larges clusters sédimentent plus facilement que les très faibles particules, ce qui nécessite une agitation plus vigoureuse pour maintenir une solution relativement homogène. Par contre, cette variation de la taille des particules peut être un avantage pour la séparation (par sédimentation ou filtration) du photocatalyseur de la solution traitée [45].

#### 2.4.4. Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur.

Cette limite dépend de la géométrie du photoréacteur et des conditions de travail. En effet, pour une quantité bien définie de  $\text{TiO}_2$ , il est nécessaire de bien connaître la surface de catalyseur effectivement irradiée.

Quand la concentration en catalyseur est très grande, la lumière atteint difficilement le cœur du réacteur [43-46].

Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO<sub>2</sub>, la vitesse de réaction va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur [47].

#### 2.4.5. Influence du flux lumineux

Des expériences ont montré [48,49] qu'au dessus d'un certain flux photonique, l'influence de l'intensité sur la vitesse de réaction diminue de l'ordre 1 vers l'ordre 0,5. Modestov et coll. imputent la transition  $r = f(I^1)$  à  $r = f(I^{0.5})$  à un excès d'espèces photogénérées ( $e^-$ ,  $h^+$  et  $\cdot OH$ ) [50]. Pour de grandes intensités irradiantes, la transition de  $R = f(I^{0.5})$  à  $r = f(I^0)$  est obtenue. A ce moment, la réaction photocatalytique n'est plus dépendante de la radiation incidente, mais essentiellement du transfert de masse. Cet effet peut être causé par le manque d'électrons pour O<sub>2</sub> par exemple, par des molécules organiques à proximité de la surface du TiO<sub>2</sub> et/ou par un excès de produit occupent les sites actifs du catalyseur [51,52].

Actuellement, ce phénomène apparaît plus fréquemment dans les travaux avec du catalyseur supporté, et/ou lorsque l'agitation est faible, ce qui implique une plus petite surface en contact avec la solution. L'intensité à laquelle se produit le changement d'ordre est différente suivant les conditions expérimentales du système.

#### 2.4.6. Influence de la température

La faible température favorise l'adsorption des produits de réaction. Au contraire, quand la température augmente au dessus de 80 °C, proche du point d'ébullition de l'eau, l'adsorption exothermique des polluants est défavorisée.

D'autres conséquences industrielles peuvent être considérées. Si la température est grande, les matériaux utilisés pour les installations doivent être résistants aux chaleurs (dilatable). En conséquence, la température optimale est généralement comprise entre 20-80 °C.

Cette absence d'apport de chaleur est très attractive pour le traitement de l'eau environnementale car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [53].

#### 2.4.7. Influence d'ions en solution

La variation de la vitesse de photodégradation par ajout d'ions métalliques peut être attribuée, dans un premier temps, à la faculté que possède cet ion à capturer les

électrons formés à la surface du catalyseur, réduisant ainsi la recombinaison trou/électron. La vitesse d'annihilation trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du  $\text{TiO}_2$  en est augmentée [54].

L'effet néfaste d'une grande concentration en ions peut s'expliquer par l'oxydation par les radicaux hydroxyles de l'ion métallique réduit. D'autres effets peuvent être cités; ainsi SCLAFANI et coll. [55] ont étudié l'effet d'une grande concentration en ion  $\text{Fe}^{3+}$  sur la cinétique de photodégradation du toluène. Ils ont montré que les ions absorbent les radiations UV nécessaires au photocatalyseur. De plus, les ions métalliques précipitent sous forme d'hydroxyde selon le pH et la solution devient de plus en plus opaque au rayonnement [56].

## 2.5. Les réacteurs photochimiques

### a- Réacteurs de laboratoire

Les formes les plus courantes des photoréacteurs sont les suivantes:

- Les photoréacteurs à immersion.
- Les photoréacteurs annulaires.
- Les photoréacteurs multi-lampes.
- Les photoréacteurs elliptiques.
- Les photoréacteurs à film de catalyseur.
- Les photoréacteurs à plaques.

### b- Réacteurs semi-industriels

Les collecteurs solaires les plus courants sont les collecteurs paraboliques et les collecteurs holographiques [52].

## 2.6. Avantage et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages de la photocatalyse sont nombreux:

- Les composés réfractaires au traitement biologique peuvent être oxydés et dégradés par la photocatalyse.
- Elle peut être appliquée à traiter les substances humiques ou détruire des substances toxiques rejetées par des industries (non sélective).
- Elle est efficace pour le traitement des eaux faiblement chargées en polluants de l'ordre de ppm.
- En plus de la dégradation de polluant, l'effet direct des ultraviolets permet aussi une désinfection efficace de l'eau traitée.



- L'installation du photoréacteur est simple, il est formé majoritairement d'une lampe UV à forte puissance. Il peut ainsi s'intégrer une installation déjà en fonctionnement.
- Ne nécessite pas d'ajout des produits chimiques.

L'inconvénient major de cette méthode est:

La récupération du photocatalyseur est un grand problème. Une partie est soluble dans la solution et une autre est en suspension. L'idéale est de le fixer sur les supports (fibres de verres, céramique, bentonite), ou bien, l'intégrer dans la structure d'une matrice catalytique comme la bentonite modifiée [33].

## 2.7. Types de photocatalyse

### 2.7.1. Photocatalyse homogène

Dans ce type de photocatalyse, le photocatalyseur et les réactifs appartiennent à la même phase: gazeuse ou liquide.

### 2.7.2. Photocatalyse hétérogène

Dans ce cas le photocatalyseur est généralement un solide poreux, et la phase réactionnelle est un fluide (gaz ou liquide).

Dans les réactions de photocatalyse hétérogène, les réactifs vont réagir à la surface active du photocatalyseur. Les produits de la réaction repartent ensuite de la surface catalytique vers le fluide. L'accomplissement de la réaction implique plusieurs étapes en série:

- 1- Diffusion à travers la couche limite entourant les grains de solide.
- 2- Diffusion à l'intérieure du solide poreux (transfert interne).
- 3- Adsorption des réactifs.
- 4- Réaction chimique proprement dite en phase adsorbée.
- 5- Désorption des produits en franchissant les mêmes étapes en sens inverse.

Les étapes 1 et 5 correspondent à des processus physiques de transfert de matière vers le grain du photocatalyseur et à l'intérieur de ce grain. Fig. (2.1)

Les étapes 2,3 et 4 correspondent à des phénomènes chimiques dont l'ensemble constitue la transformation chimique [57].

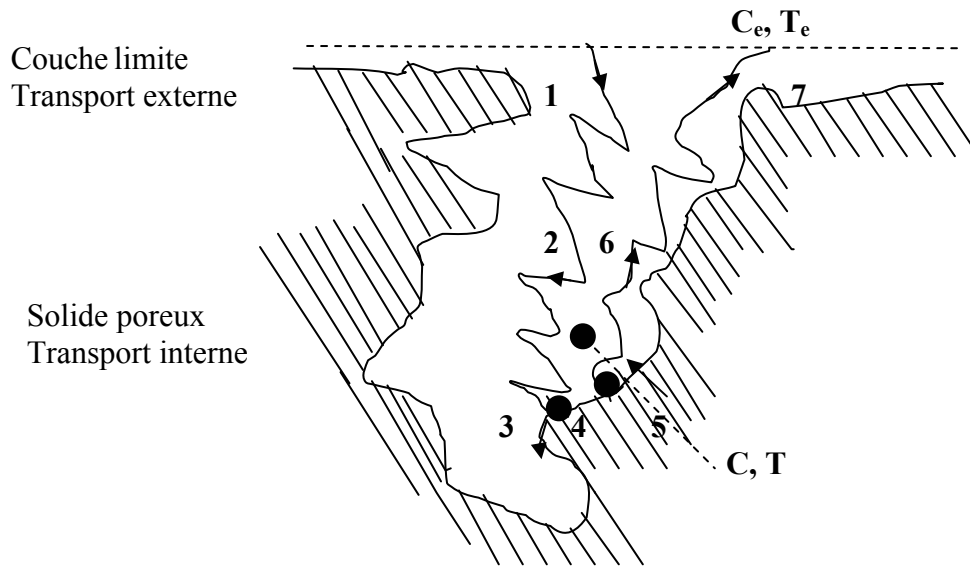


Fig.2.1: Les étapes d'une réaction catalytique hétérogène [57]

## 2.8. Semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les diélectriques (isolants). La différence entre eux réside avant tout dans la valeur de leur conductibilité électrique. Cette différence n'est pas seulement quantitative mais aussi qualitative, sous l'influence d'un facteur donné. Ces facteurs sont les impuretés, la température, le champ électrique [58].

## 2.9. Oxyde de titane

Dans la nature, on ne trouve pas le titane à l'état pur, mais sous forme d'oxyde dans l'ilménite, sous la forme de composé de formule  $\text{FeTiO}_3$ , dans le rutile sous la forme  $\text{TiO}_2$ , et dans le titanite.

Le titane est un corps très répandu sur la terre, quatrième métal suivant l'ordre décroissant d'abondance dans la croûte terrestre, il contient 0,44 % de masse de cette dernière, à comparer à 8 % pour l'aluminium, 5 % pour le fer et 2 % pour le magnésium [59].

L'oxyde de titane est un semi-conducteur qui existe sous différentes formes cristallographiques [60]. L'oxyde le plus faible est TiO. Le plus grand oxyde est TiO<sub>2</sub> qui existe sous différentes formes cristallines: le rutile, l'anatase, la brookite et un grand nombre de phases obtenues sous haute pression.

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations (figure 2.2). Des octaèdres d'oxygène entourent les cations. Bien que le rutile soit un isolant; par l'ajout de petites quantités de Ti<sup>3+</sup>, la conductivité électrique peut être induite. La distance inter-ionique moyenne dans le rutile est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 Å et 3,57 Å pour les liaisons Ti-Ti [61].

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irréguliers, mais les distances Ti-O (1,917 Å de moyenne) sont sensiblement égales aux autres cotés et à celles du rutile (figure 2.3) [62].

La brookite est orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures (figure 2.4) [63].

L'oxyde de titane est industriellement important comme colorant blanc pour les peintures à cause de leur opacité élevée, de son inertie chimique, et de l'abondance comparative. Il est généralement produit à partir de l'ilménite par le procédé dit au sulfure ou par oxydation de chlorure. Le reste est utilisé comme revêtement d'électrodes de soudage, constituant de céramique et de réfractaire, de revêtement de sols, caoutchouc, encre d'imprimerie,...etc. Aujourd'hui; la consommation annuelle de TiO<sub>2</sub> dans le monde dépasse les trois millions de tonnes [64].

Pour des raisons évidentes, le type de TiO<sub>2</sub> qui est utilisé comme pigment est différent de celui utilisé en photocatalyse. La photo-activité du dioxyde de titane conduit à la décomposition des molécules organiques qui viennent à sa surface. Ce phénomène peut être un problème, car les peintures contiennent des molécules qui peuvent être dégradées par l'action photocatalytique.

Dans d'autres cas, la photo-activité du TiO<sub>2</sub> joue un rôle positif: par exemple pour la dégradation de produits chimiques malodorants ou irritants, pour des produits toxiques, des

bactéries.....etc. Pour toutes ces raisons, la technologie photocatalytique peut être l'objet de développement industriel [65].

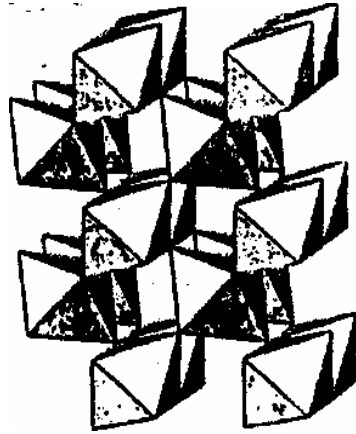


Fig.2.2: La forme cristalline de rutile [61]

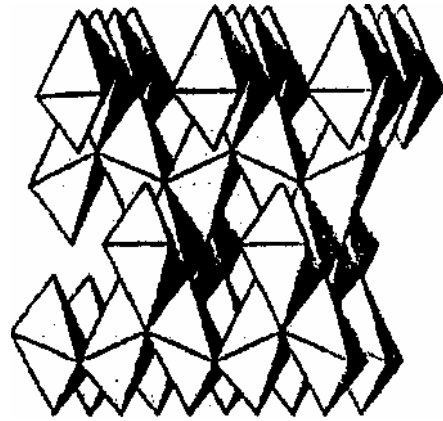


Fig.2.3: La forme cristalline de l'anatase [62]

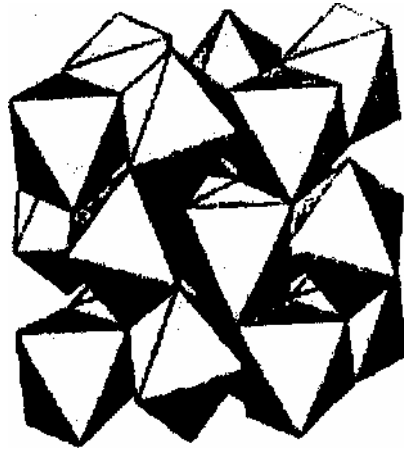
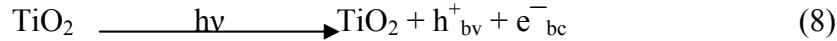


Fig.2.4: La forme cristalline du brookite [63]

### 2.9.1. Mode d'action du TiO<sub>2</sub>

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO<sub>2</sub> par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (fig.2.5). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h<sup>+</sup>) dans la bande de valence, et un site de réduction (un électron e<sup>-</sup>) dans la bande de conduction [66].

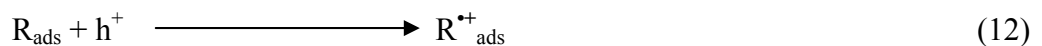


Les indices bc, bv et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

Ces électrons et trous migrent à la surface des particules catalytiques et simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox de chaque adsorbant, un transfert d'électron procède vers des molécules d'accepteur d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes. Cette réaction limite la recombinaison des charges (réaction 8) [67]:



Tandis que les photo-trous positifs h<sup>+</sup> sont transférés aux molécules de donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH<sup>-</sup> adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (réactions 10 à 12) en formant des radicaux hydroxyles et R<sup>•</sup> [68]:



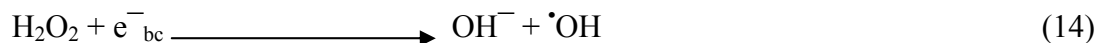
En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde) [69]:

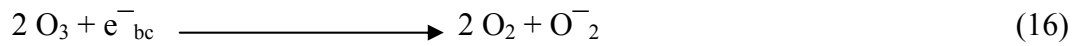


Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [70]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9 % [71].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique:

Le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'absorption vers le visible) [72] ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe<sup>3+</sup>,.....) limitant la recombinaison des charges:





Le peroxyde d'hydrogène a le double avantage d'absorber dans l'UV et de conduire à la formation de nouveaux radicaux hydroxyles.

Malheureusement, le coefficient d'absorption molaire est faible entre 300 et 400 nm (composante U.V du spectre lumineux de la lampe). Il est alors nécessaire d'utiliser une très forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des produits.

Les radicaux fortement actifs d'hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) produits à partir des réactions d'oxydoréduction sont responsables de l'oxydation et dans certains cas de la minéralisation (oxydation complète en  $\text{CO}_2$  et/ou en  $\text{HCl}$ ) des espèces organiques [73,74].

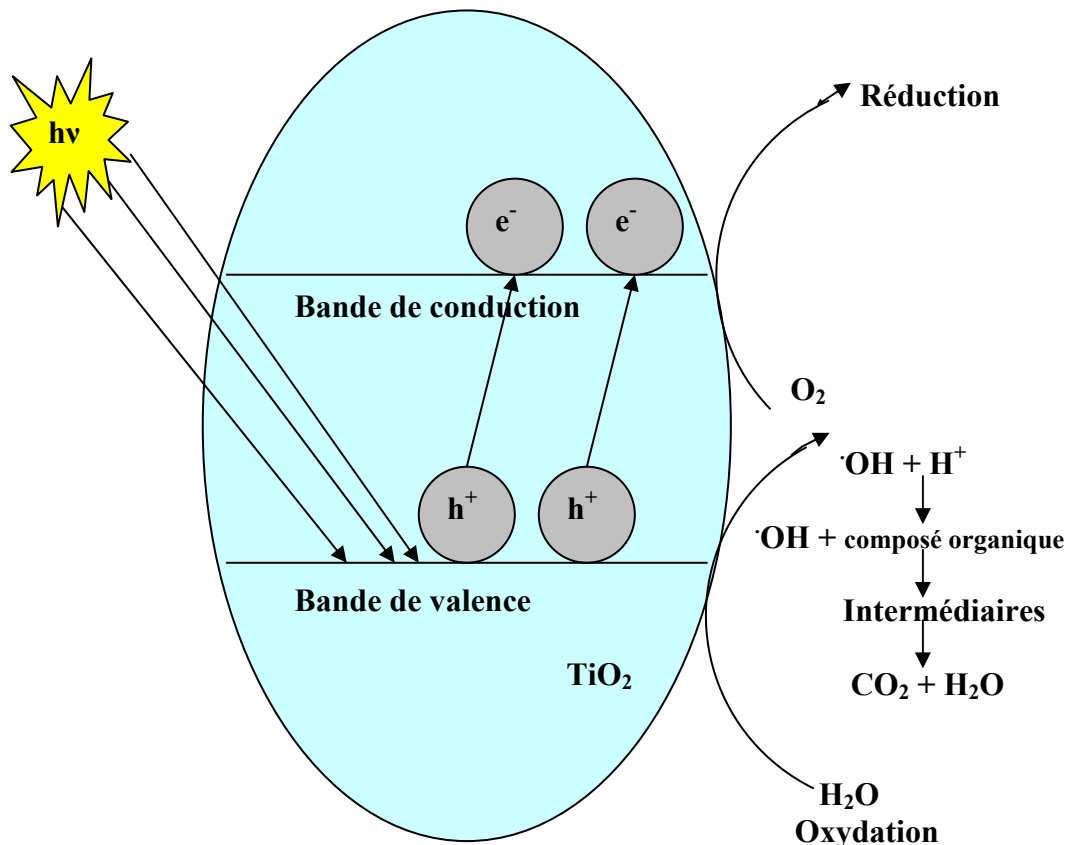


Figure 2.5: Schéma du mécanisme photocatalytique [66]

## **CHAPITRE 3 LES ARGILES PONTÉES**

### 3.1. Généralités

En tant que matière première brute, l'argile est donc un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines (quartz, calcite, feldspath,...) sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse.

L'intérêt accordé ces dernières années à l'étude des argiles par de nombreux laboratoires dans le monde se justifie par leur abondance dans la nature, l'importance des surfaces qu'elles développent, la présence des charges électriques sur cette surface et surtout l'échangeabilité des cations interfoliaires [75].

### 3.2. Bentonite

#### 3.2.1. Généralités

Le terme bentonite est le nom commercial de toute argile dont la majeure partie de sa composition ( $\approx 75\%$ ) est constituée par la montmorillonite. Cette dernière fût découverte pour la première fois en 1947 dans la montagne de Montmorillon près de Vienne en France.

La majeure partie de la bentonite exploitée dans le monde est utilisée comme liant du sable de moulage, dans l'industrie de la fonderie et aussi pour épaissir les fluides de forage.

Pour de nombreuses applications techniques, les bentonites brutes doivent être soumises à une préparation adaptée aux exigences de leur utilisation (activation). Ainsi, lors de l'activation alcaline, les bentonites calciques (les plus fréquentes) sont transformées par traitement avec de la soude en bentonites de sodium, qui se caractérisent notamment par une capacité de gonflement plus élevée.

L'activation avec des acides comme l'acide chlorhydrique augmente la porosité par dissolution périphérique des bentonites. Il en résulte un produit de haute capacité d'adsorption [75].

En Algérie, c'est dans l'Oranie (Ouest algérien) que se trouvent les gisements les plus importants de la bentonite. On relève en particulier ceux de M'zila (Mostaganem) et Hammam Boughrara (Maghnia) [76].

### 3.2.2. Structure cristalline du feuillet élémentaire de la montmorillonite

Suivant l'hypothèse d'HOFFMAN, MARSHALL et HENDRICKS (hypothèse qui reste la plus conforme avec les résultats des méthodes physiques d'analyses actuelles (DRX)), le feuillet des montmorillonites est constitué par une couche octaédrique d'alumine située entre deux couches tétraédriques (fig.3.1). Les feuillets sont continus selon la direction a et b et superposés suivant l'axe c (fig.3.2).

Chaque tétraèdre est formé d'un atome de silicium lié à quatre atomes d'oxygène, ces derniers occupent les sommets du tétraèdre avec l'atome « Si » au centre. Les trois oxygènes formant la base de l'édifice sont mis en commun avec trois autres tétraèdres avoisinants, l'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique du feuillet.

L'octaèdre est formé par six atomes d'oxygène dont certains peuvent être liés à un atome d'hydrogène (groupement hydroxyle OH) disposés aux sommets de l'édifice. Le centre du motif octaédrique est occupé par un cation trivalent ( $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ). De la même manière que les tétraèdres, les octaèdres forment la couche octaédrique du feuillet.

Les deux couches s'associent en mettant en commun les oxygènes aux sommets des tétraèdres.

Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons de cohésion (force de VANDER WAALS) et par des ponts d'hydrogènes s'établissant entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent [77].

Des substitutions dans le réseau cristallin apparaissent essentiellement en couche octaédrique où il y a remplacement partiel de l'aluminium par le magnésium. Le déficit de charge qui en résulte est compensé par les ions ( $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ) situés entre les feuillets et qui sont échangeables [78].

La distance basale de ces minéraux définit comme la hauteur de la maille ou encore appelée distance réticulaire est variable. Pour le cristal anhydre et en absence de molécules polaires entre les feuillets, elle peut aller de 9.6 Å jusqu'à la séparation complète. La montmorillonite avec le sodium comme cation échangeable forme une couche d'eau et une distance basale de 12.5 Å, alors qu'avec le calcium, elle en a deux et une distance de 15.5 Å [79].

La formule théorique de la structure citée ci-dessus sans les substitutions est la suivante:  $[(OH)_4 Si_8 Al_4 O_{20}] \cdot n H_2O$  [78].



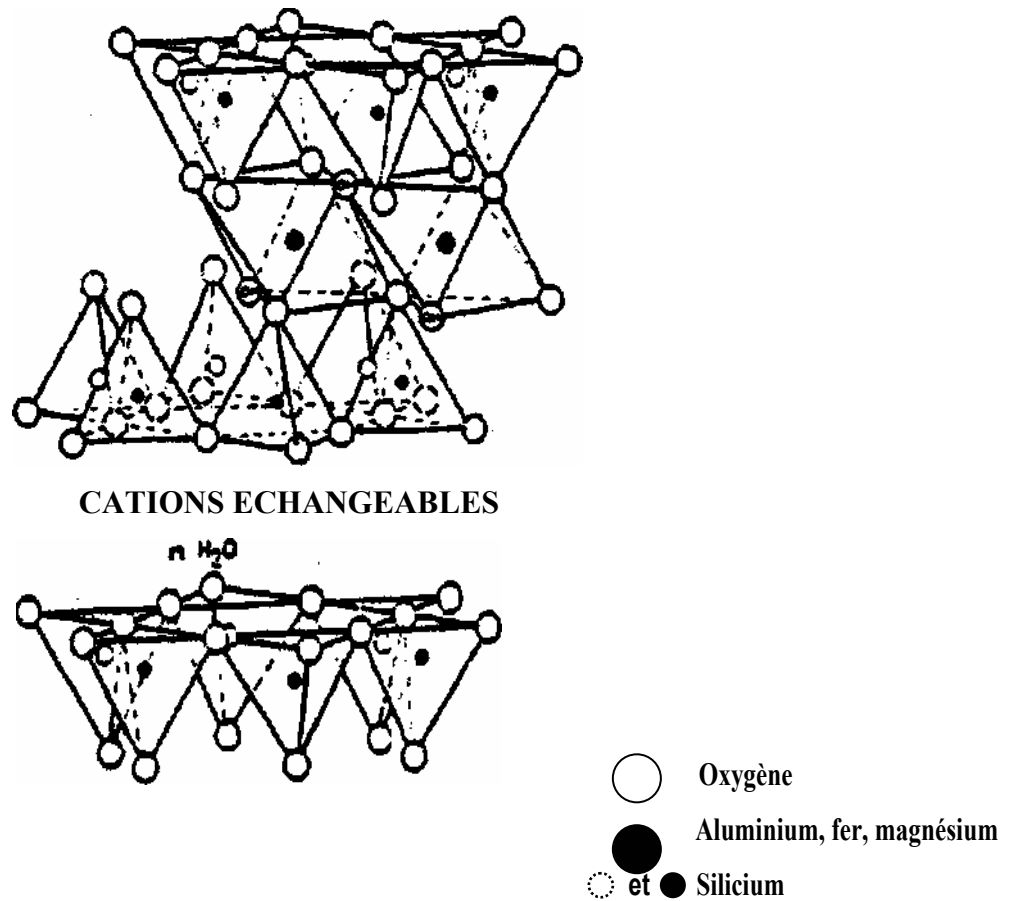


Fig.3.1: Schéma de la structure de la montmorillonite (d'après HOFFMAN, ENDEL et WILM 1933, MARSHALL 1935, HENDRICKS 1942) [77].

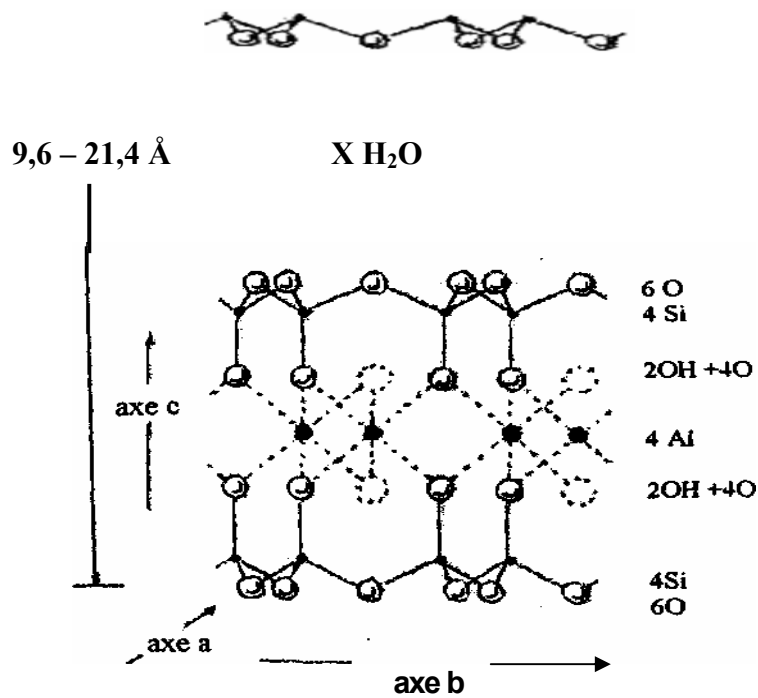


Fig.3.2: Structure de la montmorillonite d'après les travaux de Grim [77].

### 3.3. Argile pontée

Le pontage des argiles réside dans l'intercalation entre leurs feuillets de gros polycations métalliques simples ou mixtes dans le but d'obtenir des matériaux microporeux, à structure rigide, avec un grand espacement interfoliaire.

Habituellement, c'est la montmorillonite sodique qui est utilisée pour la préparation des argiles pontées par échange de cations compensateurs ( $\text{Na}^+$ ) avec des cations de polyhydroxymétalliques appelées polymères inorganiques [80].

A l'université Saâd Dahleb de Blida, les travaux dans ce domaine ont commencé au début des années 90. Dans ce sens, le laboratoire de Génie Chimique, sous la direction du Pr.H.KHALAF, s'est distingué par de nombreuses études que ce soit dans le cadre des projets de fin d'études [81], de magister [8, 82, 83] ou des publications internationales [9, 84-89]. D'autres études ont été réalisées au sein du département [90, 91].

La bentonite pontée par le titane a été préparée pour la première fois par STERTE en 1986 et YAMANAKA en 1987. Ils ont employé le  $\text{TiCl}_4$ ,  $\text{TiSO}_4$  et isopropoxide de titane, en tant que des réactifs primaires pour la préparation des agents de pontage. La synthèse bibliographique suivante nous permet de rassembler quelques travaux réalisés sur ce sujet en ordre chronologique:

\* J.STERTE (1986) a intercalé la bentonite par un polymère à base de titane [92]. Le polymère est obtenu grâce à l'hydrolyse partielle du tétrachlorure de titane ( $\text{TiCl}_4$ ) par une solution d'acide chlorhydrique à différentes concentrations et différents rapports molaires. Les résultats obtenus montrent que les piliers de  $\text{TiO}_2$  dans la montmorillonite provoquent un développement de la surface spécifique ( $200\text{-}350 \text{ m}^2/\text{g}$ ), et du volume poreux (environ  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) et une stabilité thermique jusqu'à  $700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

\* S.YAMANAKA et al. (1987) ont tenté de ponter la bentonite par le titane à partir de l'hydrolyse de l'isopropoxide de titane par l'acide chlorhydrique [93].

La taille des piliers était de  $13,5\text{-}17 \text{ \AA}$ , et la surface spécifique était environ  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ . Le matériau obtenu est thermiquement stable à une température supérieure à  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ . La fraction de  $\text{TiO}_2$  dans le complexe obtenu est de  $50 \%$  après une calcination à  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ .

\* J.STERTE (1989) a exploité les résultats obtenus en 1986, à l'application de quelques argiles pontées dans le domaine du craquage catalytique [94], cet auteur a prouvé que le matériau montm- $\text{TiO}_2$  est très stable thermiquement.

\* S.YAMANAKA et al. (1992) ont étudié les propriétés catalytiques d'une bentonite pontée par un mélange d'oxyde de silicium et d'oxyde de titane.

La distance basale du complexe obtenue atteint plus de 40 Å, déterminée après une calcination à 500 °C [95]. Les propriétés d'adsorption des échantillons calcinés étaient étudiées pour le gaz d'azote. La dimension des micro-pores est environ de 10-12 Å, formée entre les particules SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> et ces couches de silicium.

\* M.SYCHEV et al. (1992) ont utilisé une nouvelle méthode de préparation de bentonite pontée par le titane en utilisant des cations de lithium, cobalt et de calcium [96].

La bentonite pontée qui contient des cations du lithium a présenté à différentes températures la meilleure distance basale et la meilleure surface spécifique.

\* L.KHALFALLAH et al. (1994) ont consacré leur travail à l'étude des paramètres qui conditionnent la synthèse et la caractérisation des argiles intercalées par le titane [97]. Cette étude a montré que la nature de l'anion (Cl<sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) influe sur la dimension des poly-cations de titane et leur répartition entre les feuillets de l'argile et probablement aussi sur la nature de polymère de titane intercalé.

Ils ont montrés également que la calcination transforme les poly-cations entre les feuillets en piliers rigides d'oxyde de titane stables, et augmente la surface spécifique.

\* O.BOURAS et al. (1996) ont réussi à préparer un complexe inorgano-organo-argileux où ils ont intercalé la bentonite par un polymère cationique à base de titane, et ensuite par un tensioactif cationique (CTAC) [86]. Les résultats ont montré que la montm-TiH-CTAC présente un espacement interfoliaire supérieur à 20 Å et une grande stabilité thermique.

\* Z.DING et al. (1999) ont ponté la bentonite par le titane par la technique de sol-gel, en utilisant différentes méthodes de séchage, à l'air après une extraction de l'éthanol et un séchage supercritique: extraction de l'éthanol par un fluide supercritique (CO<sub>2</sub>) et calcination à 500 °C [98]. Ils ont étudié également les propriétés photocatalytiques pour l'oxydation du phénol contenu dans l'eau. Les différents essais ont montré que la bentonite pontée par le titane, obtenue par le séchage supercritique présente la meilleure activité photocatalytique.

\* R.Q.LONG et R.T.YANG (2000) ont trouvé que l'argile pontée Fe-TiO<sub>2</sub>-bentonite utilisée comme catalyseur est très active pour la réduction catalytique sélective de l'oxyde nitrique (NO) par l'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) [99]. Ce catalyseur est séché préalablement à 120 °C à l'air durant 12 h ensuite calciné à 400 °C durant 6 h. Ce catalyseur avait une surface spécifique de 237 m<sup>2</sup>/g. Ils ont étudié le rôle des oxydes des terres rares avec une valence variable (ex.CeO<sub>2</sub>, PrO<sub>1,83</sub> et TbO<sub>1,75</sub>) sur Fe-TiO<sub>2</sub>-bentonite. Ils ont trouvé que l'addition

d'une petite quantité ( $\leq 2\%$ ) de  $CeO_2$  et  $PrO_{1,83}$  à Fe-TiO<sub>2</sub>-bentonite augmente l'activité de la réduction catalytique sélective (par 35 %) en absence et en présence de H<sub>2</sub>O + SO<sub>2</sub> alors que TbO<sub>1,75</sub> n'améliore pas l'activité de la réduction catalytique sélective significativement. Lorsque une quantité un peu plus grande que précédemment de l'oxyde de cérium (5 %) est dopée dans Fe-TiO<sub>2</sub>-bentonite, l'activité de la réduction catalytique sélective diminue. Ils ont suggéré qu'une bonne dispersion de l'oxyde de cérium est avantageuse pour améliorer l'activité de la réduction catalytique sélective.

\* Z.DING et al. (2001) ont étudié deux types de bentonite pontée: TiO<sub>2</sub>-bentonite et SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-bentonite; synthétisées par la méthode de sol-gel. Un séchage supercritique et un traitement avec des surfactants d'ammonium quaternaire sont utilisés pour modifier la structure poreuse de l'argile résultée [100].

Ils ont trouvé que le séchage supercritique augmente la surface externe des bentonites pontées -dramatiquement- et le traitement avec les surfactants peut être utilisé pour modifier la taille des pores.

Dans TiO<sub>2</sub>-bentonite calcinée, des cristallites ultrafines dans la phase anatase, dont elles sont actives pour l'oxydation photocatalytique des produits organiques, sont observées.

Dans SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-bentonite, le titane est fortement dispersé dans la matrice de la silice et pas de phase de cristal observée.

Les sites hautement dispersés du titane sont des bons centres catalytiques pour l'oxydation sélective des composés organiques.

\* KEN-ICHI Shimizu et al. (2002) ont étudié la photo-oxydation sélective du benzène et du cyclohexane sur des argiles pontées par TiO<sub>2</sub> (mica, montmorillonite et saponite) [101]. La caractérisation des résultats indique que tous les types d'argile pontée par TiO<sub>2</sub> contiennent TiO<sub>2</sub> avec une structure similaire, anatase comme des petites particules, dans les différentes couches du silicate des argiles. Le polymère du titane est synthétisé par l'addition du tétraisopropoxyde du titane (Ti [i-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O] <sub>4</sub>) dans une solution aqueuse de l'acide acétique CH<sub>3</sub>COOH (80 %). L'effet du solvant sur la photo-oxydation du benzène sur l'argile pontée par TiO<sub>2</sub> est significatif. L'activité et la sélectivité sont augmentées par l'addition de l'eau (10 %) dans le solvant acétonitrile et elles sont encore augmentées lorsque la réaction s'est effectuée dans un environnement aqueux. Dans cette dernière condition, les argiles pontées par TiO<sub>2</sub> ont montré une sélectivité élevée aux oxygénâtes que TiO<sub>2</sub> (Degussa P25).

La distribution des oxygénâtes dépend aussi du type de l'argile pontée, indiquant que les propriétés photocatalytiques du  $\text{TiO}_2$  dépend fortement du type de l'argile pontée. Pour la photo-oxydation du cyclohexane, l'argile pontée par  $\text{TiO}_2$  a montré une sélectivité très élevée que  $\text{TiO}_2$ , c'est possible grâce à la nature hydrophobique de l'argile pontée.

\* J.L.VALVERDE et al. (2002) ont préparé l'argile pontée par le titane en utilisant une bentonite commerciale et un mélange réactionnel contenant l'ethoxyde du titane. La structure et les propriétés des bentonites pontées ont été étudiées par DRX,  $\text{N}_2$  adsorption, analyses chimiques, analyses thermiques et désorption d'ammoniaque à température programmée [102].

Des matériaux avec une grande teneur en micropores ( $\approx 90\%$ ) et un espacement basal d'environ  $24 \text{ \AA}$  ont été obtenus. Lorsque la synthèse s'est effectuée en utilisant un rapport molaire  $\text{HCl/Ti} = 2,5$ , un échantillon homogène avec une surface microporeuse élevée est obtenu. Les propriétés structurelles et texturales de Ti-bentonite sont accrues lorsque le processus s'est effectué à température ambiante et avec une lente vitesse d'addition de la solution pontante à la suspension argileuse. Il y a une limite en ce qui concerne le nombre d'espèce polynucléaire du titane dont il peut être incorporé comme piliers dans l'argile, et ceci a été trouvé d'être  $15 \text{ mmol Ti/g argile}$ . L'utilisation d'une suspension aqueuse de  $0,15\%$  d'argile donne des meilleures propriétés structurelles et texturales des Ti-bentonites synthétisées qui ont été trouvées d'être stable thermiquement jusqu'à  $500^\circ\text{C}$ .

\* G.MARCI et al. (2003) ont étudié la dégradation photocatalytique du toluène dans les deux régimes gaz-solide et liquide-solide en utilisant des échantillons du polycristalline de  $\text{TiO}_2$  Merck et  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 [4].

$\text{CO}_2$  et benzaldéhyde sont les produits de dégradation du toluène détectés dans la phase gazeuse en utilisant  $\text{TiO}_2$  Merck. En présence de la vapeur d'eau, ce catalyseur montre une activité stable, dont elle diminue beaucoup en absence de la vapeur d'eau. Au contraire,  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 produit  $\text{CO}_2$  et des traces de benzaldéhyde mais il se désactive continûment même en présence de la vapeur d'eau. Pour le régime liquide-solide, dans le but d'augmenter la vitesse de la réaction, un surfactant (tétradécyl diméthylamine-oxyde) est additionné au mélange réactionnel, les principaux intermédiaires de la dégradation du toluène étaient *p*-crésol et benzaldéhyde tandis que des traces de pyrogallol et l'alcool benzylique sont aussi trouvés. Acide benzoïque, hydroquinone et l'acide trans,trans muconique sont détectés uniquement avec  $\text{TiO}_2$  Merck.

\* Une grande activité a été trouvée dans l'étude de l'activité photocatalytique de Ti-montmorillonite pour un rapport de Ti/bentonite égal 10 mmol/g, préparée en utilisant HCl et calcinée par micro-ondes. Ce mélange est moins actif que TiO<sub>2</sub> P25 pour l'élimination de 4-chlorophenol dans l'eau, mais plus actif pour l'élimination du méthanol dans l'air [9].

## **CHAPITRE 4**

### **METHODES EXPERIMENTALES**

#### 4.1. Introduction

Le présent chapitre explique les techniques de préparation et de caractérisation de la bentonite pontée au titane et l'application de cette dernière dans le domaine de la photocatalyse pour l'oxydation sélective du toluène.

#### 4.2. Matériels et méthodes de caractérisation

##### 4.2.1. Produits et appareils

###### Produits et réactifs

- Bentonite brute de ROUSSEL (Maghnia)
- Chlorure de sodium (NaCl) 99.9 %
- Acide chlorhydrique (HCl) (Cheminova, 37.5 %)
- Nitrate d'argent (AgNO<sub>3</sub>) (Ampere, 99.9 %)
- Tétraisopropoxyde de titane (Ti (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) (Acros)
- Toluène (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>) (Cheminova, 99 %).
- Eau distillée

###### Appareillage

- Photoréacteur (Siemens 4000).
- Centrifugeuse (Itettich Universal 2S).
- Pompe péristaltique (VEB MLW Labortechnik).
- Pipette de Robinson-Kohn
- Four à moufle (Gepufte Siecherheit).
- Micro-ondes (Sfornatutto).
- Diffractomètre aux rayons X (DRX) (Siemens D5000).
- Spectrophotomètre infrarouge (IR) (Shimadzu FTIR 8900).
- Analyseur BET (Micromeritics ASAP 2010).

En plus des appareillages courants de laboratoire.

## 4.2.2. Méthodes de caractérisation des photocatalyseurs

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

L'examen aux rayons X peut fournir, par diffraction, des renseignements importants. En effet, il révèle la forme cristalline (dimension de la maille élémentaire, position des atomes) et les espèces chimiques et minéralogiques (calcite, quartz, feldspath...etc.).

L'une des méthodes la plus utilisée pour l'analyse des argiles est celle de DEBYE-SCHERRER qui consiste à mettre la substance en poudre fine dans un capillaire en verre que l'on place sur le trajet d'un faisceau étroit de rayons X monochromatique.

Ces derniers seront diffractés par les cristaux de l'échantillon dont l'orientation obéit à la loi de BRAGG suivante:  $\lambda = 2 d \sin \theta$ ..... (4.1)

Où: d: distance inter-réticulaire

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

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

L'appareil utilisé est un diffractomètre automatique de poudre de marque Philips équipé de:

- Un goniomètre vertical PW 1840 avec anticathode en cuivre et d'un filtre de nickel, travaillant sur une radiation monochromatique  $K\alpha$  du cuivre ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).
- Une fente variable automatique: réception 0,1 mm.

Les paramètres choisis sont:

- Une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.
- Une faible vitesse de rotation ( $0,01 \text{ } ^\circ\text{S}^{-1}$ ), avec un pas de  $0,01^\circ$  et un temps assez long pour obtenir des raies bien définies.

Le domaine observé de l'angle  $2\theta$  est compris entre  $2$  et  $80^\circ$  pour les bentonites brutes et purifiées et entre  $2$  et  $15^\circ$  pour les différentes montmorillonites pontées.

Les échantillons sont broyés dans un mortier en agate jusqu'à l'obtention d'une poudre adhérant parfaitement à la paroi du mortier.

Les conditions de préparation de tous les échantillons sont rigoureusement identiques en utilisant la méthode des agrégats orientés. Les suspensions diluées à 1 % dans l'eau distillée sont déposées sur des lames de verre ( $30 * 45 \text{ mm}^2$ ) et séchées à l'abri d'éventuelles contaminations par les produits organiques volatils ou de toutes autres perturbations. Ainsi, les feuillets de la montmorillonite (sodique ou pontée) sédimentent préférentiellement suivant leurs faces 001.



Après 24 heures de séchage, à température ambiante, on obtient une mince pellicule d'argile d'épaisseur uniforme collée à la paroi de la lame.

#### 4.2.2.2. Spectrophotométrie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF)

Cette méthode très fine permet d'atteindre en plus de l'organisation des atomes dans la maille déterminée par la diffraction des rayons X, d'autres éléments comme les énergies de liaison des atomes ou encore des renseignements sur la position et les énergies de liaison des protons du squelette. Ces points sont d'autant plus intéressants qu'ils échappent complètement à une étude par diffraction des rayons X. C'est pourquoi la spectroscopie infrarouge est considérée comme une technique supplémentaire qui complète admirablement la diffraction des rayons X.

Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre (Shimadzu FTIR 8900), sur une gamme de 400 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de 2  $\text{cm}^{-1}$ .

Les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille de KBr (1/200 en poids). Cette dernière, fixée sur un support, est placée sur le trajet du faisceau.

Les absorptions résultantes sont analysées en fonction de la longueur d'onde.

#### 4.2.2.3. Mesures texturales (méthode B.E.T)

L'une des propriétés les plus importantes des catalyseurs est sa surface spécifique. Quand la surface spécifique est grande la possibilité d'adsorption est grande aussi. Cela favorise la catalyse des solides. La détermination de la surface spécifique des catalyseurs solides se fait souvent par B.E.T (Brunauer, Emmett et Teller).

Cette méthode se base sur l'équation suivante:

$$\boxed{P / [V (P_0 - P)] = 1 / (C V_m) + (C - 1) / (C V_m) \cdot P / P_0} \quad (\text{Eq.4.1})$$

- P: la pression du gaz adsorbé.

- P<sub>0</sub>: la pression du gaz liquéfiée.

- V: le volume du gaz adsorbé.

- C: une constante.

- V<sub>m</sub>: le volume du gaz adsorbé pour la formation d'une monocouche sur la surface du solide.

Le plus souvent, l'équation (4.1) s'exprime sous une équation linéaire :

$$\boxed{P / [V (P_0 - P)] = f (P / P_0)}$$

La représentation graphique de  $P / [V (P_0 - P)]$  en fonction de  $P / P_0$  conduit à une droite pour les valeurs de pression relatives comprises entre 0.05 à 0.35.

La pente de la droite est  $K_1 = (C - 1) / (C V_m)$  et l'ordonnée est  $K_2 = 1 / (C V_m)$  permet de calculer le volume de la monocouche  $V_m$  et la constante  $C$ .

Connaissant la valeur  $V_m$ , on peut calculer la surface spécifique du solide selon la relation suivante:

$$S = (V_m N A_m) / V_0 \quad (\text{Eq.4.2})$$

- $S$ : la surface spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ ).
- $V_0$ : le volume molaire 22,4 L / mole.
- $N$ : le nombre d'Avogadro.
- $A_m$ : l'aire d'une molécule du gaz adsorbé ( $N_2 = 16,2 \text{ \AA}$ ).

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type (micromeritics ASAP 2010) par construction de l'isotherme en 4 points.

Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition ( $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote.

Pour cela; on met 0,15 g de chaque échantillon dans le tube et on met le tout dans l'appareil.

On laisse les échantillons durant 10 à 12 heures à haute température, ensuite on prend le poids (tube + échantillon). On les remet dans l'appareil et on les laisse une nuit.

Les échantillons sont tout d'abord dégazés à une température de  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant une durée de 16 h sous vide  $6,6.10^{-9}$  bar.

Les résultats sont affichés automatiquement sur ordinateur.

Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit ( $-195 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 4.2.2.4. Eude de l'acidité de surface (TPDA)

L'acidité de surface d'un solide est une propriété très importante qui conditionne le rendement et la sélectivité de certaines réactions chimiques catalysées par ce solide. L'acidité de ce solide peut également influencer la sélectivité de l'adsorption de deux molécules isomères lorsqu'il est utilisé en qualité d'adsorbant.

L'acidité totale représente le nombre total des sites acides des deux types d'acidité (Bronsted et Lewis). Sa détermination est réalisée par la désorption de l'ammoniac à température programmée (TPDA) à l'aide d'un analyseur de type micromeritics TPD/TPR 2900 avec un détecteur à conductivité thermique (TCD).

On forme des pastilles à partir de 0,2 g de chaque échantillon à l'aide d'une pastilleuse de type Graseby specas à une pression de 10 tonnes.

On prend le réacteur tubulaire en quartz, on met la laine de verre dans les trous et on le pèse. On prend à chaque essai le poids de (réacteur + laine de verre) et on le met dans l'appareil. On suit le mode opératoire suivant:

On casse les pastilles en petits morceaux, on les met dans le réacteur pour subir un prétraitement par un flux d'hélium avec un chauffage à 15°/mn jusqu'à la température de calcination de l'échantillon (400 °C). après une durée de 1 h à cette température, l'échantillon est refroidi à 180 °C et saturé pour une durée de 15 mn dans la vapeur d'ammoniac, l'échantillon est laissé ensuite être équilibré dans un flux d'hélium à une température de 180 °C durant 1 h.

L'ammoniac est alors désorbé par un chauffage à raison de 15°/mn jusqu'à 400 °C.

Les signaux de température et de détecteur sont suivis simultanément.

L'acidité totale est définie comme étant la densité totale des sites acides, obtenue par intégration de l'aire au-dessous des courbes (TPD de l'ammoniac en fonction de la température de désorption).

Les résultats sont affichés automatiquement sur ordinateur par utilisation du poids de l'échantillon après analyse.

#### 4.2.3. Méthode d'analyse des solutions traitées

##### Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est un procédé physico-chimique de séparation des constituants d'un mélange. Elle est devenue une méthode analytique de tous premier plan pour identifier les composés d'une phase liquide homogène.

Le principe repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre mobile, se déplace au contact de la phase stationnaire. L'entraînement à des vitesses différentes des composés présents, par la phase mobile conduit à leur séparation.

Les dosages sont réalisés avec une chaîne chromatographique constituée d'une pompe (Shimadzu LC-10AT), d'un dégazeur (Shimadzu DGV-14A), d'un autoinjecteur muni d'une boucle d'injection de 20  $\mu\text{l}$ , d'une colonne C18 (125\*46 mm) Nucleosil 100-5, d'un intégrateur (Shimadzu C-R8A) et d'un détecteur UV de type Shimadzu SPD-10AV (calé sur le maximum d'absorption UV du composé utilisé).

La phase éluante acétonitrile / eau (65 / 35 en volume) est préalablement filtrée et dégazée avant l'utilisation. Le débit de la pompe est fixé à 0,8  $\text{ml}\cdot\text{mn}^{-1}$ .

Les analyses sont effectuées après séparation du catalyseur par filtration.

### 4.3. Préparation des photocatalyseurs à base de la bentonite

Pour obtenir des matériaux microporeux, thermostables, caractérisés par de grandes distances basales et de grandes surfaces spécifiques à partir d'une argile montmorillonite, on procède à l'intercalation de cette dernière par des polycations de titane, ces matériaux seront testés en tant que photocatalyseurs dans l'oxydation sélective du toluène.

#### 4.3.1. Purification de la bentonite

##### a) Traitement préliminaire

Toutes les expériences dans ce travail ont été réalisées sur un même lot de bentonite provenant du gisement de ROUSSEL (Maghnia-Algérie).

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite,...), mais aussi à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques. Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies, de taille inférieure à 2 micromètres ( $< 2\mu\text{m}$ ), qui correspondent à la montmorillonite.

Du point de vue pratique, ce procédé de purification consiste à disperser la bentonite dans de l'eau distillée, qu'on soumet à une bonne agitation pendant 8 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension afin d'assurer une meilleure dispersion (obtention d'une solution colloïdale). Après décantation, le surnageant est remplacé par une solution de NaCl (1N) et la suspension est soumise de nouveau à une agitation mécanique pendant une durée de 3-4 h de contact afin de rendre l'échantillon homoionique sodique (montm-Na); puis le liquide est séparé par une simple décantation.

Ce procédé est répété quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables par  $\text{Na}^+$ . Cette opération est suivie de plusieurs lavages successifs avec l'eau distillée, afin d'éliminer l'excès de NaCl, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse

devienne difficile. Par cette méthode, on fait la conversion de la montmorillonite en montmorillonite sodique homoionique. On la symbolisera dans la suite de notre travail par montm-Na.

On complète le volume jusqu'à 8 L de l'eau distillée, on met la suspension dans des cylindres gradués à sédimentation (éprouvette de 2 L) et on laisse reposer (durant 8 h). Ces cylindres sont gardés à température ambiante, le temps et la profondeur du prélèvement dépendent des dimensions des particules de la fraction.

Par un calcul simple, basé sur la loi de Stocks, on peut déterminer les temps nécessaires pour que les particules de diamètre supérieur à 2  $\mu\text{m}$  se trouvent en dessous de 10 cm de profondeur. Après 8 h on fait le siphonage (récupération) de la fraction montmorillonitique dont la taille des particules est inférieure à 2  $\mu\text{m}$  par aspiration à l'aide d'une pipette Robinson-Köhn.

Après chaque prélèvement, on complète le volume de la fraction restante de la suspension par l'eau distillée et on agite pendant 5 mn, on laisse la suspension au repos de nouveau pour 8 h encore et on répète l'opération jusqu'à ce que la suspension en profondeur de 10 cm devienne limpide après 8 h de repos.

#### b) Elimination des sels résiduels

Les lavages successifs de la bentonite par l'eau distillée ne permettent pas l'élimination de tous les sels. Au fur et à mesure que la concentration du sel dans la suspension diminue, la séparation liquide/solide devient difficile. C'est pourquoi, on procède à une séparation par centrifugation à une vitesse de 3000-3500 tours/mn pendant 15 mn. Le surnageant est jeté et on récupère la couche de solide supérieure d'une couleur claire. On doit noter qu'au cours de ces différentes opérations les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz...etc.) sont éliminées.

Enfin pour éliminer les sels résiduels, on procède au traitement final des échantillons "montm-Na" par dialyse. Les montmorillonites sodiques en suspension ainsi obtenues et mises dans des sacs à dialyse qu'on a fabriqué en membranes d'acétates de cellulose (cellophane) sont plongés dans de grands récipients (bêchers de 3 L) remplis à moitié par de l'eau distillée. Celle-ci est changée régulièrement toutes les 24 heures (durant environ 7 jours) jusqu'à conductivité constante ou jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent s'avère négatif, afin d'éliminer tous les ions chlorures.

Il faut signaler à ce passage que la dialyse ne doit pas être poursuivie trop longtemps si l'on veut éviter l'hydrolyse de l'argile: une fraction de magnésium Mg et d'aluminium Al

de la couche octaédrique peut être libérée et vient occuper les sites d'échange au détriment du sodium Na.

Par la suite, la montm-Na obtenue est séchée dans une étuve à 40 °C pendant 72 heures.

#### 4.3.2. Préparation des argiles pontées

Pour réaliser le pontage de la bentonite, et après une recherche bibliographique qui nous a permis de connaître différentes méthodes de pontage [86, 92, 93, 97, 99, 100-102], on a procédé à l'utilisation de la méthode suivante:

##### a) Synthèse du polymère cationique (solution pontante)

Dans ce cas, on utilise une méthode appelée « méthode de sol-gel » où on a préparé une solution colloïdale de titane par l'ajout de l'isopropoxyde de titane  $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$  à une solution d'acide chlorhydrique (5 N) avec un rapport molaire égal 2,5. Le mélange est laissé sous agitation pendant 3 h à température ambiante.

##### b) Pontage de la montm-Na

Le polymère est ajouté à une suspension aqueuse de montm-Na (0,5 % mass) initialement bien homogénéisée, goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique, avec un débit faible (0,4 ml/mn) et sous agitation, d'une façon à avoir un rapport molaire de 10 mmol de titane par gramme de montm-Na.

Après 12 h d'agitation, à l'aide d'un agitateur rapide l'argile a subi une centrifugation et lavage avec de l'eau distillée, puis elle est séchée dans une étuve à 40° pendant 72 heures à l'abri de toute contamination extérieure surtout par les produits organiques volatils.

La poudre obtenue est soumise à une calcination à 400 °C dans le four pendant 3 h, une autre quantité de cette poudre est séchée dans le micro-ondes durant 15 mn puis calcinée durant 10 mn aux micro-ondes.

#### 4.4. Conduite des essais de l'oxydation photocatalytique sélective du toluène

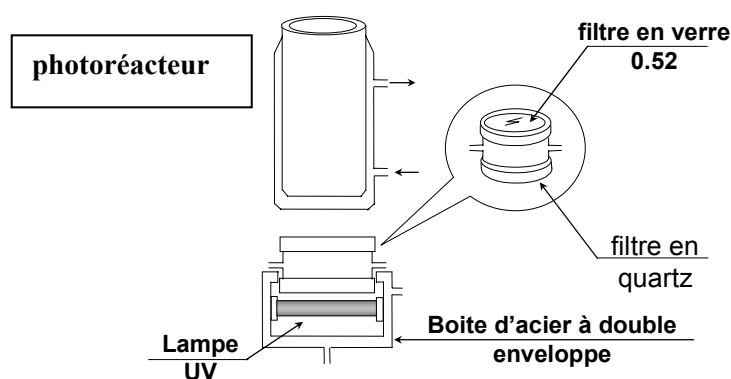
Dans cette partie, on va utiliser notre matériel synthétisé précédemment ainsi que le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 (commercial) comme photocatalyseurs pour l'oxydation sélective du toluène en benzaldéhyde.

##### 4.4.1. Description de l'installation

Le photo-réacteur utilisé pour la réalisation de ce travail est en pyrex de forme cylindrique (diamètre: 40 mm, hauteur: 120 mm). La capacité volumique du photo-réacteur est 100 ml, on le place verticalement à une distance de 3 cm d'une lampe à vapeur de mercure, cette dernière est recouverte d'un filtre en verre qui ne laisse passer que des

radiations dont la longueur d'onde est  $\lambda \geq 340$  nm. Une agitation magnétique est assurée au sein du photo-réacteur pour avoir une bonne suspension du photo-catalyseur et une uniformité du mélange réactionnel, d'une part, et augmenter la surface de contact entre le photocatalyseur et la solution, d'autre part.

Le refroidissement de la lampe est assuré par une circulation d'eau à travers une boîte d'acier à double enveloppe. Le schéma du photo-réacteur est représenté sur la figure 4.1 ci-dessous:



**Fig.4.1.** Schéma du photoréacteur

La caractérisation des produits de réactions est déterminée à des intervalles de temps à l'aide d'un appareil de chromatographie liquide à haute performance (HPLC).

Les différents types de catalyseurs ont été utilisés sous forme de poudre fine.

Les conditions chromatographiques optimales appliquées sont:

- Colonne .....C18 (125mm\*46mm).
- Phase mobile.....eau / acétonitrile (35 /65) (V /V).
- Débit de la phase mobile.....0,8 ml /mn.
- Longueur d'onde.....254 nm.
- Volume d'injection.....20  $\mu$ l.

#### 4.4.2. Préparation des solutions étalons

Une série de solutions à 20 ppm de: toluène; benzaldéhyde; *p*-crésol; alcool benzylique; acide benzoïque; pyrogallol et hydroquinone est injectée aux conditions chromatographiques citées précédemment.

#### 4.4.3. Essais préliminaires: photolyse – catalyse

On a procédé à un essai de photolyse, en mettant 20 ml de solution aqueuse de toluène à 500 ppm (en absence du catalyseur) sous les radiations d'ultraviolet et en suivant les produits de la réaction pour chaque une demi-heure d'irradiation durant 3 h de réaction. D'autre part, on a soumis 20 ml de solution aqueuse du toluène (500 ppm) avec 50 mg de catalyseur calciné aux micro-ondes à une oxydation en absence de la lumière. La caractérisation des oxygénâtes est déterminée par l'analyse de la solution pour chaque une demi-heure d'irradiation durant 3 h de la réaction.

#### 4.4.4. Photo-oxydation du toluène en présence de la bentonite pontée au titane

Pour l'étude de l'activité photocatalytique des catalyseurs préparés et la sélectivité de la réaction d'oxydation du toluène par rapport au benzaldéhyde, on a préparé une solution aqueuse du toluène à 20 ppm et on a introduit 50 mg de catalyseur calciné aux micro-ondes dans 20 ml de cette solution qui a été soumise ensuite sous les radiations lumineuses. On a suivi par la suite les produits de la réaction en faisant un prélèvement pour chaque une demi-heure d'irradiation durant 4 h de la réaction. L'échantillon à analyser subit une filtration par des filtres d'acétate de cellulose (0,45  $\mu\text{m}$ ) avant de l'analyser. Ceci permet de séparer le catalyseur de la solution.

#### 4.4.5. Etude de l'influence de la concentration initiale du toluène sur la sélectivité et le rendement de la réaction

Pour connaître l'influence de la concentration initiale du toluène, sur le déroulement de la réaction d'oxydation photocatalytique sélective, des essais ont été effectués en prenant des concentrations de départ en toluène différentes (50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm), en gardant les mêmes conditions prises précédemment (20 ml de solution et 50 mg de catalyseur calciné aux micro-ondes). La caractérisation des oxygénâtes (produits de réaction) est déterminée par l'analyse de la solution pour chaque une demi-heure d'irradiation pour une durée de 4 h de la réaction.

#### 4.4.6. Etude de l'influence du mode de calcination du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction

Afin de connaître l'influence du mode de calcination du catalyseur sur la réaction d'oxydation photocatalytique sélective, on a introduit 50 mg de catalyseur calciné au four dans six solutions aqueuses de toluène de concentration différentes (20, 50, 100, 200, 300, 400, 500 ppm), en gardant les mêmes conditions prises précédemment (20 ml de solution).



On a suivi les produits de la réaction, en faisant une analyse pour chaque une demi-heure d'irradiation durant 4 h de la réaction.

#### 4.4.7. Etude de l'influence de la concentration du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction

Afin d'étudier l'influence de la concentration du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction d'oxydation photocatalytique du toluène, on a préparé les deux solutions aqueuses suivantes:

- Une solution aqueuse du toluène à 500 ppm avec 20 mg du catalyseur calciné aux micro-ondes.
- Une solution aqueuse du toluène à 500 ppm avec 100 mg du catalyseur calciné aux micro-ondes.

Le volume de la réaction est 20 ml pour les deux solutions préparées.

La caractérisation des oxygénates est déterminée par l'analyse de la solution pour chaque une demi-heure d'irradiation et pour une durée de 2 h de la réaction.

#### 4.4.8. Etude de l'influence de la nature du solvant sur la sélectivité et le rendement de la réaction

Pour l'étude de l'influence de la nature du solvant sur la sélectivité et le rendement de la réaction d'oxydation photocatalytique du toluène, on a préparé cinq échantillons de volume de 20 ml pour chacun, on a mis dans chaque échantillon 50 mg du catalyseur calciné aux micro-ondes. Les concentrations du toluène des échantillons préparés sont les suivantes:

- 50 % toluène avec 50 % acétonitrile.
- 50 % toluène avec 50 % acétonitrile / H<sub>2</sub>O (50 / 50) en volume.
- 25 % toluène avec 75 % acétonitrile / H<sub>2</sub>O (50 / 50) en volume.
- 25 % toluène avec 75 % acétonitrile / H<sub>2</sub>O (75 / 25) en volume.

Au cours de l'analyse, on a fait une dilution à 500 ppm pour chaque échantillon.

La caractérisation de produits de réaction est déterminée par l'analyse de la solution pour chaque une demi-heure d'irradiation durant 2 h de la réaction.

#### 4.4.9. Photo-oxydation du toluène en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P25

L'oxyde de titane commercial TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (contient environ 80 % anatase et 20 % rutile, sa surface spécifique est de 50 m<sup>2</sup>/g) a toujours présenté une grande activité photocatalytique dans des centaines de travaux. C'est pour ça, il est utilisé comme standart

de comparaison. Pour cela, on a fait un essai de l'oxydation photocatalytique du toluène en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 commercialisé sous forme de poudre très fine.

Pour cela, on a introduit 15 mg de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 dans 20 ml de solution aqueuse de toluène (500 ppm). La caractérisation des oxygénâtes est déterminée par l'analyse de la solution pour chaque une demi-heure d'irradiation durant 2 h de la réaction.

#### 4.5. Modélisation de la réaction d'oxydation photocatalytique sélective du toluène

L'oxydation photocatalytique de la majorité des composées organiques est bien décrite par une cinétique de premier ordre pour les solutions diluées. La cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood (L-H) représentant le caractère catalytique hétérogène du système réactionnel [103]:

$$r_0 = k_0 \theta_0$$

$$r_0 = k_0 K C_0 / (1 + K C_0 + K' C')$$

où:  $K = k_{\text{ads}} (\text{soluté}) / k_{\text{des}} (\text{soluté})$

$$K' = k_{\text{ads}} (\text{solvant}) / k_{\text{des}} (\text{solvant})$$

Pour les solutions diluées, on a  $K'C' = \text{constante}$ . Ceci mène à l'équation suivante :

$$r_0 = k_0 K C_0 / (1 + K C_0)$$

La forme linéaire du modèle (L-H) est montrée dans l'équation ci-dessous:

$$1 / r_0 = 1 / k_0 + 1 / k_0 K C_0$$

Où:  $r_0$ : vitesse initiale de l'oxydation du réactif (mg / L min)

$C_0$ : concentration d'équilibre du soluté (mg / L)

$k_0$ : constante de la vitesse de la réaction (mg / L min)

$K$ : constante d'équilibre d'adsorption d'une monocouche du réactif à la surface du catalyseur (L / mg)

Le modèle (L-H) est établi pour décrire la dépendance de la vitesse de la réaction observée avec les concentrations initiales du soluté. Pour cette raison, on a appliqué ce modèle pour les résultats obtenus précédemment (4.4.4; 4.4.5 et 4.4.6) à différentes concentrations, pour les deux types de photocatalyseur (calciné aux micro-ondes et au four).

## CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSION

### 5.1. Caractérisation des catalyseurs

#### 5.1.1. Analyse par diffraction aux rayons X (D.R.X)

##### a) Purification de la bentonite

De l'examen des résultats d'analyses réalisées par la diffraction des rayons X (fig.5.1) on remarque que:

- L'échantillon de la bentonite brute est composé d'une fraction importante de minéraux argileux et d'une faible quantité d'impuretés cristallines comme il est montré dans le tableau suivant:

Tableau 5.1: Résultats d'analyse par la diffraction des RX de la bentonite brute

Phase argileuse	Montmorillonite [(Na,Ca) <sub>0.3</sub> (Al,Mg) <sub>2</sub> Si <sub>4</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O]	2θ (°)	4,55	20	35,4
		d (Å)	15,82	4,46	2,45
	Kaolinite [Al <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (OH) <sub>4</sub> ]	2θ (°)	12,5	20,15	36
		d (Å)	7,17	4,26	2,46
	Illite [K (AlFe) <sub>2</sub> AlSi <sub>3</sub> O <sub>10</sub> (OH) <sub>2</sub> . H <sub>2</sub> O]	2θ (°)	8,8	19,7	31,5
		d (Å)	10,02	4,46	2,84
Impuretés Cristallines	Quartz [SiO <sub>2</sub> ]	2θ (°)	26,6	20,9	-
		d (Å)	3,34	4,26	-

Ces résultats montrent une prédominance de la montmorillonite et l'existence de la kaolinite, de l'illite et d'autres impuretés cristallines tel que le quartz.

Sachant que même un faible pourcentage de ces impuretés peut affecter les propriétés physico-chimiques de la montmorillonite, l'étape de traitement préliminaire de la bentonite brute devient très importante avant d'entamer l'étape de pontage.

- Le diffractogramme de la bentonite homoionique sodique montre clairement l'efficacité du procédé de traitement qui se traduit par la disparition de la plupart des pics caractérisant les impuretés. Cependant la raie correspondante au quartz et qui est située à  $2\theta = 26,6^\circ$  n'a pas été complètement disparue mais elle est devenue moins intense.

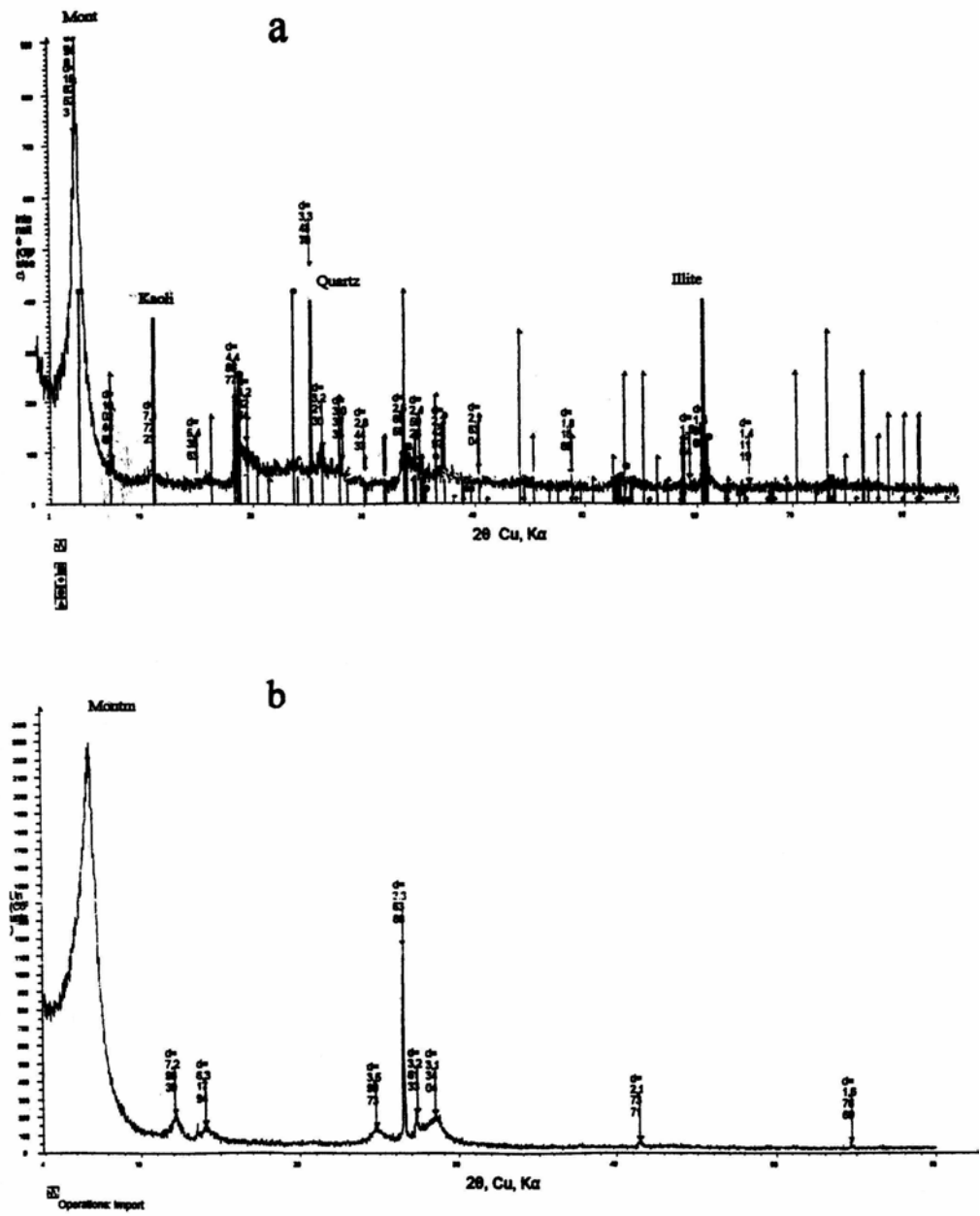


Fig.5.1: Diffractogrammes de RX des échantillons: a) bentonite brute  
b) bentonite homoionique sodique

On remarque également l'augmentation de l'intensité de la raie située à  $2\theta = 4,55^\circ$ , qui caractérise la montmorillonite. La distance interfoliaire de l'argile est réduite de 1,58 nm (l'état brute) à 1,29 nm (l'état purifié), ce qui implique l'homoionisation de la bentonite traitée en échangeant les différents cations existants entre les feuillets de la bentonite brute par les cations de sodium ( $\text{Na}^+$ ).

b) Bentonite pontée à base de Ti  $(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$

Dans ce qui se suit, le diffractogramme des échantillons de montm-Na pontés par le titane seront limités entre  $2\theta = 1^\circ$  à  $2\theta = 10^\circ$ , afin de vérifier l'évolution de la distance basale de la montmorillonite. On note que la raie  $d_{001}$  caractéristique de la montmorillonite pontée est toujours située entre  $2\theta = 4^\circ$  et  $2\theta = 6^\circ$ .

Dans ce cas et durant la préparation de l'agent de pontage; la solution commence à changer de couleur après 2 h d'agitation et puis elle devient plus en plus trouble et visqueuse. Ceci peut indiquer la formation des particules d'oxyde de titane dans un milieu visqueux.

Le diffractogramme D.R.X obtenu pour l'analyse de montm-Ti calcinée aux micro-ondes est semblable à celui obtenu pour montm-Ti calcinée au four.

L'analyse du diffractogramme obtenu par D.R.X (fig.5.2) montre que la distance basale de la montmorillonite a augmenté jusqu'à 2,2 nm.

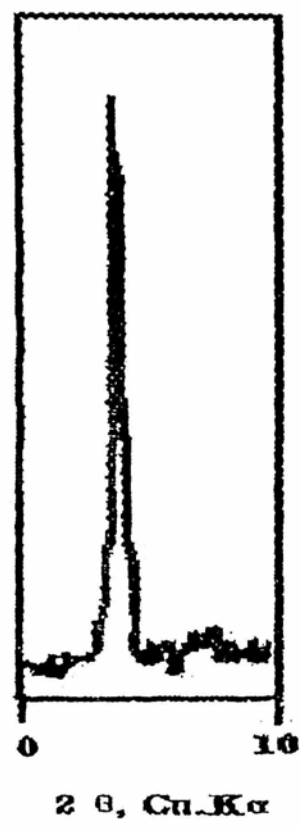
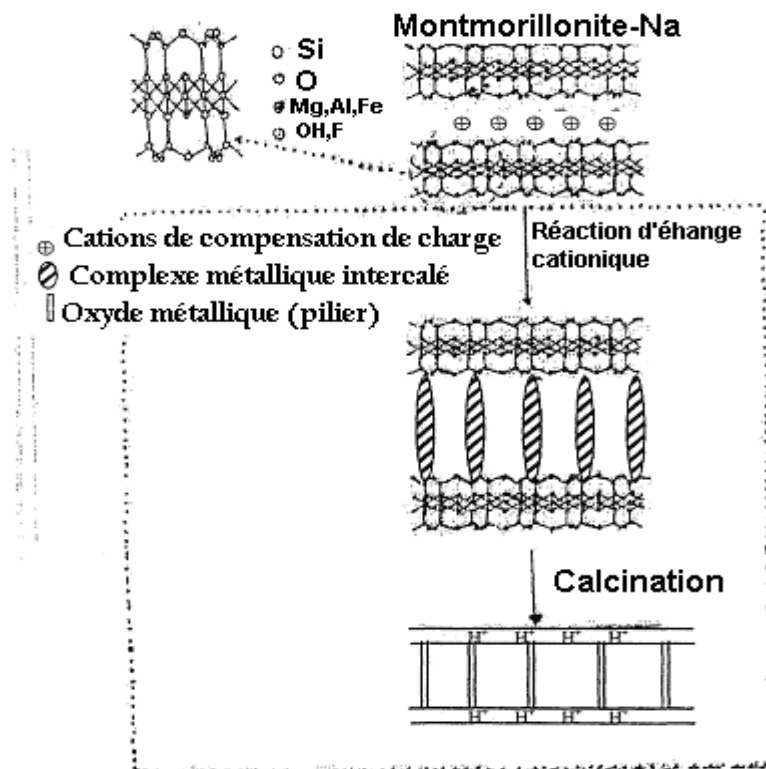


Fig.5.2: Diffractogramme de RX de la montmorillonite pontée préparée à base de  $[\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4]$

D'après ce résultat, on constate que le pontage de la montmorillonite par le titane a été réalisé par un échange entre les cations interfoliaires ( $\text{Na}^+$ ) et des particules de titane qui sont probablement chargées positivement dans un milieu à faible pH.

Le processus d'intercalation et de calcination peut être schématisé sur la figure (5.3) qui suit:



**5.3: Modèle schématique de processus d'intercalation des feuillets et formation des argiles à piliers**

### 5.1.2. Analyse par infrarouge (IR)

On représente par la figure (5.4) les spectres infrarouges des montmorillonites purifiée et pontée.

On remarque que le spectre de montmorillonite pontée (calcinée aux micro-ondes et au four) présente les mêmes bandes d'absorption caractéristique des smectites, et on n'a pas observé de grandes différences entre les échantillons purifié et ponté.

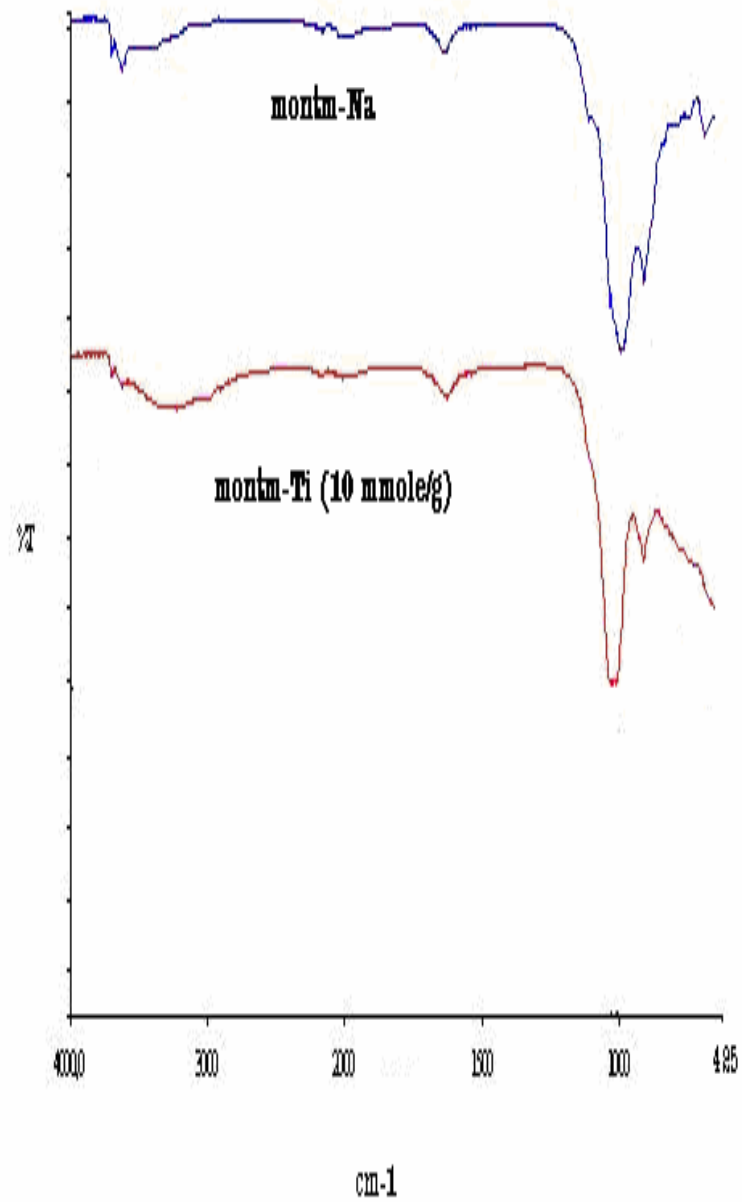
Les bandes situées entre  $3000-3700\text{ cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations d'élongation des groupements O-H: soit de la couche octaédrique soit de l'eau interfoliaire.

La bande située à  $1654,63\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de déformation des molécules  $\text{H}_2\text{O}$  adsorbées entre les feuillets de l'argile.

La bande la plus intense qui apparaît entre  $900-1100\text{ cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de la valence de la liaison Si-O.

Les deux bandes qui apparaissent entre  $425-1000\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux vibrations de déformation de Si-O-Mg et Si-O-Al en position octaédrique.





**Fig.5.4: Spectres IR des bentonites purifiée et pontée :a) montm-Na  
b) montm-Ti**

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

Les espacements basaux obtenus pour les feuillets de la montmorillonite sont confirmés, là aussi, par le grand développement du réseau microporeux et les grandes surfaces spécifiques. Les résultats sont présentés dans le tableau (5.2) ci-dessous:

Tableau 5.2: Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux des différents échantillons

	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)
bentonite brute	50	0,06
montm-Na	85	0,08
montm-Ti (calcinée au four)	274	0,20
montm-Ti (calcinée aux micro-ondes)	283	0,22

Les montm-Ti calcinées présentent des surfaces B.E.T nettement supérieures à celles de la bentonite brute ou purifiée, indiquant par là, la réalité de l'insertion, en parfait accord avec les résultats de D.R.X obtenus. Cette différence au niveau de la surface B.E.T est attribuée seulement à la variation de la microporosité en parfait accord avec les résultats diffractométriques qui donnent des espacements basaux très importants pour les montm-Ti et par conséquent la fixation d'une grande quantité de molécules N<sub>2</sub>.

Enfin, on constate que les surfaces B.E.T ne varient que très peu avec le mode de calcination (four et micro-ondes).

### 5.1.4. Etude de l'acidité de surface (TPDA)

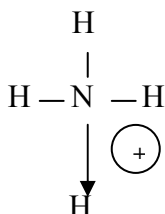
Dans le cadre de l'étude de surface, on s'est intéressé à l'évaluation de l'acidité totale. On a utilisé pour cela une méthode qui consiste à déterminer le taux total des sites sur la surface du solide. Les échantillons soumis à cette mesure sont respectivement: montm-Na, montm-Ti calcinée aux micro-ondes et montm-Ti calcinée au four.

Les résultats de l'acidité totale sont présentés dans le tableau (5.3) qui suit:

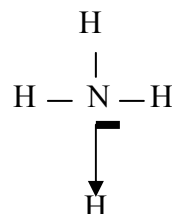
Tableau 5.3: Valeurs d'acidité totale des différents échantillons

	montm-Na	montm-Ti calcinée aux micro-ondes	montm-Ti calcinée au four
acidité totale (mmol NH <sub>3</sub> / g solide)	0,25	0,49	0,47

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



Site de Brønsted



Site de Lewis

Les montm-Ti calcinées soit aux micro-ondes, ou au four présentent des valeurs d'acidité voisines. L'acidité de Brønsted résulte en partie de la production de protons par dissociation de l'eau résiduelle interlamellaire; les piliers hydroxy-métalliques constituent une deuxième source de protons. L'acidité de Lewis provient de la création (par activation thermique) de lacunes de coordinence du titane. Ces nouveaux matériaux peuvent trouver leur application dans le domaine de la catalyse.

## 5.2. Essais de l'oxydation photocatalytique sélective du toluène

### 5.2.1. Chromatogramme des étalons

Le chromatogramme des étalons de: toluène, benzaldéhyde, *p*-crésol, alcool benzylique, acide benzoïque, pyrogallol et hydroquinone est représenté dans l'appendice B.

### 5.2.2. Test de photolyse

Les valeurs des essais de l'oxydation du toluène sous l'effet des radiations lumineuses ultraviolettes et en absence du catalyseur sont représentées dans le tableau (5.4). Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 180 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.4: Résultats de la photolyse du toluène (500 ppm)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	448,78	30,6	20,1	0,32	0,15	0,04	0,01
	60	448,47	30,8	20,2	0,33	0,15	0,04	0,01
	90	448,14	31	20,3	0,33	0,16	0,05	0,02
	120	448,04	31,1	20,3	0,33	0,16	0,05	0,02
	150	447,98	24,25	17,45	4,68	3,36	1,26	1,02
	180	447,80	21,05	15,05	6,53	5,86	2,37	1,34

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de benzaldéhyde en fonction du temps (fig.5.5).

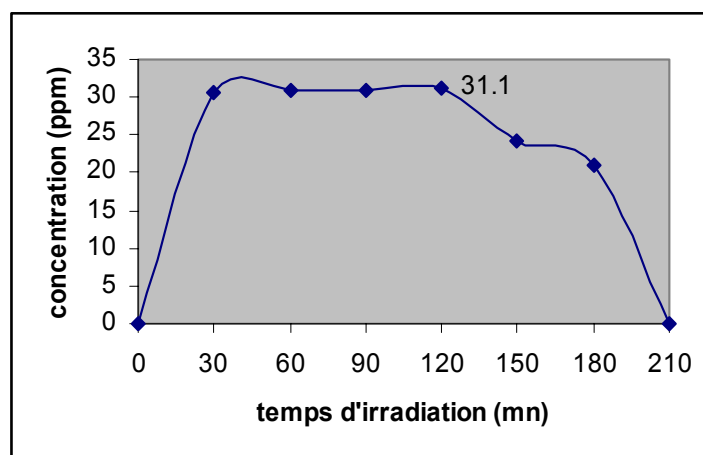


Fig.5.5: Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps en absence du Photocatalyseur

Les valeurs de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde sont représentées dans le tableau (5.5) suivant:

Tableau 5.5: Résultats de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde en absence du Photocatalyseur

		Rendement en benzaldéhyde (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
Temps d'irradiation (mn)	30	6,12	59,74
	60	6,16	59,77
	90	6,20	59,78
	120	6,22	59,85
	150	4,85	46,62
	180	4,21	40,32

D'après ce résultat, on constate que l'effet des radiations lumineuses sur l'oxydation du composé organique est faible et que le processus de photolyse est très lent, d'où la sélectivité et le rendement maximums sont très faibles; ne dépassent pas 59,85 et 6,22 % respectivement.

### 5.2.3. Test de catalyse

Les valeurs de l'oxydation du toluène en absence de la lumière sont représentées dans le tableau (5.6). Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 180 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.6: Résultats de catalyse de toluène (500 ppm)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-Aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	452,04	28,65	18,85	0,3	0,12	0,03	0,01
	60	451,68	28,90	18,95	0,31	0,12	0,03	0,01
	90	451,35	29,1	19,05	0,31	0,13	0,04	0,02
	120	451,25	29,2	19,05	0,31	0,13	0,04	0,02
	150	451,15	23,55	16,62	3,86	2,63	1,21	0,98
	180	450,2	20,5	14,5	6,15	5,23	2,15	1,27

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de benzaldéhyde en fonction du temps et en absence de la lumière (fig.5.6).

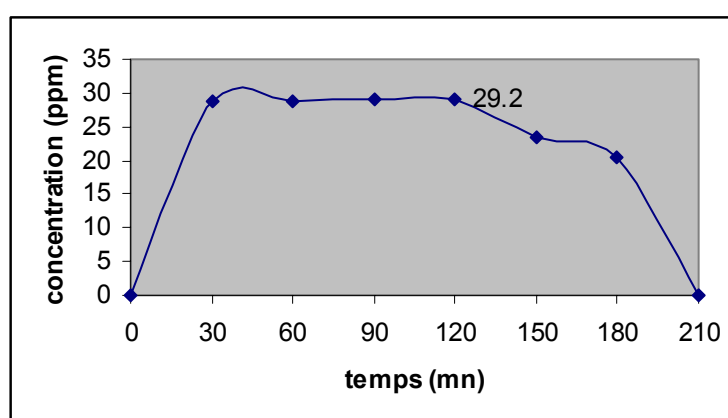


Fig.5.6: Concentration de benzaldéhyde en fonction du temps en absence de la lumière

La concentration maximale en benzaldéhyde est obtenue après 2 h de la réaction.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde sont représentées dans le tableau (5.7) suivant:

Tableau 5.7: Résultats de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde en absence de la lumière

		Rendement en benzaldéhyde (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
Temps d'irradiation (mn)	30	5,73	59,74
	60	5,78	59,81
	90	5,82	59,82
	120	5,84	59,9
	150	4,74	48,21
	180	4,1	41,16

On remarque également que la sélectivité et le rendement maximums en benzaldéhyde n'ont pas dépassé 59,9 et 5,84 % respectivement après 2 h de contact entre le catalyseur et le milieu aqueux.

#### 5.2.4. Résultats des essais de photo-oxydation du toluène en présence de la bentonite pontée

En présence de la bentonite pontée au titane et sous les radiations lumineuses à  $\lambda \geq 340$  nm, le procédé de photo-oxydation est remarquable (Tableau 5.8).

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 210 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.8: Résultats de la photo-oxydation du toluène (20 ppm) en présence de montm-Ti calcinée aux micro-ondes

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benzaldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	9,8	6,44	3,08	0,30	0,21	0,10	0,07
	60	3,06	11,06	5,13	0,31	0,23	0,11	0,10
	90	0,44	5,38	2,03	5,05	4,16	1,89	1,05
	120	0,12	0,36	0,23	9,19	6,28	2,14	1,68
	150	0	0	0	7,63	4,54	1,36	1,15
	180	0	0	0	3,87	1,55	0,34	0,12
	210	0	0	0	0,35	0,25	0,12	0,04
	240	0	0	0	0	0	0	0

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration du benzaldéhyde et du *p*-crésol en fonction du temps (fig.5.7)

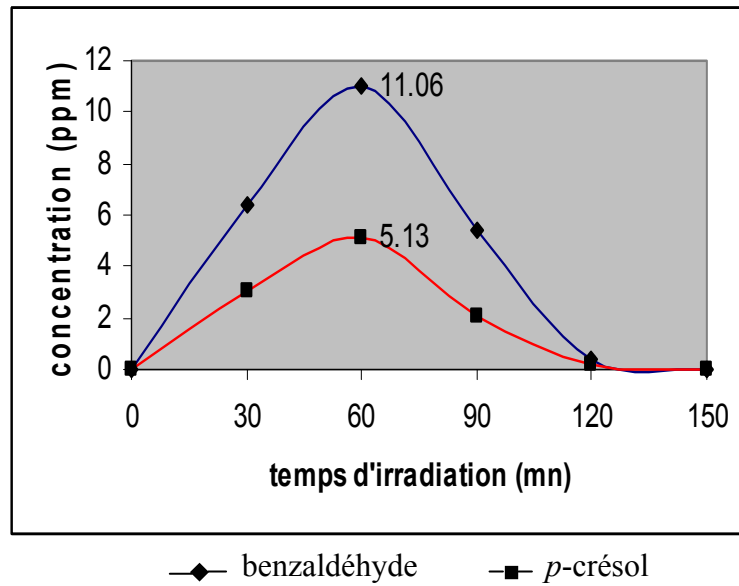


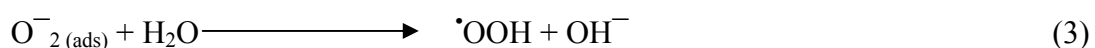
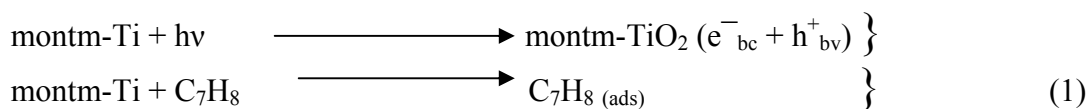
Fig.5.7 : Concentration du benzaldéhyde et du *p*-crésol en fonction du temps.

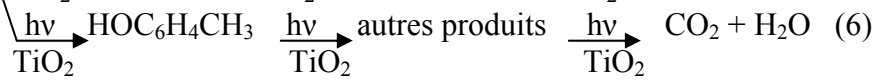
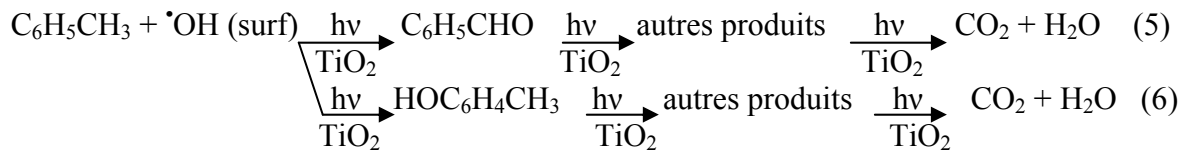
En se basant sur l'hypothèse émise par plusieurs auteurs, on peut distinguer trois étapes de la photo-oxydation; la première étant l'adsorption du toluène dans les pores de la bentonite pontée et l'activation du semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  par les radiations lumineuses (UV) qui donne lieu à la génération des paires électron-trou ( $e^-$ ,  $h^+$ ); ces derniers vont provoquer, en deuxième étape, dans des réactions d'oxydo-réduction, la formation des radicaux d'hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) responsables de l'oxydation du toluène. Les oxygénates de la réaction sont transférés vers la solution par désorption dans la troisième étape.

L'eau s'est oxygénée par une vive agitation du mélange réactionnel sous atmosphère; ceci permet l'adsorption directe de l'oxygène par le catalyseur, provoquant une accélération de la réaction d'oxydation.

L'adsorption et l'activation des molécules de l'oxygène qui agissent comme des pièges pour la photo-génération des électrons, en empêchant la recombinaison de paire électron-trou, détermine la production probable des radicaux d'hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ).

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





Sachant que :

La sélectivité en produit *i* à l'instant *t* est égale à :

$$(\text{Se}_i)_t = \frac{\text{Quantité de } i \text{ formée}}{\text{Quantité du toluène ayant réagi}} \cdot 100$$

Le rendement en produit *i* à l'instant *t* est égale à :

$$(\text{Re}_i)_t = \frac{\text{Quantité de } i \text{ formée}}{\text{Quantité du toluène introduite}} \cdot 100$$

Les résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde et en *p*-crésol sont résumés dans le tableau (5.9) suivant :

Tableau 5.9: Résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde et *p*-crésol

		Rendement en benzaldéhyde (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)	Rendement en <i>p</i> -crésol (%)	Sélectivité en <i>p</i> -crésol (%)
Temps d'irradiation (mn)	30	32,2	63,14	15,4	30,2
	60	55,3	65,31	25,65	30,29
	90	26,9	27,5	10,15	10,38
	120	1,8	1,81	1,15	1,16

En effet, la sélectivité ainsi que le rendement en benzaldéhyde et en *p*-crésol atteignent leurs valeurs maximales après 1 h d'irradiation.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde sont beaucoup plus grandes que celles en *p*-crésol.

La grande sélectivité et le meilleur rendement peuvent être expliqués comme suit :

La polarité de la surface des argiles a diminué par échange cationique ( $\text{Na}^+$ ) entre les feuillets lors du pontage. Ceci peut donner une nature hydrophobe à la surface des argiles. L'hydrocarbure apolaire (toluène) va être mieux accessible à la surface du catalyseur, l'adsorption des produits polaires sur montm-Ti hydrophobe est inhibée par l'hydrocarbure apolaire et les oxygénâtes sont donc désorbés vers la solution aqueuse.



### 5.2.5. Influence de la concentration initiale du toluène sur la sélectivité et le rendement de la réaction

La concentration initiale du toluène a une influence sur le déroulement de la réaction photocatalytique comme le montre les tableaux (5.10 à 5.15).

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 210 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.10: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 50 ppm (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	24,5	16,1	7,7	0,77	0,53	0,23	0,17
	60	7,66	27,65	12,83	0,78	0,56	0,27	0,25
	90	1,1	13,45	5,08	12,63	10,4	4,72	2,62
	120	0,3	0,9	0,58	22,97	15,7	5,35	4,2
	150	0	0	0	19,08	11,35	3,4	2,88
	180	0	0	0	9,68	3,87	0,85	0,3
	210	0	0	0	0,87	0,63	0,3	0,1
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.11: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 100 ppm (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	49	32,2	15,4	1,53	1,06	0,47	0,34
	60	15,32	55,3	25,65	1,56	1,12	0,54	0,51
	90	2,2	26,9	10,15	25,25	20,8	9,45	5,25
	120	0,6	1,8	1,15	45,95	31,4	10,7	8,4
	150	0	0	0	38,15	22,7	6,8	5,75
	180	0	0	0	19,35	7,75	1,7	0,6
	210	0	0	0	1,74	1,26	0,6	0,2
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.12: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 200 ppm (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	98	64,4	30,8	3,07	2,11	0,94	0,68
	60	30,65	110,6	51,3	3,12	2,24	1,07	1,02
	90	4,4	53,8	20,3	50,5	41,6	18,9	10,5
	120	1,2	3,6	2,3	91,9	62,8	21,4	16,8
	150	0	0	0	76,3	45,4	13,6	11,5
	180	0	0	0	38,7	15,5	3,4	1,2
	210	0	0	0	3,48	2,53	1,2	0,4
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.13: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 300 ppm (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	147	96,6	46,2	4,61	3,16	1,41	1,02
	60	45,97	165,9	76,95	4,68	3,36	1,61	1,53
	90	6,6	80,7	30,45	75,75	62,4	28,35	15,75
	120	1,8	5,4	3,45	137,85	94,2	32,1	25,2
	150	0	0	0	114,45	68,1	20,4	17,25
	180	0	0	0	58,05	23,25	5,1	1,8
	210	0	0	0	5,22	3,79	1,8	0,6
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.14: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 400 ppm (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	196	128,8	61,6	6,14	4,22	1,88	1,36
	60	61,3	221,2	102,6	6,24	4,48	2,14	2,04
	90	8,8	107,6	40,6	101	83,2	37,8	21
	120	2,4	7,2	4,6	183,8	125,6	42,8	33,6
	150	0	0	0	152,6	90,8	27,2	23
	180	0	0	0	77,4	31	6,8	2,4
	210	0	0	0	6,96	5,06	2,4	0,8
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.15: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 500 ppm (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benzaldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	245	161	77	7,68	5,27	2,35	1,7
	60	76,62	276,5	128,25	7,80	5,6	2,68	2,55
	90	11	134,5	50,75	126,25	104	47,25	26,25
	120	3	9	5,75	229,75	157	53,5	42
	150	0	0	0	190,75	113,5	34	28,75
	180	0	0	0	96,75	38,75	8,5	3
	210	0	0	0	8,7	6,32	3	1
	240	0	0	0	0	0	0	0

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations du toluène (fig.5.8)

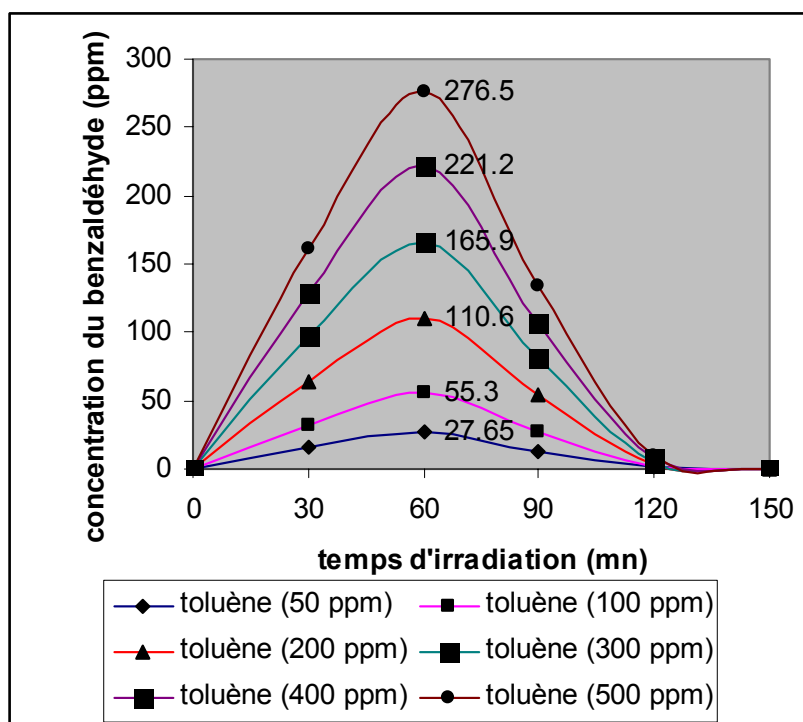


Fig.5.8: Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations du toluène

La concentration du benzaldéhyde augmente avec l'augmentation de celle du toluène; ceci est relié à la probabilité de la formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$  à la surface du catalyseur et à la probabilité des radicaux  $\cdot\text{OH}$  réagissant avec les molécules du toluène.

Lorsque la concentration du toluène augmente, la probabilité de la réaction entre les molécules du toluène et les espèces oxydantes augmentent aussi, conduisant à l'augmentation du rendement en benzaldéhyde.

Les valeurs de sélectivité et de rendements prennent les mêmes valeurs obtenues précédemment pour les différentes concentrations initiales de toluène; elles atteignent leurs valeurs maximales après 1 h d'irradiation, ensuite elles diminuent à cause de la formation des autres produits (alcool benzylique; acide benzoïque; pyrogallol; hydroquinone).

#### 5.2.6. Influence du mode de calcination du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction

Le mode de calcination du catalyseur a une influence sur la réaction d'oxydation photocatalytique du toluène comme le montre les tableaux (5.16 à 5.22).

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 210 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.16: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 20 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benzaldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	13,39	4,13	2,05	0,21	0,14	0,05	0,03
	60	9,62	6,63	3,24	0,27	0,14	0,05	0,05
	90	4,43	4,32	1,53	4,42	2,98	1,33	0,99
	120	2,26	0,18	0,11	8,23	5,86	1,89	1,47
	150	0,13	0	0	7,27	3,52	1,11	0,94
	180	0	0	0	3,51	1,2	0,19	0,06
	210	0	0	0	0,32	0,2	0,07	0,02
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.17: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 50 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	33,47	10,33	5,13	0,53	0,34	0,12	0,08
	60	24,06	16,58	8,1	0,66	0,35	0,12	0,13
	90	11,07	10,79	3,82	11,06	7,45	3,34	2,47
	120	5,65	0,45	0,29	20,57	14,65	4,72	3,67
	150	0,32	0	0	18,17	8,8	2,77	2,35
	180	0	0	0	8,77	3,01	0,47	0,16
	210	0	0	0	0,79	0,49	0,16	0,05
	240	0	0	0	0	0	0	0,

Tableau 5.18: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 100 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	66,95	20,65	10,25	1,06	0,68	0,24	0,17
	60	48,11	33,16	16,2	1,32	0,7	0,25	0,26
	90	22,14	21,58	7,64	22,12	14,91	6,67	4,94
	120	11,29	0,9	0,58	41,15	29,3	9,43	7,35
	150	0,63	0	0	36,35	17,6	5,35	4,69
	180	0	0	0	17,55	6,01	0,93	0,32
	210	0	0	0	1,58	0,98	0,33	0,11
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.19: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 200 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	133,9	41,3	20,5	2,12	1,37	0,47	0,34
	60	96,23	66,32	32,4	2,65	1,40	0,49	0,51
	90	44,28	43,16	15,28	44,25	29,81	13,34	9,88
	120	22,59	1,8	1,15	82,3	58,6	18,87	14,69
	150	1,27	0	0	72,7	35,2	11,07	9,39
	180	0	0	0	35,1	12,02	1,87	0,64
	210	0	0	0	3,16	1,96	0,66	0,21
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.20: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 300 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	200,85	61,95	30,75	3,18	2,05	0,71	0,51
	60	144,34	99,48	48,6	3,98	2,10	0,74	0,76
	90	66,42	64,74	22,92	66,38	44,71	20,01	14,82
	120	33,88	2,7	1,73	123,45	87,9	28,31	22,03
	150	1,91	0	0	109,05	52,8	16,61	14,08
	180	0	0	0	52,65	18,03	2,81	0,96
	210	0	0	0	4,74	2,94	0,99	0,31
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.21: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 400 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	267,8	82,6	41	4,24	2,74	0,94	0,68
	60	192,46	132,64	64,8	5,3	2,80	0,98	1,02
	90	88,56	86,32	30,56	88,5	59,62	26,68	19,76
	120	45,18	3,6	2,3	164,6	117,2	37,74	29,38
	150	2,54	0	0	145,4	70,4	22,14	18,78
	180	0	0	0	70,2	24,04	3,74	1,28
	210	0	0	0	6,32	3,92	1,32	0,42
	240	0	0	0	0	0	0	0

Tableau 5.22: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 500 ppm (montm-Ti calcinée au four)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	334,75	103,25	51,25	5,3	3,43	1,17	0,85
	60	240,5	165,8	81	6,63	3,5	1,23	1,27
	90	110,7	107,9	38,2	110,63	74,52	33,35	24,7
	120	56,47	4,5	2,87	205,75	146,5	47,18	36,73
	150	3,17	0	0	181,75	88	27,67	23,47
	180	0	0	0	87,75	30,05	4,67	1,6
	210	0	0	0	7,9	4,9	1,65	0,52
	240	0	0	0	0	0	0	0

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations du toluène en présence de montm-Ti calcinée au four. (fig.5.9).

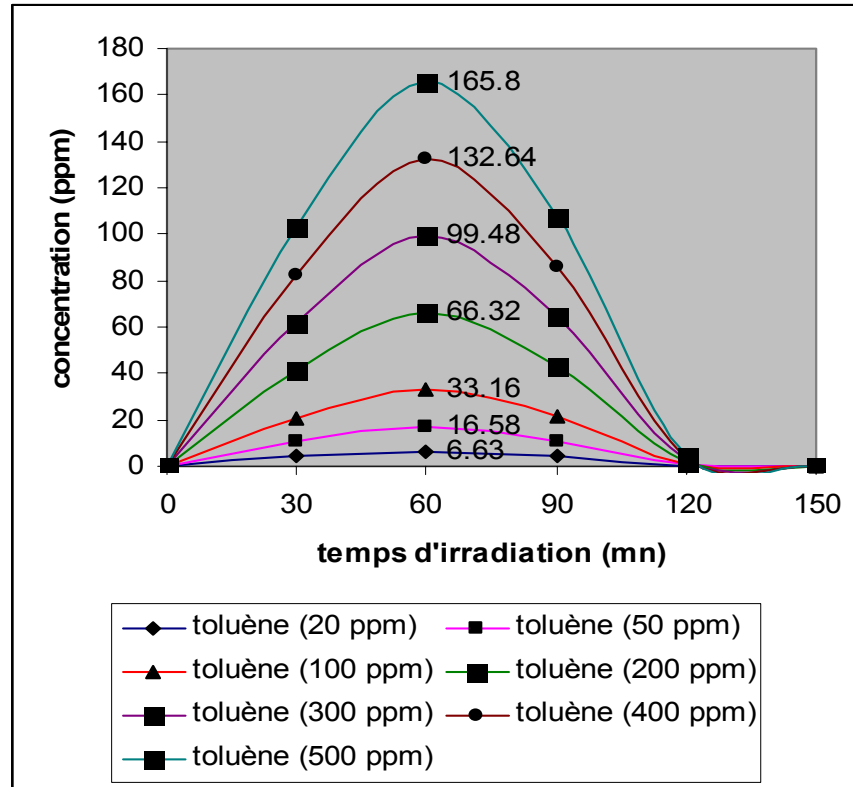


Fig.5.9: Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour différentes concentrations du toluène (montm-Ti calcinée au four).

Les concentrations en benzaldéhyde augmentent avec l'augmentation de celles de toluène, elles atteignent leurs valeurs maximales après 1 h d'irradiation.

Pour comparer les deux modes de calcinations (four et micro-ondes), on a représenté les valeurs de sélectivité et de rendements en benzaldéhyde dans le tableau (5.23) ci-dessous:

Tableau 5.23: Résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde pour différentes concentrations du toluène (montm-Ti calcinée au four et micro-ondes).

		montm-Ti calcinée au four		montm-Ti calcinée aux micro-ondes	
		Rendement en benzaldéhyde (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)	Rendement en benzaldéhyde (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
Temps d'irradiation (mn)	30	20,65	62,48	32,2	63,14
	60	33,16	63,91	55,3	65,31
	90	21,58	27,34	26,9	27,5
	120	0,9	1,01	1,8	1,81

Le mode de calcination du catalyseur influe beaucoup plus sur le rendement que sur la sélectivité en benzaldéhyde; en comparaison avec ceux obtenus pour montm-Ti calcinée aux micro-ondes dont on obtient des valeurs de rendements en benzaldéhyde beaucoup plus grandes que celles obtenues pour montm-Ti calcinée au four. Cela est probablement dû à la faible réactivité photocatalytique du catalyseur calciné à haute température - calcination conventionnelle (four) qui peut être expliquée par une déshydratation irréversible de la surface du catalyseur, diminuant la production des radicaux ( $\cdot\text{OH}$ ), donc diminuant la vitesse de la réaction et le rendement de l'oxydation.

### 5.2.7. Influence de la concentration du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction

La concentration du catalyseur a une grande influence sur le déroulement de la réaction photocatalytique comme le montre les deux tableaux (5.24 et 5.25).

Les chromatogrammes sont réunis en appendice B.

Tableau 5.24: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 500 ppm (20 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	321,85	111,6	56,1	4,7	3,25	1,45	1,05
	60	205,35	190,75	92,35	4,85	3,45	1,65	1,6
	90	157,75	91,25	41,85	77,25	62,9	37,8	31,1
	120	130,4	6,45	4,75	149,7	102,5	48,45	57,75

Tableau 5.25: Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène à 500 ppm (100 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	387,45	70,5	33,5	3,85	2,65	1,2	0,85
	60	305,75	125,75	59,15	3,9	2,8	1,35	1,3
	90	285,5	57,25	20,4	58,1	47	18,65	13,1
	120	271,2	4	2,9	109,85	73,5	21,75	16,8

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration en benzaldéhyde en fonction du temps pour les deux concentrations du catalyseurs (fig.5.10).



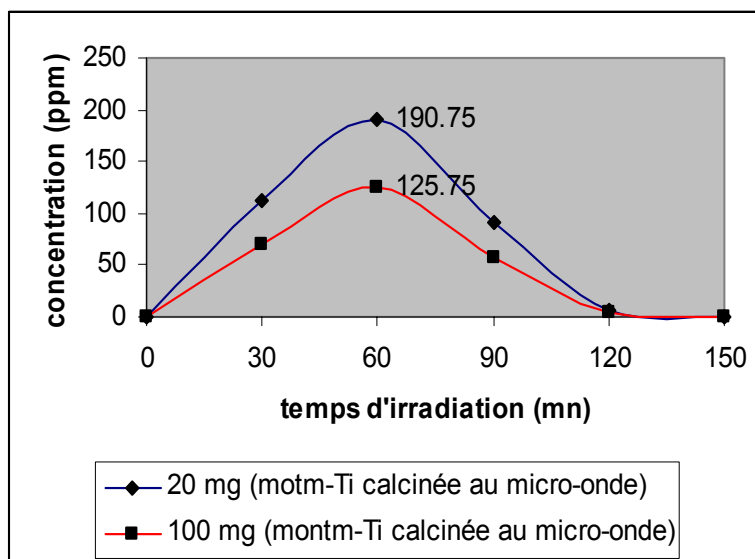


Fig.5.10: Concentration du benzaldéhyde en fonction du temps pour deux concentrations différentes de montm-Ti

Pour une masse de 20 et 100 mg de montm-Ti, le rendement maximum en benzaldéhyde obtenu après 1 h d'irradiation est de 38,15 % et 25,15 % respectivement, par contre, les valeurs de sélectivité en benzaldéhyde sont presque les mêmes obtenues précédemment, en utilisant 50 mg de montm-Ti (paragraphe 5.2.4, tableau 5.9), autrement dit, la concentration du catalyseur influe beaucoup sur le rendement de la réaction.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde sont représentées dans le tableau (5.26) suivant:

Tableau 5.26: Résultats des sélectivités et des rendements en benzaldéhyde pour différentes concentrations de montm-Ti

	Temps d'irradiation (mn)	20 mg de montm-Ti (calcinée aux micro-ondes)		50 mg de montm-Ti (calcinée aux micro-ondes)		100 mg de montm-Ti (calcinée aux micro-ondes)	
		(Re) en benzaldéhyde (%)	(Se) en benzaldéhyde (%)	(Re) en benzaldéhyde (%)	(Se) en benzaldéhyde (%)	(Re) en benzaldéhyde (%)	(Se) en benzaldéhyde (%)
	30	22,32	62,64	32,2	63,14	14,10	62,64
	60	38,15	64,74	55,3	65,31	25,15	64,74
	90	18,27	26,69	26,9	27,5	11,45	26,69
	120	1,29	1,75	1,8	1,81	0,8	1,75

Le rendement en benzaldéhyde pour 100 mg de montm-Ti est inférieur à celui pour 20 mg de montm-Ti, les meilleurs rendements sont obtenus pour 50 mg de montm-Ti. Ceci peut être expliqué par un effet d'écran qui se produit quand la concentration en montm-Ti est

très grande. Cet effet provoque une diminution de la vitesse de la réaction et par conséquent le rendement de la réaction à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé.

Ceci peut être résumé en terme de la disponibilité des sites actifs sur la surface de montm-Ti et la pénétration de la lumière dans la suspension. La disponibilité des sites actifs augmente avec l'augmentation de la concentration du catalyseur dans la suspension, mais la pénétration de la lumière, et en conséquence, le volume photo-actif de la suspension se rétrécit.

D'ailleurs, la diminution du rendement de la réaction pour une concentration élevée du catalyseur peut être due à la désactivation des molécules actives par collision avec les molécules de l'état fondamental. Une agglomération et une sédimentation des particules de montm-Ti ont eu lieu lorsque 100 mg de cette dernière est additionnée à la solution du toluène, dans une condition pareille, une partie de la surface du catalyseur devient probablement invalide à l'absorption des photons et l'adsorption du toluène, donc intervention d'une petite stimulation à la réaction catalytique.

On conclut que la quantité de montm-Ti ne doit être ni grande ni faible, il faut déterminer la quantité de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande, qui donne des meilleurs rendements. Pour notre cas, on choisit 50 mg de montm-Ti comme quantité adéquate.

#### 5.2.8. Influence de la nature du solvant sur la sélectivité et le rendement de la réaction

La nature du solvant a une grande influence sur le déroulement d'une réaction photocatalytique comme le montre les tableaux (5.27 à 5.30).

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 120 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.27 : Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (50%) toluène et (50%) acétonitrile (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydroquinone
Temps d'irradiation (mn)	30	443,6	32,2	20,2	1,8	1,2	0,6	0,4
	60	402,4	57,4	35	2,2	1,6	0,8	0,6
	90	401,2	20,8	5,2	30,8	27	10,4	4,6
	120	382,2	1,8	1,2	53	37,8	12,8	11,2

Tableau 5.28: Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (50%) toluène et (50%) acétonitrile /H<sub>2</sub>O (50 / 50) (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-Quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	346,5	87,7	53,9	5,3	3,7	1,6	1,2
	60	249,1	148,2	89,7	5,8	3,9	1,8	1,5
	90	185,2	66,7	35,5	88,4	72,8	33,1	18,3
	120	165,8	5,8	4,1	147,6	109,9	37,4	29,4

Tableau 5.29: Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (25%) toluène et (75%) acétonitrile /H<sub>2</sub>O (75 /25) (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-Quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	426,6	40,2	28,1	2,3	1,6	0,7	0,5
	60	379,9	67,9	46,2	2,5	1,8	0,9	0,8
	90	365,7	27,8	2,1	38,6	31,4	18,9	15,5
	120	330,8	2,4	1,1	66,8	51,2	24,2	23,5

Tableau 5.30 : Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (25%) toluène et (75%) acétonitrile / H<sub>2</sub>O (50 /50) (montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-Quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	423,3	43,85	26,95	2,65	1,85	0,8	0,6
	60	374,55	74,1	44,85	2,9	1,95	0,9	0,75
	90	342,6	33,35	17,75	44,2	36,4	16,55	9,15
	120	332,9	2,9	2,05	73,8	54,95	18,7	14,7

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration de benzaldéhyde en fonction du temps pour différents échantillons (fig.5.11).

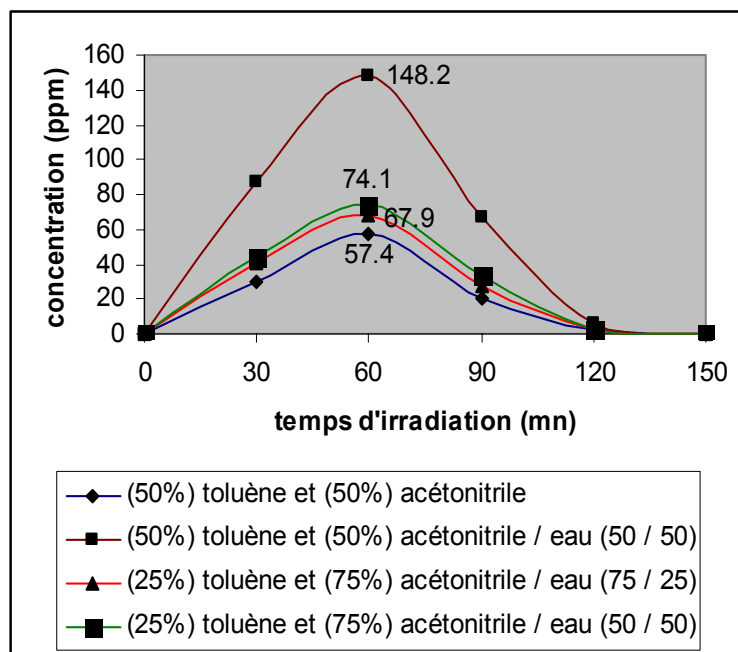


Fig.5.11: Concentration de benzaldéhyde en fonction du temps pour différents échantillons

La nature du solvant influe en même temps sur la sélectivité et sur le rendement en benzaldéhyde.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde sont représentées dans le tableau (5.31) suivant:

Tableau.31: Résultats des sélectivités (Se) et des rendements (Re) en benzaldéhyde pour différents échantillons

Temps d'irradiation (mn)		(50%) toluène et (50%) acétonitrile		(50%) toluène et (50%) acétonitrile/H <sub>2</sub> O (50 / 50)		(25%) toluène et (75%) acétonitrile/H <sub>2</sub> O (75 / 25)		(25%) toluène et (75%) acétonitrile/H <sub>2</sub> O (50 / 50)	
		(Re) en benzal-déhyde (%)	(Se) en benzal-déhyde (%)	(Re) en benzal-déhyde (%)	(Se) en benzal-déhyde (%)	(Re) en benzal-déhyde (%)	(Se) en benzal-déhyde (%)	(Re) en benzal-déhyde (%)	(Se) en benzal-déhyde (%)
30	60	6,44	57,09	17,54	57,17	8,04	54,77	8,77	57,17
	90	4,16	21,05	13,34	21,19	5,56	20,69	6,67	21,19
	120	0,36	1,53	1,16	1,73	0,48	1,42	0,58	1,73
	150								

Les résultats indiqués sur ce tableau mènent à conclure que le rendement et la sélectivité en benzaldéhyde augmentent avec l'augmentation du volume d'eau. Ceci est dû à l'augmentation de la concentration des radicaux d'hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ) formés par l'oxydation de l'eau à travers les trous positifs photogénérés ( $h^+$ ) à la surface du catalyseur montm-Ti.

### 5.2.9. Oxydation photocatalytique de toluène en présence de TiO<sub>2</sub> pur (TiO<sub>2</sub> Degussa P25)

La forme anatase du TiO<sub>2</sub> présente une activité photocatalytique plus importante que celle de la forme rutile. Cette performante activité est due à la forme anatase sous l'effet de l'activation lumineuse, ainsi que son efficacité importante en ce qui concerne la photo-adsorption et l'ionisation de l'oxygène en O<sup>-</sup><sub>2</sub>. Les résultats de l'oxydation sont indiqués sur tableau (5.32) suivant:

Les chromatogrammes au début et à la fin des analyses (30 et 120 mn) sont réunis en appendice B.

Tableau 5.32: Résultats de l'oxydation photocatalytique de toluène en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (toluène 500 ppm)

		Concentration (ppm)						
		Toluène non réagi	Benz-aldéhyde	<i>p</i> -crésol	Alcool benzylique	Acide benzoïque	pyrogallol	Hydro-Quinone
Temps d'irradiation (mn)	30	283,14	129,2	74	2,65	3,68	2,13	1,2
	60	241,43	155,75	88,65	6,87	3,75	2,3	1,25
	90	81,4	74,55	48,85	123,4	102,15	45,35	24,3
	120	27,61	4,25	2,14	220,85	153,05	51,75	40,35

Pour mieux illustrer ces résultats, on a représenté graphiquement l'évolution de la concentration en benzaldéhyde en fonction du temps en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (fig.5.12).

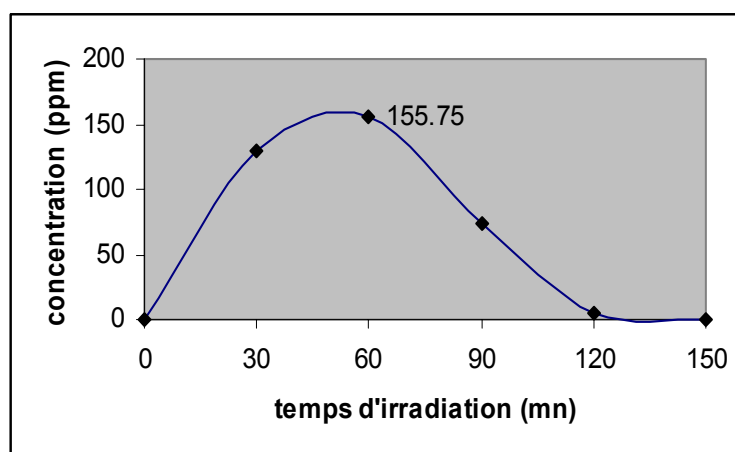


Fig.5.12: Concentration de benzaldéhyde en fonction du temps pour TiO<sub>2</sub> Degussa P25

L'utilisation de l'oxyde de titane pur comme photocatalyseur pour l'oxydation du toluène a permis d'obtenir une sélectivité et un rendement maximums en benzaldéhyde après 1 h d'irradiation de 60,23 et 31,15 % respectivement.

L'étude comparative entre la sélectivité et le rendement obtenus en présence du TiO<sub>2</sub> pur avec ceux obtenus en présence du catalyseur préparé, nous montre que ce dernier présente réellement un bon rendement et une meilleure sélectivité photocatalytique en benzaldéhyde par oxydation du toluène.

Les valeurs de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde sont représentées dans le tableau (5.33) suivant:

Tableau 5.33: Résultats de sélectivité et de rendement en benzaldéhyde en présence de TiO<sub>2</sub> Degussa P25 (toluène à 500 ppm)

		Rendement en benzaldéhyde (%)	Sélectivité en benzaldéhyde (%)
Temps d'irradiation (mn)	30	25,84	59,58
	60	31,15	60,23
	90	14,91	17,81
	120	0,85	0,9

Ce résultat indique que le pontage de la bentonite par le TiO<sub>2</sub> est une méthode importante pour la préparation d'un photocatalyseur efficace pour les réactions en phase liquide.

Cette différence entre les deux types du photocatalyseur, peut être due à la différence entre la surface spécifique caractérisant chaque catalyseur et qui est égale à 50 m<sup>2</sup>/g pour TiO<sub>2</sub> pur et 282,855 m<sup>2</sup>/g pour montm-Ti calcinée aux micro-ondes.

Le catalyseur qui a la surface spécifique la plus grande, est celui qui adsorbe beaucoup et rapidement le composé organique.

D'autre part, la différence entre le rendement et la sélectivité photocatalytique des deux types de catalyseur est due à la différence entre la nature de leur surface active (polaire ou apolaire). En effet, la nature de la surface de TiO<sub>2</sub> pur est hydrophile, cette propriété provient des groupes d'hydroxyle situés sur sa surface. Les oxygénates (polaires) obtenus à partir de la réaction d'oxydation du toluène restent adsorbés à la surface hydrophile du TiO<sub>2</sub> pur et vont subir donc une oxydation complète (minéralisation) en CO<sub>2</sub>.

### 5.3. Modélisation de la réaction d'oxydation sélective du toluène

On tient dans ce qui suit, la modélisation des résultats d'oxydation photocatalytique obtenus pour les catalyseurs calcinés aux deux modes (micro-ondes et four). En effet, les

résultats de la modélisation sont exprimés par l'équation de Langmuir-Hinshelwood dont la forme mathématique a été discutée dans le chapitre (4.5).

Les constantes de l'équation de (L-H)  $k_0$  et  $K$  pour les deux types de photocatalyseur, sont obtenues à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la droite  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$ . Ces constantes sont résumées dans le tableau (5.34).

Les valeurs de  $1/r_0$  et  $1/C_0$  sont réunis en appendice C.

Tableau 5.34: Valeurs des constantes obtenues par la linéarisation du modèle (L-H) pour les deux modes de catalyseurs

montm-Ti calcinée aux micro-ondes		montm-Ti calcinée au four	
$k_0$ ( $\text{mg l}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{l mg}^{-1}$ )	$k_0$ ( $\text{mg l}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	$K$ ( $\text{l mg}^{-1}$ )
2167,81	$1,60 \cdot 10^{-5}$	12987,01	$1,27 \cdot 10^{-6}$

Pour démontrer la concordance de nos systèmes réactionnels (utilisant montm-Ti calcinée aux micro-ondes et au four) avec le modèle cinétique (L-H), on a tracé graphiquement  $1/r_0$  en fonction de  $1/C_0$  pour les résultats théoriques et expérimentaux (figure 5.13).

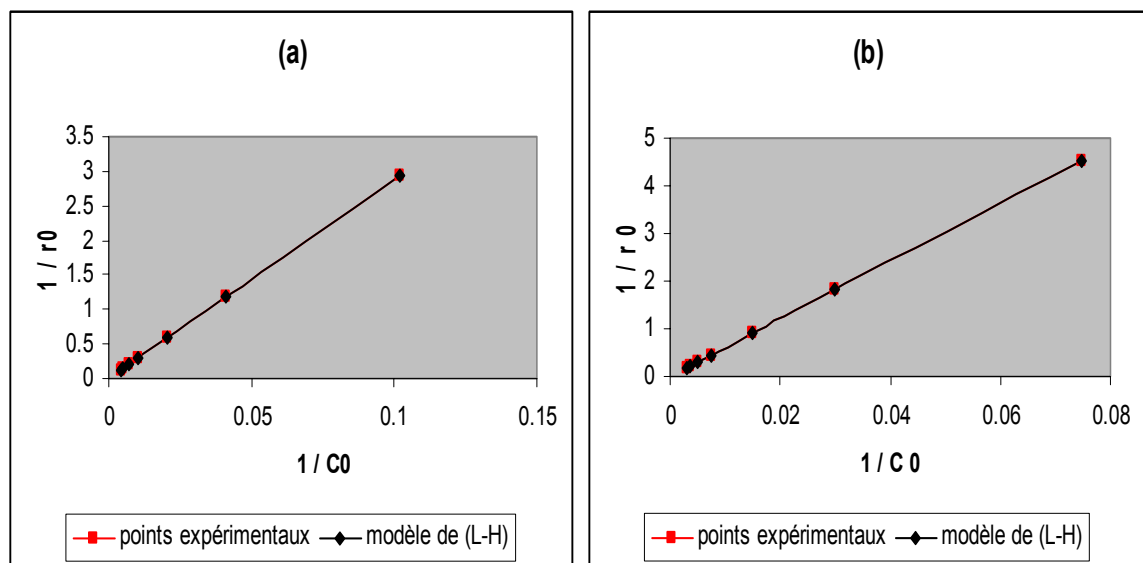


Fig.5.13: Droite de (L-H) dans les conditions opératoires de l'oxydation du toluène  
 (a) montm-Ti calcinée aux micro-ondes  
 (b) montm-Ti calcinée au four

La figure (5.13) montre clairement que le modèle théorique de Langmuir-Hinshelwood illustre une excellente prévision dans toute la gamme des concentrations de toluène pour les deux types de photocatalyseurs. Le principe de ce modèle, basé sur la formation de monocouche, peut interpréter l'existence des interactions adsorbat-adsorbant en négligeant les interactions entre les molécules adsorbées.

## CONCLUSION

Cette présente étude avait pour objectif principal la préparation et l'application des argiles pontées par le titane dans l'oxydation photocatalytique sélective du toluène. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions quand à l'influence de différents paramètres à savoir: concentration initiale du toluène; mode de calcination de montm-Ti; concentration du photocatalyseur et nature de solvant, sur la sélectivité et le rendement de la réaction d'oxydation du toluène.

Au cours de ce travail, qui a été structuré en deux grandes parties, plusieurs résultats importants ont été obtenus:

Dans une première partie, on a synthétisé à partir d'une bentonite de Maghnia, une montmorillonite pontée à l'oxyde de titane en utilisant le tétraisopropoxyde de titane pour la préparation du polymère cationique.

Dans la deuxième partie, on a utilisé la montmorillonite pontée au titane comme catalyseur pour la photo-oxydation du toluène.

Les résultats de diffraction aux rayons X montrent qu'une augmentation assez importante de la distance basale est obtenue, atteignant 22 Å lors de l'intercalation de la montmorillonite sodique par la solution polymérique du titane.

L'analyse texturale par la BET nous a permis de confirmer réellement la création des surfaces spécifiques et des volumes poreux très élevés par rapport à l'argile naturelle, provoquée grâce à l'intercalation de gros piliers métalliques.

La mesure de l'acidité totale des différents catalyseurs calcinés aux micro-ondes et au four, montre que ces derniers présentent une acidité voisine égal 0,49 et 0,47 mmol /g respectivement.

Les résultats des tests photocatalytiques obtenus montrent que le catalyseur préparé présente une sélectivité photocatalytique supérieure à celle de TiO<sub>2</sub> pur et que la montmorillonite pontée au titane et calcinée aux micro-ondes est le catalyseur le plus efficace, qui nous a permis d'obtenir une sélectivité et un rendement en benzaldéhyde de 65,31 % et 55,3 % respectivement après une durée de 60 min.



Dans l'étude de l'influence de la concentration du catalyseur, on a conclu qu'il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de la réaction est la plus grande et obtenir donc des meilleurs rendements.

L'utilisation de l'eau comme solvant a présenté des meilleurs résultats en comparaison avec ceux obtenus pour l'acétonitrile.

Cette étude nous permet d'affirmer que la photocatalyse est une technique efficace, elle permet d'obtenir des produits de haute valeur à partir d'un produit de valeur moindre, mais il reste à étudier les meilleures conditions opératoires: (photo-réacteur, source lumineuse), qui rendront cette méthode économiquement applicable au niveau industriel.

## APPENDICE A

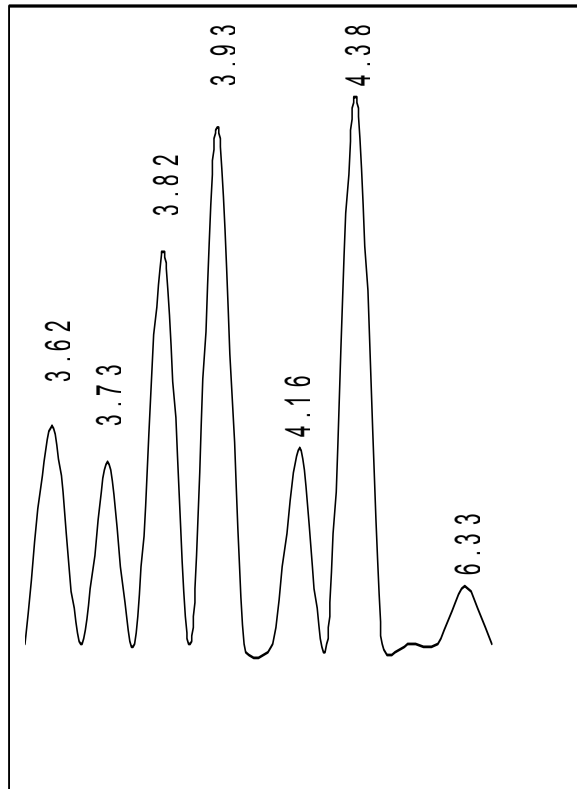
### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A, B	: Réactifs de la réaction
A*	: Molécule excitée du réactif par des quanta de la lumière
Å	: Angström
A <sub>m</sub>	: L'aire d'une molécule du gaz adsorbé (N <sub>2</sub> = 16,2 Å)
BET	: Brunaur Emmett et Teller
C <sub>0</sub>	: Concentration d'équilibre bulk-soluté (mg / L)
DRX	: Diffraction des rayons X
E	: Température d'ébullition (°C)
F	: Température de fusion (°C)
HPLC	: Chromatographie liquide à haute performance
I	: Intensité du flux lumineux
IR	: Infrarouge
I <sub>s</sub>	: Nombre de photons absorbés par unité de temps
K	: Constante d'équilibre d'adsorption d'une monocouche du réactif à la surface du catalyseur (L / mg)
L-H	: Modèle de Langmuir-Hinshelwood
N	: Nombre d'Avogadro
PC	: Photocatalyseur
PC*	: La forme du catalyseur induit par des quanta de la lumière
PC'	: La forme du catalyseur après l'interaction chimique de son forme excitée avec le réactif initial A
P <sub>1</sub> , P <sub>2</sub>	: Produits de la réaction
P	: Pression de gaz adsorbé
P <sub>0</sub>	: Pression de gaz liquéfié
P <sub>O2</sub>	: Pression en oxygène (atm)
Re	: Rendement (%)
Se	: Sélectivité (%)
S	: Surface spécifique
S*	: La forme du photosensibilisateur induit par des quanta de la lumière

TAO	: Techniques d'oxydation avancées
TCD	: Détecteur à conductivité thermique
TPDA	: Désorption de l'ammoniac à température programmée
UV	: Ultraviolet
V	: Volume du gaz adsorbé
$V_m$	: Volume de gaz adsorbé pour la formation d'une monocouche sur la Surface du solide
$V_0$	: Volume molaire (22,4 L / mol)
d	: Distance inter-réticulaire
h	: Heure
h $\nu$	: Quanta de la lumière
$k_0$	: Constante du taux de la réaction (mg / L mn)
mn	: Minute
montm-Na	: Montmorillonite sodique
montm-Ti	: Montmorillonite pontée par le titane
nm	: Nanomètre
pH <sub>pzc</sub>	: pH pour le point de charge nulle
ppm	: Partie par million
r	: Nombre de moles réagissant par unité de temps
r	: Ordre de la réaction
$r_0$	: Vitesse initiale de l'oxydation du réactif
$\emptyset$	: Rendement quantique
$\Delta G^\circ$	: Energie de Gibbs (enthalpie libre) (kJ / mol)
$\theta$	: Angle de diffraction exprimé en degré
$\lambda$	: Longueur d'onde de rayonnement (Å)
$\mu\text{m}$	: Micromètre

## APPENDICE B

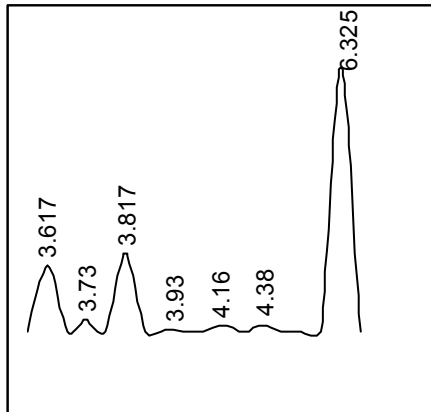
## Chromatogramme d'étalonnage



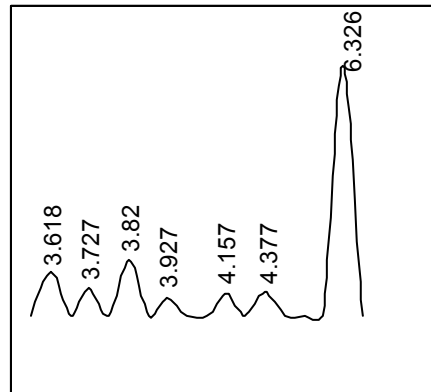
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1 (benzaldéhyde)	3.62	3105	356
2 (alcool benzylique)	3.73	2589	297
3 ( <i>p</i> -crésol)	3.82	5586	641
4 (hydroquinone)	3.93	7358	844
5 (acide benzoïque)	4.16	2804	321
6 (pyrogallol)	4.38	7814	897
7 (toluène)	6.33	843	96
TOTAL		30099	3452

### Chromatogrammes de test de photolyse

(30 mn)



(180 mn)

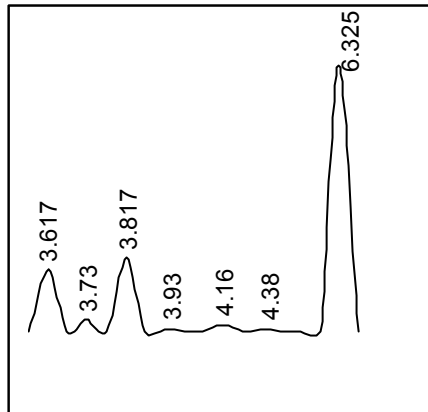


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.618	3268	374
2	3.727	846	97
3	3.82	4204	482
4	3.927	493	56
5	4.157	822	94
6	4.377	926	106
7	6.326	18875	2149
TOTAL		29434	3358

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.618	3268	374
2	3.727	846	97
3	3.82	4204	482
4	3.927	493	56
5	4.157	822	94
6	4.377	926	106
7	6.326	18875	2149
TOTAL		29434	3358

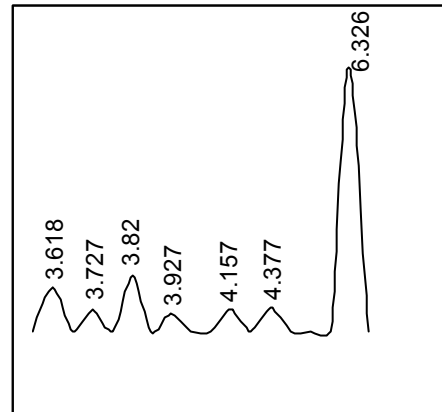
### Chromatogrammes de test de catalyse

(30 mn)



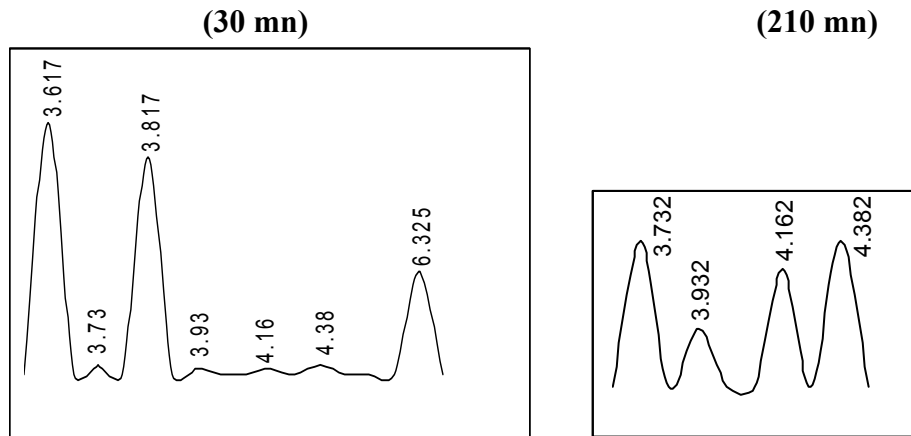
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	4448	510
2	3.73	39	4
3	3.817	5265	604
4	3.93	4	1
5	4.16	17	2
6	4.38	12	1
7	6.325	19053	2170
TOTAL		28838	3292

(180 mn)



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.618	3183	365
2	3.727	796	91
3	3.82	4050	465
4	3.927	468	54
5	4.157	734	84
6	4.377	841	96
7	6.326	18976	2161
TOTAL		29048	3316

**Chromatogrammes des essais de photo-oxydation du toluène (20 ppm) en présence de la bentonite pontée (calcinée aux micro-ondes)**



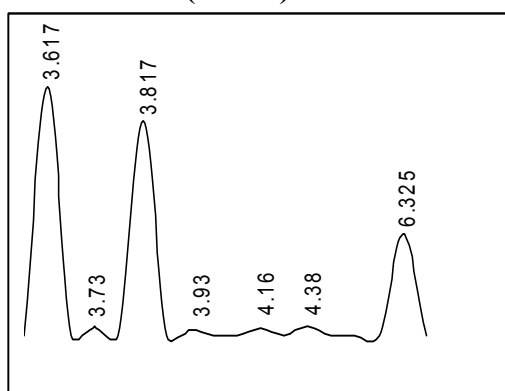
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	1000	115
2	3.73	39	4
3	3.817	861	99
4	3.93	26	3
5	4.16	30	3
6	4.38	40	4
7	6.325	413	47
-----			
TOTAL		2409	275

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	46	5
2	3.932	15	2
3	4.162	35	4
4	4.382	47	5
-----			
TOTAL		143	16

### Chromatogrammes des essais de l'influence de la concentration initiale du toluène sur la sélectivité et le rendement de la réaction

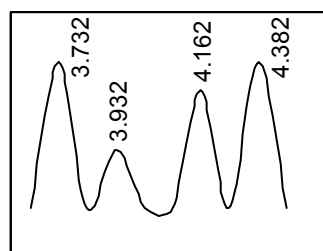
#### a) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 50 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

(30 mn)



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	2500	287
2	3.73	100	11
3	3.817	2151	247
4	3.93	63	7
5	4.16	75	8
6	4.38	90	10
7	6.325	1033	118
TOTAL		6012	688

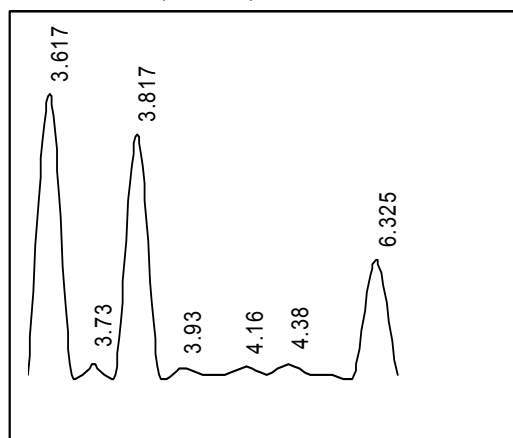
(210 mn)



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	113	13
2	3.932	37	4
3	4.162	89	10
4	4.382	118	14
TOTAL		357	41

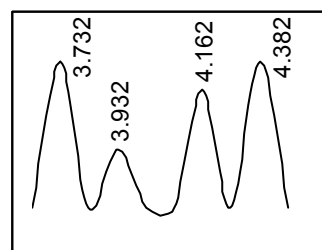
#### b) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 100 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

(30 mn)



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	4999	573
2	3.73	198	23
3	3.817	4302	493
4	3.93	126	14
5	4.16	149	17
6	4.38	184	21
7	6.325	2065	235
TOTAL		12023	1376

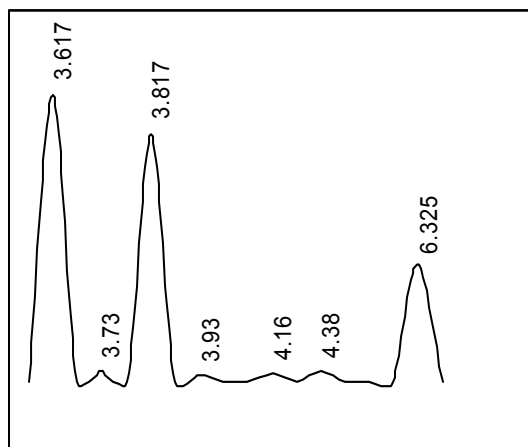
(210 mn)



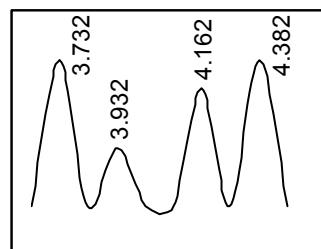
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	226	26
2	3.932	74	9
3	4.162	177	21
4	4.382	235	27
TOTAL		712	83



**c) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 200 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)**  
(30 mn) (210 mn)

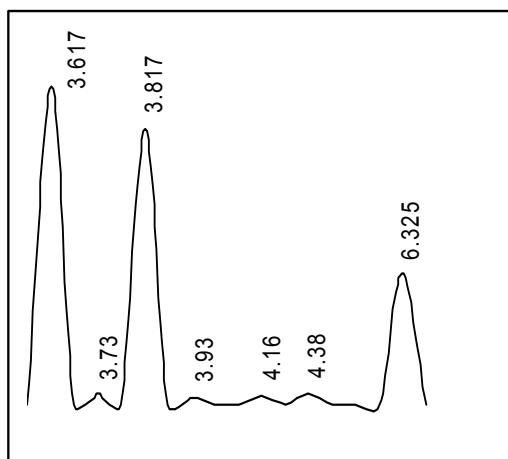


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	9999	1146
2	3.73	398	45
3	3.817	8603	987
4	3.93	251	29
5	4.16	296	34
6	4.38	368	42
7	6.325	4131	470
-----			
TOTAL		24046	2753

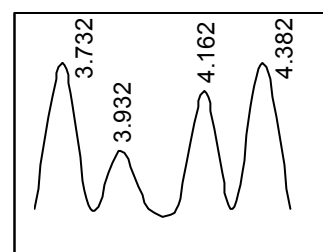


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	451	52
2	3.932	148	17
3	4.162	355	41
4	4.382	469	54
-----			
TOTAL		1423	164

**d) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 300 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)**  
(30 mn) (210 mn)

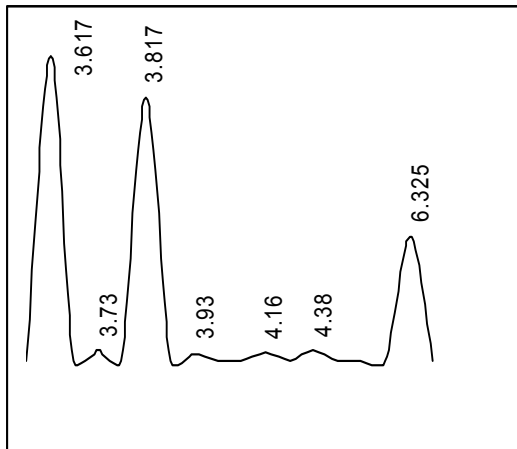


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	14998	1719
2	3.73	597	68
3	3.817	12904	1481
4	3.93	376	43
5	4.16	443	51
6	4.38	551	63
7	6.325	6196	705
-----			
TOTAL		36065	4130



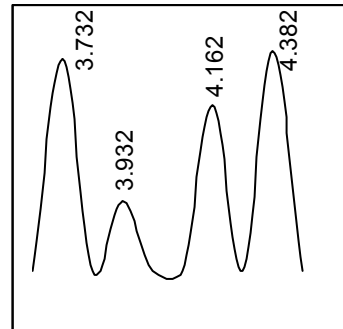
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	676	77
2	3.932	221	25
3	4.162	532	60
4	4.382	704	81
-----			
TOTAL		2133	243

**e) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 400 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)**  
**(30 mn)** **(210 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	19997	2292
2	3.73	795	91
3	3.817	17205	1974
4	3.93	501	57
5	4.16	592	67
6	4.38	735	84
7	6.325	8261	940

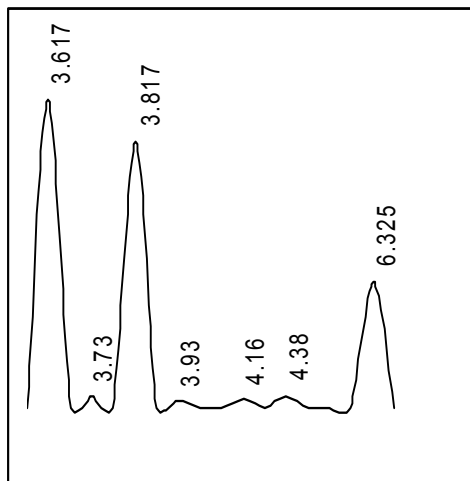
-----  
 TOTAL 48086 5505



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	901	103
2	3.932	295	34
3	4.162	710	81
4	4.382	938	107

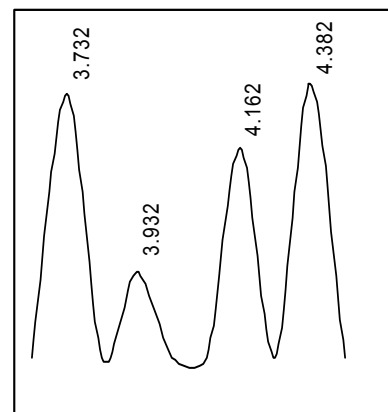
-----  
 TOTAL 2844 325

**f) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 500 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)**  
**(30 mn)** **(210 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	24992	2869
2	3.73	994	114
3	3.817	21504	2468
4	3.93	626	72
5	4.16	739	85
6	4.38	919	105
7	6.325	10326	1184

-----  
 TOTAL 60100 6897



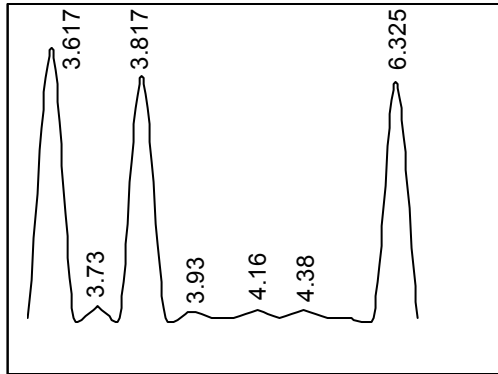
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	1126	129
2	3.932	368	42
3	4.162	886	102
4	4.382	1173	134

-----  
 TOTAL 3553 407

**Chromatogrammes des essais de l'influence du mode de calcination du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction**

**a) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 20 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**

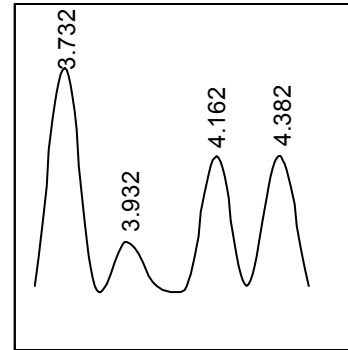
**(30 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	642	73
2	3.73	27	3
3	3.817	573	66
4	3.93	12	1
5	4.16	20	2
6	4.38	20	2
7	6.325	564	64

-----  
TOTAL 1858 211

**(210 mn)**

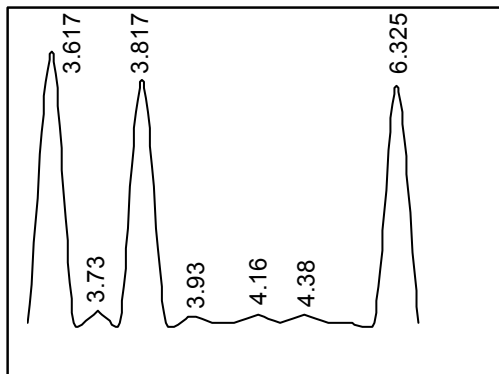


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	42	5
2	3.932	8	1
3	4.162	28	3
4	4.382	28	3

-----  
TOTAL 106 12

**b) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 50 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**

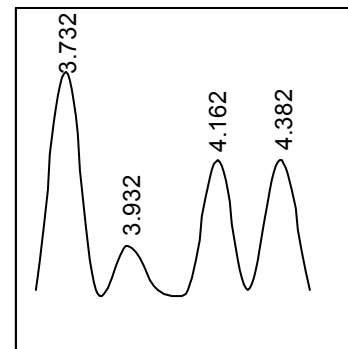
**(30mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	1604	184
2	3.73	69	8
3	3.817	1433	164
4	3.93	30	3
5	4.16	48	5
6	4.38	47	5
7	6.325	1411	160

-----  
TOTAL 4642 529

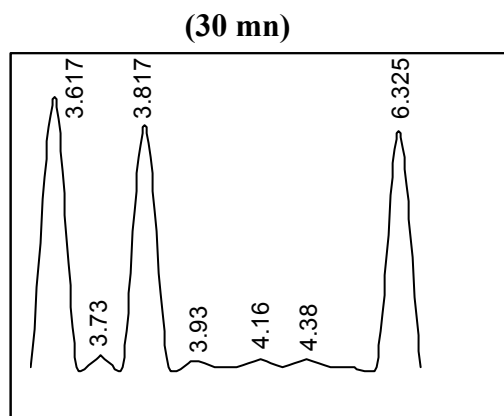
**(210 mn)**



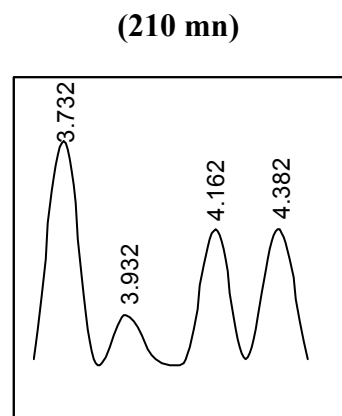
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	103	12
2	3.932	19	2
3	4.162	69	8
4	4.382	63	7

-----  
TOTAL 254 29

**c) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 100 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**

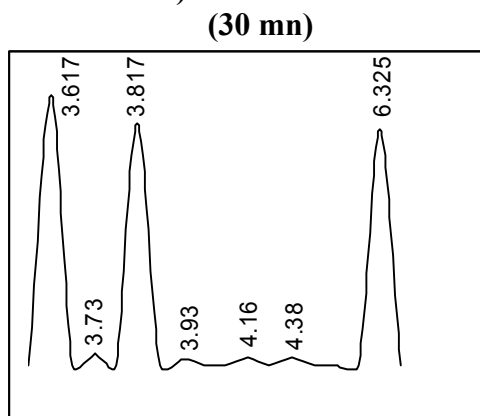


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	3206	367
2	3.73	137	16
3	3.817	2863	328
4	3.93	63	7
5	4.16	96	10
6	4.38	94	10
7	6.325	2822	321
TOTAL		9281	1059

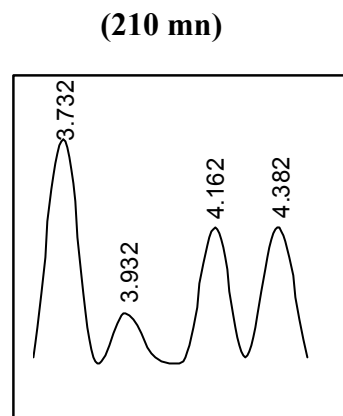


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	205	23
2	3.932	41	5
3	4.162	138	15
4	4.382	129	15
TOTAL		513	58

**d) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 200 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**

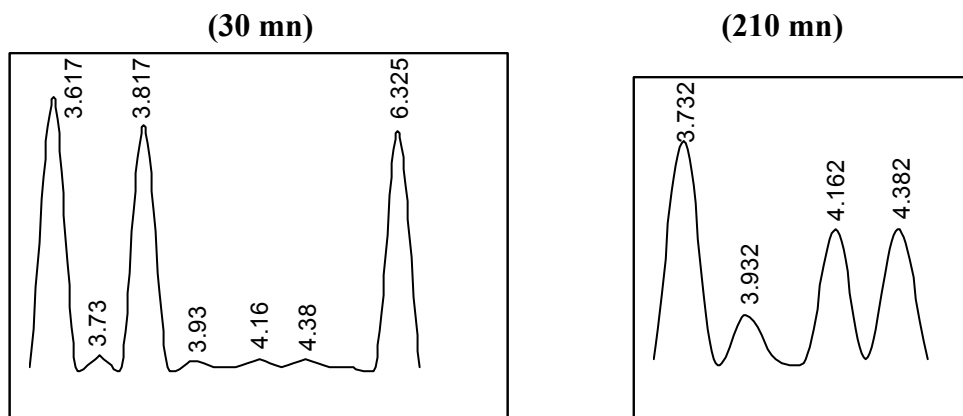


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	6412	735
2	3.73	275	31
3	3.817	5726	657
4	3.93	126	14
5	4.16	192	22
6	4.38	184	21
7	6.325	5644	643
TOTAL		18559	2123



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	409	47
2	3.932	78	9
3	4.162	275	31
4	4.382	258	30
TOTAL		1020	117

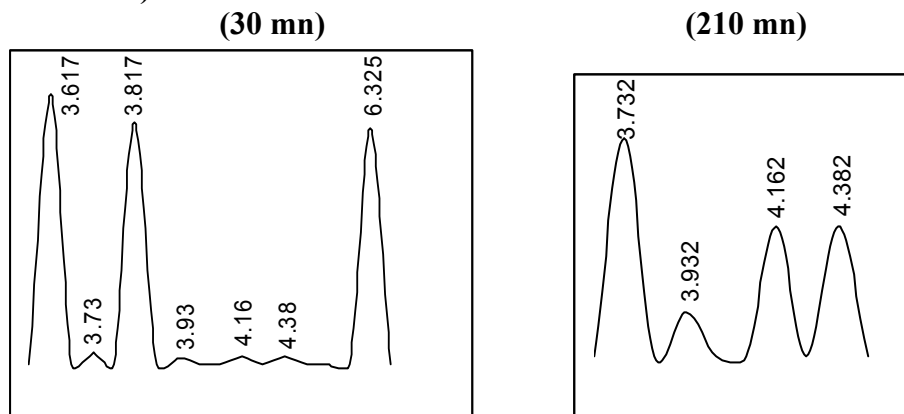
**e) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 300 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	9618	1102
2	3.73	412	47
3	3.817	8589	985
4	3.93	188	21
5	4.16	288	32
6	4.38	278	32
7	6.325	8466	964
-----			
TOTAL		27839	3183

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	614	70
2	3.932	115	13
3	4.162	413	47
4	4.382	387	44
-----			
TOTAL		1529	174

**f) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 400 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**

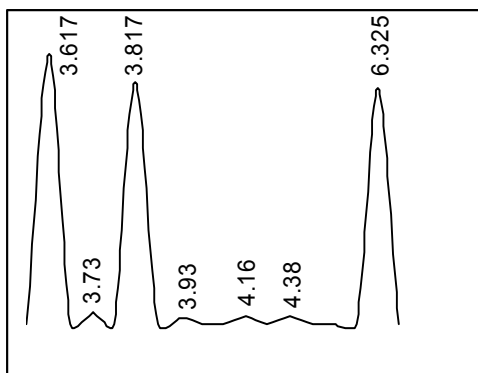


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	12824	1470
2	3.73	549	63
3	3.817	11452	1314
4	3.93	251	29
5	4.16	384	44
6	4.38	368	42
7	6.325	11288	1285
-----			
TOTAL		37116	4247

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	818	94
2	3.932	155	18
3	4.162	550	63
4	4.382	516	59
-----			
TOTAL		2039	234

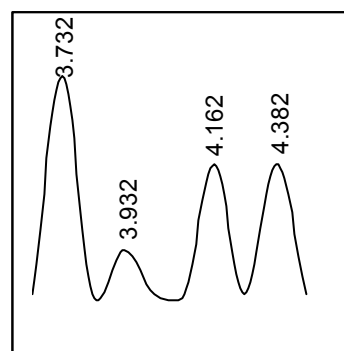
**g) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 500 ppm (50 mg de montm-Ti calcinée au four)**

**(30 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	16030	1838
2	3.73	686	78
3	3.817	14315	1642
4	3.93	313	36
5	4.16	481	55
6	4.38	458	52
7	6.325	14110	1607
TOTAL		46393	5308

**(210 mn)**

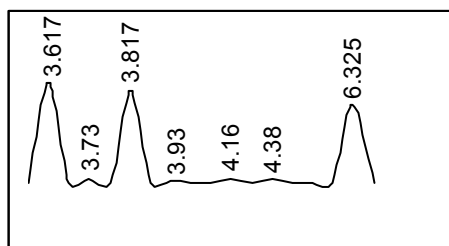


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.732	1023	117
2	3.932	192	22
3	4.162	687	78
4	4.382	645	74
TOTAL		2547	291

**Chromatogrammes des essais de l'influence de la concentration du catalyseur sur la sélectivité et le rendement de la réaction**

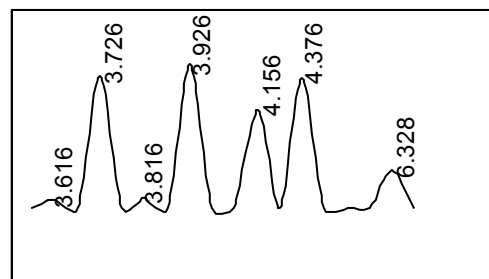
**a) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 500 ppm (20 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)**

**(30 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	17326	1986
2	3.73	609	70
3	3.817	15669	1798
4	3.93	387	44
5	4.16	456	52
6	4.38	567	65
7	6.325	13566	1544
TOTAL		48580	5559

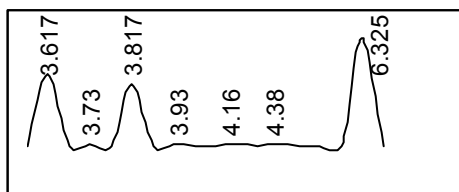
**(120 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	1002	115
2	3.726	19379	2223
3	3.816	1327	152
4	3.926	21247	2437
5	4.156	14371	1645
6	4.376	18930	2173
7	6.328	5496	626
TOTAL		81752	9371

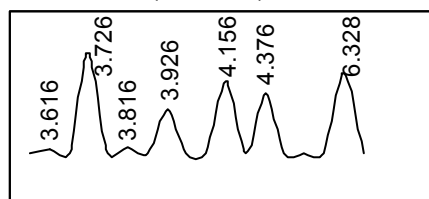
**b) Résultats de l'oxydation photocatalytique du toluène 500 ppm (100 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)**

**(30mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	10946	1255
2	3.73	499	57
3	3.817	9357	1073
4	3.93	313	36
5	4.16	372	42
6	4.38	469	54
7	6.325	16331	1860
TOTAL		38287	4377

**(120 mn)**

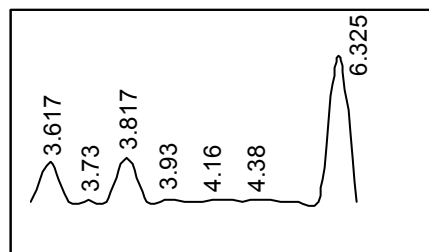


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	621	71
2	3.726	14220	1631
3	3.816	810	93
4	3.926	6181	709
5	4.156	10305	1179
6	4.376	8498	975
7	6.328	11431	1302
TOTAL		52066	5960

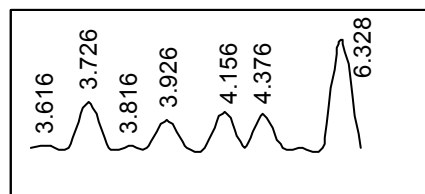
## Chromatogrammes des essais de l'influence de la nature du solvant sur la sélectivité et le rendement de la réaction

### a) Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (50%) toluène et (50%) acétonitrile (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

(30 mn)



(120 mn)

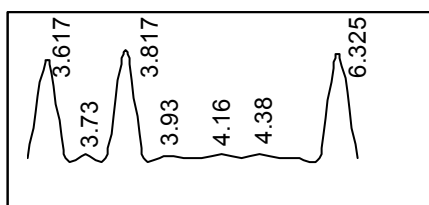


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	4999	573
2	3.73	233	27
3	3.817	5642	647
4	3.93	148	17
5	4.16	169	19
6	4.38	235	27
7	6.325	18697	2129
TOTAL		30123	3439

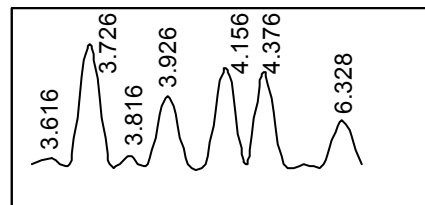
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	280	32
2	3.726	6861	787
3	3.816	336	38
4	3.926	4121	473
5	4.156	5300	607
6	4.376	5001	574
7	6.328	16110	1835
TOTAL		38009	4346

### b) Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (50%) toluène et (50%) acétonitrile / H<sub>2</sub>O (50 / 50) (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

(30 mn)



(120 mn)



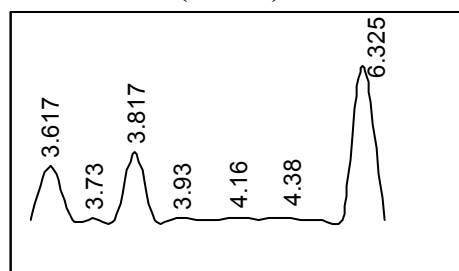
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	13616	1561
2	3.73	686	79
3	3.817	15055	1727
4	3.93	442	51
5	4.16	519	59
6	4.38	626	72
7	6.325	14605	1663
TOTAL		45549	5212

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	901	103
2	3.726	19107	2192
3	3.816	1146	131
4	3.926	10817	1240
5	4.156	15408	1764
6	4.376	14613	1677
7	6.328	6988	796
TOTAL		68980	7903

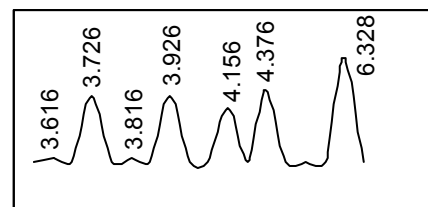


c) Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (25%) toluène et (75%) acétonitrile / H<sub>2</sub>O (75 / 25) (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

(30 mn)



(120 mn)

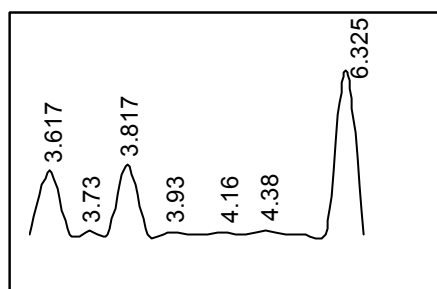


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	6241	715
2	3.73	298	34
3	3.817	7849	900
4	3.93	184	21
5	4.16	225	26
6	4.38	274	31
7	6.325	17981	2048
-----			
TOTAL		33052	3775

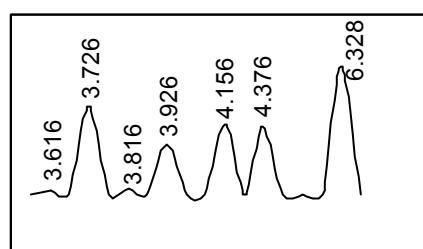
PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	373	43
2	3.726	8648	992
3	3.816	308	35
4	3.926	8646	991
5	4.156	7179	821
6	4.376	9455	1085
7	6.328	13943	1588
-----			
TOTAL		48552	5555

d) Résultats de l'oxydation photocatalytique d'un mélange de (25%) toluène et (75%) acétonitrile / H<sub>2</sub>O (50 / 50) (50 mg de montm-Ti calcinée aux micro-ondes)

(30 mn)



(120 mn)

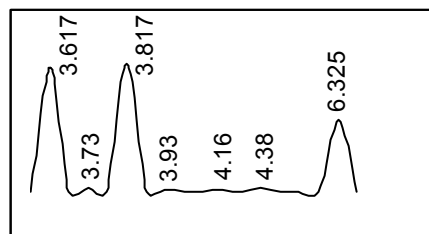


PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	6808	780
2	3.73	343	39
3	3.817	7528	864
4	3.93	221	25
5	4.16	260	29
6	4.38	313	36
7	6.325	17842	2032
-----			
TOTAL		33315	3805

PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	451	51
2	3.726	9554	1096
3	3.816	573	66
4	3.926	5409	620
5	4.156	7704	882
6	4.376	7307	838
7	6.328	14031	1598
-----			
TOTAL		45029	5151

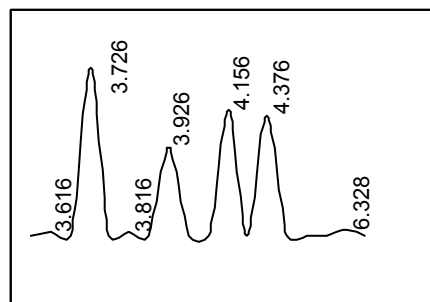
**Chromatogrammes des essais de l'oxydation photocatalytique du toluène en présence de TiO<sub>2</sub> pur (TiO<sub>2</sub> Degussa P25)**

**(30 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.617	20059	2300
2	3.73	861	99
3	3.817	20669	2372
4	3.93	442	50
5	4.16	516	59
6	4.38	833	95
7	6.325	11934	1359
TOTAL		55314	6334

**(120 mn)**



PKNO	TIME	AREA	HEIGHT
1	3.616	660	75
2	3.726	28589	3279
3	3.816	598	68
4	3.926	14845	1703
5	4.156	21485	2456
6	4.376	20219	2321
7	6.328	1164	132
TOTAL		87560	10034

## APPENDICE C

### a) Résultats de l'application du modèle de (L-H) pour montm-Ti calcinée aux micro-ondes

$1 / C_0$	$1 / r_0$	$1 / r_{0(L-H)}$
0,102040816	2,941176471	2,941637713
0,040816326	1,176470588	1,17693185
0,020408163	0,588235294	0,588696572
0,010204081	0,294117647	0,294578918
0,006802721	0,196078431	0,19653972
0,00510204	0,147058823	0,147520091
0,004081632	0,117647058	0,118108332

### b) Résultats de l'application du modèle de (L-H) pour montm-Ti calcinée au four

$1 / C_0$	$1 / r_0$	$1 / r_{0(L-H)}$
0,074682598	4,538577919	4,538348558
0,029877502	1,814882033	1,815564425
0,014936519	0,907715582	0,907608075
0,007468259	0,453857791	0,453765507
0,004978839	0,30257186	0,302484651
0,003734129	0,226928895	0,226844223
0,002987303	0,181543116	0,181459966

## REFERENCES

1. Claude Mercier « L'industrie pétrochimique et ses possibilités d'implantation dans les pays en voie de développement ». division des applications industrielles de l'institut français du pétrole. (1970), pp.135-142.
2. « Pétrole et pétrochimie ». Publications de l'institut français du pétrole. Editions TECHNIP. Ecole nationale supérieure du pétrole et des moteurs. Paris, (1970), pp.15-20.
3. Chauvel, A., Lefebvre, G. et Gastex, L. « Procédés de pétrochimie, caractéristiques techniques et économiques. Les grands intermédiaires oxygénés, chlorés et nitrés ». Tome 2. 2<sup>e</sup> édition. Paris, (1986), pp.210-225.
4. Marci, G., Addamo, M., Augugliaro, V. and Coluccia, S. « Photocatalytic oxidation of toluene on irradiated TiO<sub>2</sub>: comparison of degradation performance in humidified air, in water and in water containing a zwitterionic surfactant ». Journal of photochemistry and photobiology. A: Chemistry, V.160, (2003), pp.105-114.
5. Scandola, F., Balzani, V. « Interaction between light and matter ». Photocatalysis, fundamentals and application, N°9, New York, (1989), p.44.
6. Matthews, R.W. « Kinetics of photocatalytic oxidation of organic solutes over titanium dioxide ». Journal of Catalysis, N°111, (1988), pp.264-272.
7. Yue, P.L. « Modeling of kinetics and reactor for water purification by photo-oxidation ». Chemical Engineering Science, (1993), pp.111-411.
8. Hadj Khelifa, L. « Application de la photodégradation catalytique sur l'oxydation des polluants phénoliques en présence de TiO<sub>2</sub> et Ti-bentonite pontée ». Thèse de magister. Université Saad Dahlab de Blida, (2002).
9. Pichat, P., Khalaf, H., Tabet, D., Houari, M., Saidi, M. « Ti-montmorillonite as photocatalyst to remove 4-chlorophenol in water and methanol in air ». Environmental Chemistry Letters, V. 2, N° 4, (2004), pp.191-194.
10. Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés, J 6, (1997), p.175.
11. Cornu, L., Gillet, C. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances dangereuses ». Version N°1, (2000).
12. Chauvel, A., Lefebvre, G., Raimbault, C. « Production d'oléfinés et d'aromatiques, le vapocraquage et les BTX ». Editions TECHNIP, Paris, (1980), pp.112-117.

13. Techniques de l'ingénieur, G 1330, (2000), pp.1-12.
14. Techniques de l'ingénieur, traité génie des procédés, J1, (1997), p.221.
15. Espro, C., Frusteri, F., Arena, F., Parmaliana A. « Innovative membrane-based catalytic process for environmentally friendly synthesis of oxygenates ». Topics in Catalysis, V.22, (2003), pp.1-10.
16. Maria, A.J. « Gas-phase photo-oxidation of toluene using nanometer –size TiO<sub>2</sub> catalysts ». Applied Catalysis B: Environmental, V.29, (2001), pp.327-336.
17. Coronado, J.M. « Fourier Transform Infrared Study of the Performance of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Particles for the Photocatalytic Oxidation of Gaseous Toluene ». Journal of Catalysis, V.202, (2001), pp.413-420.
18. Einaga, H. « Heterogeneous photocatalytic oxidation of benzene, toluene, cyclohexene and cyclohexane in humidified air: comparison of decomposition behavior on photoirradiated TiO<sub>2</sub> catalyst ». Applied Catalysis B: Environmental, V.38, (2002), pp.215-225.
19. Dimitri, A. « Transient kinetics of toluene partial oxidation over V/Ti oxide Catalysts ». Catalysis Today, V.61, (2002), pp.271-277.
20. Mendez, M. « Relationship between the formation of surface species and catalyst deactivation during the gaz-phase photocatalytic oxidation of toluene ». Catalysis Today, V.40, (1998), pp.353-365.
21. Augugliaro Vincenzo, Coluccia Salvatore, and Loddo Vittorio « Photocatalytic oxidation of gaseous toluene on anatase TiO<sub>2</sub> catalyst: mechanistic aspects and FT-IR investigation ». Applied Catalysis B: Environmental, V.20, (1999), pp.15-27.
22. Gillet, C. « Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques ». Version N°1, (2003), pp.23-30.
23. Prages, J.C. « Benzaldehyde. Environmental contaminant ». Reference Databook, Van Nostrand Reinhold, V.1, (1995), pp.1-3.
24. Ullmann « Ullmann's Encyclopedia of industrial chemistry ». V.A3, New York (1985), pp.3-11.
25. Lyman, W.J., Reehl, W.F., Rosenblatt, D.H. « Benzaldehyde ». Handbook of Chemical Property Estimation Methods, Washington, (1990), pp.23-51.
26. CITI (1992) - « Biodegradation and bioaccumulation data of existing chemical based on the CSCL Japan ». Chemicals Inspection and Testing Institute, Japan (1992), pp.13-15.
27. [www.biam2.org / accueil.html](http://www.biam2.org/accueil.html).
28. Weiss, G. « Hazardous chemicals data book ». 2<sup>e</sup> éd. Park Ridge, (1986), pp.25-30.

29. Clarke, H.T., Haynes, B. « Chimie organique : analyse qualitative et quantitative ». Edition Paris, (1975), pp.20-33.
30. Kirk- Othmer « encyclopedia of chemical technology ». 3<sup>e</sup> éd. V.3, New York, (1981), pp.1-5.
31. Kolaz Kowski, T. and Crittenden, B.D. « Management of hazardous and toxic Wastes in the process industries ». Elsevier, London, (1987), pp.15-20.
32. [www.epa.gov/ttn-atw-hlthef-hydroqui\\_fichiers/translate\\_c.htm](http://www.epa.gov/ttn-atw-hlthef-hydroqui_fichiers/translate_c.htm).
33. Smain Chemat « La matière organique naturelle dissoute des eaux de surface: fractionnement, caractérisation et dégradation ». Thèse de magister, département de chimie industrielle à l'université de Blida (1999).
34. Hermman, J.M. « Heterogeneous photocatalysis: Fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants ». Catalysis Today, N°53, (1999), pp.115-129.
35. Schiavello, M. « Photocatalysis and environment ». Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, (1988), pp.5-13.
36. Bahnemann, D.W. « Aquatic surface photochemistry ». F.L.Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), p.261.
37. Blake, D.M. « Bibliography of work on photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air ». National Renewable Energy Laboratory, Golden, (1997), pp.21-27.
38. Mills, A., Le Hunt, S. « An overview of semiconductor photocatalysis ». Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chemistry, V.108, (1997), pp.1-35.
39. Parmon, V.N. « Photocatalysis as a phenomenon: Aspects of terminology ». Catalysis Today, V.39, (1997), pp.137-144.
40. Schiavello, M., Augugliaro, V., Loddo, V., Palmisano L. « Quantum yield of heterogeneous photocatalytic systems: further application of an experimental method for determining the absorbed photon flow ». Research Chemical Intermediate, V.25, N° 2, (1999), pp.213-227.
41. Augugliaro, V., Loddo, V., Marci, G., Palmisano L. « Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions ». Journal of Catalysis, V.166, (1997), pp.272-283.
42. Henderson, M.A., Epling, W.S., Perkins, C.L., Peden, C.H. and Diebold, U. « Interaction of molecular oxygen with the vacuum-annealed TiO<sub>2</sub> (110) surface: molecular and dissociative channels ». Journal of Physical Chemistry, V.103, (1999), pp.5328-5337.

43. Baudin, I., Laine, J.M., Dionysion, D.D., Suidan, M.T. « Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V.26, (2000), pp.153-171.
44. Kormann, C., Bahnemann, D., Hoffmann, M.R. « Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions ». *Environmental Science of Technology*, V.25, (1991), pp.494-500.
45. Geissen, S.U. « Separation on TiO<sub>2</sub> from photocatalytically treated water by cross-flow microfiltration ». *Water Research*, V.35, N° 5, (2001), pp.1256-1262.
46. Muneer, M., Theurich, J., Bahnemann, D. « Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron ». *Research Chemical Intermediate*, V.25, N° 7, (1999), pp.667-683.
47. Wang, Y. « Local field in small semiconductor clusters and particles ». *Journal of Physical Chemistry*, V.95, (1991), pp.1119-1124.
48. Ollis D.F. « Solar-assisted photocatalysis for water purification: issues, data, questions, photochemical conversion and storage of solar energy ». Kluwer Academic Publishers, (1991), pp.593-622.
49. Blazkova, A., Csolleova, I., Brezova, V. « Effect of light sources on the phenol degradation using Pt / TiO<sub>2</sub> photocatalysis immobilized on glass fibres ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.113, (1998), pp.251-256.
50. Modestov, A.D., Lev, O. « Photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid with titania photocatalyst. Comparison of supported and suspended TiO<sub>2</sub> ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.112, (1998), pp.261-270.
51. Chang, H.T., Wu, N., Zhu, F. « A kinetic model for photocatalytic degradation of organic contaminants in a thin-film TiO<sub>2</sub> catalyst ». *Water Research*, V.34, N° 2, (2000), pp.407-416.
52. Mathews, R.W. « Photocatalytic reactor design: an example of mass-transfer limitation with an immobilized catalyst ». *Journal of Physical Chemistry*, V.92, (1988), pp.6852-6853.
53. Palmisano, L., Sclafani, A. « Thermodynamics and kinetics for heterogeneous photocatalytic processes ». *Heterogeneous Photocatalysis*, Wiley series in Photoscience and Photoengineering, V.3, N° 6, (1997), pp.109-132.
54. Sykora, J. « Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects ». *Coordination Chemistry Reviews*, V.159, (1997), pp.95-108.
55. Lewandowski, M. « Halid acid pretreatments of photocatalysts for oxidation of aromatic air contaminants: rate enhancement, rate inhibition, and a thermodynamic rationale ». *Journal of Catalysis*, V.217, (2003), pp.38-46.

56. Demeestere, K. « Gas-solid adsorption of selected volatile organic compounds on titanium dioxide Degussa P25 ». *Chemical Engineering Science*, V.58, (2003), pp.2255-2267.
57. Villermaux, J. « Génie de la réaction chimique. Conception et fonctionnement des réacteurs ». Edition Lavoisier, Paris, (1982), pp.3-10.
58. Chitour, S.E. « Chimie de surface, introduction à la catalyse ». 2<sup>ème</sup> édition OPU, Alger, (1981), pp.8-11.
59. Combres, Y. « Propriétés du titane et de ses alliages ». *Technique de l'ingénieur*, M 2355, (1997), pp.37-41.
60. Leroux, H., Glasser, L. « Transformable potentials for Ti-O system ». *Journal of Materials Chemistry*, V.7, N°5, (1997), pp.843-851.
61. Rosana, M. « Photocatalytic destruction of VOCs in the gas-phase using titanium dioxide ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V.14, (1997), pp.55-68.
62. Avila, P. « Gas-phase photo-assisted mineralization of volatile organic compounds By monolithic titania catalysts ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V.17, (1998), pp.75-88.
63. Monneyron, P. « Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone –characterization of catalyst and dynamic study ». *Chemical Engineering Science*, V.58, (2003), pp.971-978.
64. Lewandowski, M. « Extension of a two-site transient kinetic model of TiO<sub>2</sub> deactivation during photocatalytic oxidation of aromatics: concentration variations and catalyst regeneration studies ». *Applied Catalysis B: Environmental*, V.45, (2003), pp.223-238.
65. Blake, D.M., Maness, P.C., Huang, Z., Jacoby, W.A. « Application of the photocatalytic chemistry of TiO<sub>2</sub> to disinfection and the killing of cancer cells ». *Separation and Purification Methods*, V.28, N°1, (1999), pp.1-50.
66. Ameta, S.C., Ameta, R., Vardia, J. and Ali, Z. « Photocatalysis: a frontier of photochemistry ». *Journal of Indian Chemical Society*, V.76, (1999), pp.281-287.
67. Tanaka, K., Capule, M., Hisanaga, T. « Effect of crystallinity of TiO<sub>2</sub> on its photocatalytic action ». *Chemical Physics Letters*, V.187, N°1, (1991), pp.73-76.
68. Yamazaki, S., Matsunaga, S., Hori, K. « Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO<sub>2</sub> pellets ». *Water Research*, V.35, N° 4, (2001), pp.1022-1028.



69. Rasaiah, J., Hubbard, J., Rubin, R., Lee, S.H. « Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping ». *Journal of Physical Chemistry*, V.94, (1990), pp.652-662.
70. Yuksel, I. « Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO<sub>2</sub>: an initial kinetic investigation of CO<sub>2</sub> photogeneration ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.96, (1996), pp.175-180.
71. Rothenberger, G., Moser, J., Gratzel, M., Serpone, N., Sharma, D.K. « Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles ». *Journal of American Chemical Society*, V.107, (1985), pp.8054-8059.
72. Cunningham, J., Sedlak, P. « Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO<sub>2</sub> sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.77, (1994), pp.255-263.
73. Brezova, V., Blazkova, A. « Phenol decomposition using M<sup>n+</sup>/ TiO<sub>2</sub> photocatalysts supported by the sol-gel technique on glass fibers ». *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V.109, (1997), pp.177-183.
74. Hachem, C., Bocquillon, F., Zahraa, O., Bouchy, M. « Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process ». *Dyes and Pigments*, V.49, (2001), pp.117-125.
75. Bouras, O. « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation ». Thèse de doctorat. Université de Limoges, (2003).
76. Abdelouahab, C., Ait Amar, H., Obrotenov, T.Z., Gaid, A. « Caractérisations physico-chimiques et structurales de quelques argiles bentonitiques du nord ouest algérien ». *Journal of analysis*, V.229, N°16, (1988), pp.15-20.
77. Bouras, O. « Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de la bentonite algérienne ». Thèse de magister, Université Saad Dahlab de Blida, (1992).
78. Grim, R.E. « Applied clay mineral ». Edition Mcgraw-Hill book company, INC, New York, Toronto, London, (1962), pp.7-23.
79. Pa Ho Hsu, Bates, T.F. « Formation of X-ray amorphous and crystalline aluminum hydroxides ». *Journal of analysis*, (1964), pp.33-749.
80. Nomiya, K. « Oxidation of toluene and nitrobenzene with 30% aqueous hydrogen peroxide catalyzed by vanadium (V)-substituted polyoxometalates ». *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, V.176, (2001), pp.79-86.
81. Déraoui, A., Dilmi, M. « Etude de dégradation photocatalytique de fenithion avec la bentonite pontée par TiO<sub>2</sub> ». Mémoire d'Ingénieur d'Etat. Université de Blida, (2001).

82. Rezala, H. « Contribution à l'étude des propriétés adsorptives des bentonites pontées vis à vis des isomères du xylène ». Mémoire de magister. Université de Blida, (2002).
83. Houari, M. « adsorption de certains composés organiques secondaires de désinfection sur bentonites pontées modifiées ». Mémoire de magister. Université de Blida (1999).
84. Lahodny-Sarc, O., Khalaf, H. « Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-Pillared clays ». *Applied Clay Science*, V.8, (1994), pp.405-415.
85. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V. « Synthesis and characterization of Al-Pillared and Cationic Surfactant Modified Al-Pillared Algerian bentonite ». *Microporous Materials*, V.8, (1997), pp.141-150.
86. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezig, A., Ghribi, D. « Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et tensioactifs ». *Journal of Algerian Chemical Society*, V.8, N° 1, (1998), pp.57-66.
87. Khalaf, H., Bouras, O., Houari, M. « Adsorption of Phenolic Compounds by Surfactant Modified Al-Pillared bentonite ». *Toxicology & Environmental Chemistry*, V.70, (1999), pp.221-229.
88. Bouras, O., Houari, M., Khalaf, H. « Using of Surfactant Modified Fe-Pillared Bentonite for the Removal of Pentachlorophenol from Aqueous Stream ». *Environmental Technology*, V.22, N°1, (2001), pp.69-75.
89. Bouras, O., Chami, T., Houari, M., Khalaf, H., Bollinger, J.C., Baudu, M. «Removal of Sulfacid Pink from an Aqueous Stream by Adsorption onto Surfactant Modified Ti-Pillared Montmorillonite ». *Environmental Technology*, V.23, (2002), pp.405-411.
90. Issaadi, R., Garin, F., Chitour, C., Maire, G. « Catalytic behavior of combined Palladium-acid catalysts: use of Al and Zr-pillared montmorillonite as supports Part I. Reactivity of linear, branched and cyclic hexane hydrocarbons ». *Applied Catalysis A: General*, V.207, (2001), pp.323-332.
91. Bouchenafa-sayeb, N., Issaadi, R., and Grange, P. « Hydroconversion of n-heptane: a comparative study of catalytic properties of Pd/Sulfated Zr-Pillared montmorillonite, Pd/Sulfated zirconia and Pd/alumina ». *Applied Catalysis A: General*, V.259, (2004), pp.9-15.
92. Sterte, J. « Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite ». *Clay and Clay Minerals*, V. 34, N°6, (1986), pp.658-664.
93. Yamanaka, S. « Preparation and properties of titanium pillared clay ». *Materials Chemistry and Physics*, N°7, (1987), pp.87-101.

94. Sterte, J. « Hydrothermal stability and catalytic cracking performance of some pillared clays ». Miami Beach Meeting, (1989), pp.12-30.
95. Yamanaka, S. « Preparation and properties of clays pillared with SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol particles ». Journal of Japanese Chemistry Society. N°9, (1992), pp.2494-2500.
96. Sychev M. « Pillared clays: preparation and investigation of physicochemical and catalytic properties ». Polish-German Zeolite Colloquium, (1992), pp.22-27.
97. Khalfallah Boudali, L., Ghorbel, A., Amri, H., Tichit, D., Figueras, F.  
« Elaboration, caractérisation et propriétés catalytiques des argiles intercalées au titane ». 4<sup>ème</sup> colloque Franco-Maghrébin de catalyse, Lille (France), (1996).
98. Ding, Z. « Photocatalytic properties of titania pillared clays by different drying Methods ». Chemical Engineering Science, N°209, (1999), pp.193-199.
99. Long, R.Q., Yang, R.T. « The promoting role of rare earth oxides on Fe-exchanged TiO<sub>2</sub>-pillared clay for selective catalytic reduction of nitric oxide by ammonia ». Applied Catalysis B: Environmental, V.27, (2000), pp.87-95.
100. Ding, Z., Zhu, H.Y., Greenfield, P.P., Lu, G.Q. « Characterization of pore structure and coordination of titanium in TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sol-pillared clays ». Journal of colloid and interface science, V.238, N°2, (2001), pp.267-272.
101. Shimizu Ken-Ichi, Kaneko Toshio, Fujishima Tomokazu « Selective oxidation of liquid hydrocarbons over photoirradiated TiO<sub>2</sub> pillared clays ». Applied Catalysis A: General, V.225, (2002), pp.185-191.
102. Valverde, J.L., Sanchez, P., Dorado, F., Molina, C.B., Romero, A. « Influence of the synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium ethoxide as the pillaring agent ». Microporous and Mesoporous Materials, V.54, (2002), pp.155-165.
103. Lizama Cristian, Freer Juanita, Baeza Jaime, Mansilla Hector D.  
« Optimized photodegradation of reactive blue 19 on TiO<sub>2</sub> and ZnO suspensions ». Catalysis Today, V.76, (2002), pp.235-246.