

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences de l'ingénieur

Département de Chimie Industrielle

MEMOIRE DE MAGISTER

en chimie industrielle

Spécialité : Génie des procédés

ETUDE DE LA CINETIQUE DE DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE QUELQUES COLORANTS SYNTHETIQUES

Par

Issma LABIB

Devant le jury composé de :

S. MOULAY	Professeur, U. de Blida	Président
A. KHELIFA	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
S. CHEGROUCHE	Maître de recherche, C.R.N. de Draria	Examineur
B. DAMARDJI	Chargé de cours, U. de Blida	Invité
H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Septembre 2006

RESUME

Le but de ce travail est la préparation et l'utilisation d'argile pontée par l'ion métallique le titane comme catalyseur, en utilisant un échantillon brut d'argile naturelle algérienne de Maghnia comme précurseur, pour la dégradation photocatalytique de deux colorants synthétiques. Les solides obtenus ont été caractérisés par DRX, BET et microscope électronique à balayage environnemental (ESEM).

Le colorant rose sulfacide et le colorant rouge solophenyle 3BL ont été utilisés comme des composés modèle pour tester l'activité catalytique du catalyseur à base d'argile.

Nous avons étudié l'effet de certains paramètres influençant la vitesse de la photodégradation tels que : le mode de calcination, la concentration du catalyseur et le pH de la solution.

Des tests comparatifs avec le TiO_2 pur et une analyse par spectrophotométrie infrarouge des catalyseurs ayant donnés les meilleurs résultats de dégradation photocatalytique ont été effectués.

L'utilisation du modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) a permis d'affiner l'approche expérimentale d'un degré prêt.

ABSTRACT

The aim of this work was to prepare and apply the Ti- pillared montmorillonite as a catalyst, using local bentonite from Maghnia as a precursor, for photocatalytic degradation of two synthetic dyes. Obtained solids were characterized by DRX, BET and environmental scanning electronic microscopy (ESEM).

The pink sulfacid dye and the red solophenyl 3BL dye were used as model compound for testing the catalytic activity of these clay based catalysts.

The influence of various parameters as well as calcination process, catalyst concentration and pH on the speed photodegradation have been studied.

The comparatives tests with TiO₂ Degussa and the infrared spetoscopy analyses of catalysts having the better photocatalytic performances have been studied.

The use of the Langmuir-Hinshelwood (L-H) kinetic model was allowed the experimental design.

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été réalisé au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de chimie industrielle de l'université SAAD-DAHLAB BLIDA.

Je tiens à remercier tout d'abord le professeur H. KHALAF, à l'université SAAD-DAHLAB BLIDA, d'avoir accepté de m'encadrer, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et sincère gratitude.

Je remercie monsieur S. MOULAY, professeur à l'université SAAD-DAHLAB BLIDA, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements vont aussi aux membres du jury : M^r S. CHEGROUCHE maître de recherche au CRND, M^r A. KHELIFA, maître de conférences et chef du département de chimie industrielle de USDB et M^r B. DAMARDJI, chargé de cours au département de chimie industrielle de USDB, d'avoir l'honneur de juger ce travail.

Ma vive reconnaissance s'exprime à M^{lle} R. MELLAL du CRND, pour son aide précieuse, vu la réalisation des analyses et à M^r ZADAOUI directeur de L'ENOF (Maghnia), pour les échantillons de bentonite.

Mes remerciements à M^r N. SOUAMI et M^r DJ. SAHEL du CRNA, pour l'analyse ESEM ; M^r A. HAMMACHE du CRNB, pour la DRX ; M^{mde} A. MERNECHE et M^{mde} LAADJOUZI du CRND, pour la BET.

Mes vifs remerciements vont également à mes amies de post-graduation, aux techniciens du département de chimie industrielle et au technicien Samir du département des sciences, pour leur aide.

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

Enfin, pour toute personne m'ayant aidé pour l'élaboration de ce travail.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTES DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	13
1. INDUSTRIE TEXTILE ET POLLUTION DE L'EAU.....	15
1.1. Industrie textile.....	15
1.2. Pollution de l'eau.....	16
1.3. Problématique de l'eau en Algérie.....	22
1.4. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile.....	25
2. LES COLORANTS.....	27
2.1. Introduction.....	27
2.2. Définition.....	28
2.3. Structure du colorant.....	28
2.4. Nomenclature.....	29
2.5. Colorants naturels.....	29
2.6. Colorants synthétiques.....	29
2.7. Classification des colorants.....	30
2.8. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement.....	38
3. LA PHOTOCATALYSE.....	39
3.1. Introduction.....	39
3.2. Définition.....	40
3.3. Photocatalyse homogène.....	40
3.4. Photocatalyse hétérogène.....	41
3.5. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	48
3.6. Applications de la photocatalyse.....	48
3.7. Semi- conducteurs.....	49

3.8. Dioxyde de titane.....	51
3.9. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	54
4. ARGILES PONTEES.....	57
4.1. Argiles.....	57
4.2. Bentonite.....	60
4.3. Argiles pontées.....	63
5. MATERIELS ET METHODES.....	67
5.1. Produits et appareils.....	67
5.2. Méthode d'analyse des solutions.....	68
5.3. Préparation des catalyseurs (pontés par le titane) à base de bentonite.....	69
5.4. Méthodes de caractérisation des produits argileux.....	73
5.5. Mise en œuvre des tests photocatalytique.....	74
5.6. Analyse par spectrophotométrie infrarouge.....	80
5.7. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	80
6. RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	82
6.1. Caractérisation des matériaux.....	82
6.2. Tests préliminaires.....	94
6.3. Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le Titane.....	97
6.4. Dégradation des colorants en présence de dioxyde de titane pur.....	106
6.5. Spectrophotométrie infrarouge.....	108
6.6. Cinétique de la dégradation photocatalytique.....	112
CONCLUSION.....	118
APPENDICES	
A	Listes des symboles et des abréviations
B	Diffraction des rayons X
C	Surface spécifique
D	Microscope électronique à balayage environnemental
E	Spectrophotométrie infrarouge
REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 2.1	Structure chimique du C.I. Mordant Blue 9	31
Figure 2.2	Structure chimique du C.I. Acid Red 27	31
Figure 2.3	Structure chimique du C.I. Acid Blue 158	32
Figure 2.4	Structure chimique du C.I. Acid Black 60	32
Figure 2.5	Structure chimique du C.I. Direct Blue 1	33
Figure 2.6	Structure chimique du C.I. Basic Green 4	34
Figure 2.7	Structure chimique du C.I. Sulfur yellow 4	34
Figure 2.8	Structure chimique du Indigo (C.I. Vat Blue 1)	35
Figure 2.9	Structure chimique du C.I. Reactive yellow 13	36
Figure 2.10	Structure chimique du C.I. Remazol Black B	36
Figure 2.11	Structure chimique du C.I. Disperse Blue 3	37
Figure 2.12	Structure chimique du C.I. Pigment Blue 15	37
Figure 3.1	Principe de la photocatalyse	43
Figure 3.2	Types des semi-conducteurs	50
Figure 3.3	Structure schématique de a) Anatase, b) Rutile et c) Brookite	53
Figure 4.1	Structure de la Kaolinite	58
Figure 4.2	Structure de la Montmorillonite et l' Illite	58
Figure 4.3	Structure schématique de la Montmorillonite	62
Figure 4.4	Méthode de préparation des argiles pontées	65
Figure 5.1	Description schématique de la purification de la bentonite	70
Figure 5.2	Description schématique de la préparation du catalyseur Mont-TiO ₂	72
Figure 5.3	Schéma descriptif du photoréacteur	75
Figure 5.4	Structure chimique du colorant rose sulfacide	76
Figure 5.5	Structure chimique du colorant rouge solophenyle 3BL	77
Figure 6.1	Diffractogramme de la bentonite brute	83
Figure 6.2	Diffractogramme de Mont-Na	84

Figure 6.3	Diffractogramme du catalyseur Mont-TiO ₂ calciné au four	85
Figure 6.4	Diffractogramme du catalyseur Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes	85
Figure 6.5	Micrographes ESEM de a) Bentonite brute et b) Mont-Na	87
Figure 6.6	Micrographes ESEM de Mont-TiO ₂ a) calciné au four et b) calciné aux micro-ondes	88
Figure 6.7	Analyse ESEM de la Bentonite brute	89
Figure 6.8	Analyse ESEM de Mont-Na	90
Figure 6.9	Analyse ESEM de Mont-TiO ₂ calciné au four	90
Figure 6.10	Analyse ESEM de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes	91
Figure 6.11	Courbe d'étalonnage du rose sulfacide	94
Figure 6.12	Courbe d'étalonnage du rouge solophenyle 3BL	94
Figure 6.13	Dégradation du rose sulfacide par photolyse (en absence de catalyseur)	95
Figure 6.14	Dégradation du rouge solophenyle par photolyse (en absence de catalyseur)	95
Figure 6.15	Adsorption du rose sulfacide en présence de catalyseur	96
Figure 6.16	Adsorption du rouge solophenyle en présence de catalyseur	96
Figure 6.17	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ à pH = 6,5 (◆ Four, ■ Micro-ondes)	98
Figure 6.18	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ à pH = 6,86 (◆ Four, ■ Micro-ondes)	98
Figure 6.19	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par Mont-TiO ₂ calciné au four à pH = 6,5 (◆ 1 g.L ⁻¹ , ■ 2,5 g.L ⁻¹)	100
Figure 6.20	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes à pH = 6,5 (◆ 2,5 g.L ⁻¹ , ■ 1 g.L ⁻¹)	100
Figure 6.21	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par Mont-TiO ₂ calciné au four à pH = 6,86 (◆ 2,5 g.L ⁻¹ , ■ 1 g.L ⁻¹)	101
Figure 6.22	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes à pH = 6,86 (◆ 2,5 g.L ⁻¹ , ■ 1 g.L ⁻¹)	101
Figure 6.23	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 10, ■ pH = 6,5, ▲ pH=3)	104

Figure 6.24	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (■ pH= 10, ◆ pH=6,5, ▲ pH= 3)	104
Figure 6.25	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par 1 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (■ pH = 3, ◆ pH = 6,5)	105
Figure 6.26	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par 1 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 6,86, ■ pH = 3)	105
Figure 6.27	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné au four (◆ pH = 6,5, ■ pH = 3)	106
Figure 6.28	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné au four (◆ pH = 6,86, ■ pH = 3)	106
Figure 6.29	Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par TiO ₂ pur (◆ pH = 6,5, ■ pH = 3)	107
Figure 6.30	Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par TiO ₂ pur (◆ pH = 6,86, ■ pH = 3)	107
Figure 6.31	Spectre IR du colorant rouge solophenyle 3BL	109
Figure 6.32	Spectre IR de 2,5 g. L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes a) pur, b) après 3h de réaction, c) après adsorption; avec le rouge solophenyle 3BL et à pH = 3	109
Figure 6.33	Spectre IR de 1 g. L ⁻¹ de TiO ₂ Degussa a) pur, b) après adsorption, c) après 3h de réaction ; avec le rouge solophenyle 3BL et à pH = 6,86	110
Figure 6.34	Spectre IR du colorant rose sulfacide	111
Figure 6.35	Spectre IR de 2,5 g. L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes a) pur, b) après 3h de réaction, c) après adsorption; avec le rose sulfacide et à pH = 3	111
Figure 6.36	Spectre IR de 1 g. L ⁻¹ de TiO ₂ Degussa a) pur, b) après 3h de réaction , c) après adsorption; avec le rose sulfacide et à pH = 6,5	112
Figure 6.37	Cinétique de dégradation photocatalytique du rose sulfacide à différents pH et 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 10, ■ pH = 6,5, ▲ pH = 3)	113

Figure 6.38	Cinétique de dégradation photocatalytique du rouge solophenyle à différents pH et 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (♦ pH = 10, ■ pH = 6,5, ▲ pH = 3)	113
Figure 6.39	Cinétique de dégradation photocatalytique du rose sulfacide à différents pH et 1 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (♦ pH = 6,5, ■ pH = 3)	114
Figure 6.40	Cinétique de dégradation photocatalytique du rouge solophenyle à différents pH et 1 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes (♦ pH = 6,86, ■ pH = 3)	114
Figure 6.41	Cinétique de dégradation photocatalytique du rose sulfacide à différents pH et 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné au four (♦ pH = 6,5, ■ pH = 3)	115
Figure 6.42	Cinétique de dégradation photocatalytique du rouge solophenyle à différents pH et 2,5 g.L ⁻¹ de Mont-TiO ₂ calciné au four (♦ pH = 6,86, ■ pH = 3)	115
Figure 6.43	Cinétique de dégradation photocatalytique du ■ rose sulfacide et ♦ rouge solophenyle à pH = 3 et 0,4 g.L ⁻¹ de TiO ₂ pur	116
Figure 6.44	Cinétique de dégradation photocatalytique du ■ rose sulfacide et ♦ rouge solophenyle à pH de la solution et 1 g.L ⁻¹ de TiO ₂ pur	116
Tableau 1.1	Principaux rejets polluants de l'industrie chimique de colorants et textile, origine et principales caractéristiques	18
Tableau 1.2	Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles	24
Tableau 3.1	Classification des semi-conducteurs de type n et p selon leurs propriétés électroniques	51
Tableau 3.2	Description de quelques TiO ₂ commercial	52
Tableau 4.1	Capacité d'échange cationique de quelques argiles	60
Tableau 5.1	Caractéristiques du colorant rose sulfacide	76
Tableau 5.2	Caractéristiques du colorant rouge solophenyle 3BL	77
Tableau 6.1	Mesures structurales de bentonite, de montmorillonite sodique et de catalyseurs	86
Tableau 6.2	Pourcentage des éléments constituant la bentonite brute	92
Tableau 6.3	Pourcentage des éléments constituant la Mont-Na	92

Tableau 6.4	Pourcentage des éléments constituant le catalyseur calciné au four	93
Tableau 6.5	Pourcentage des éléments constituant le catalyseur calciné aux micro-ondes	93
Tableau 6.6	Rendements de la dégradation photocatalytique des deux colorants à pH = 3 et 3 h d'irradiation	102
Tableau 6.7	Tableau 6.7 : Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H	117

INTRODUCTION

Depuis des années, l'importance de l'eau ne cesse de croître et son approvisionnement devient de plus en plus difficile ; en raison de l'accroissement de la population, du développement industriel en divers domaines (chimie, agronomie, pétrochimie,...)...etc.

La contamination des eaux par les polluants d'origine domestique, agricole, microbiologique, industrielle...; a des effets néfastes sur l'équilibre écologique du milieu naturel et leur traitement est devenu de plus en plus difficile et complexe.

Plusieurs effluents sont fortement colorés, provenant du textile, fabrication de colorants, tannerie, cosmétique,...etc.

Leurs substances colorées sont principalement dues aux sous-produits indésirables générés durant le procédé industriel.

Selon certains auteurs, 30 % des colorants synthétiques consommés dans l'industrie textile sont perdus avec les effluents, sans être récupérés à cause de leur modification chimique lors du processus de teinture.

L'industrie textile est une source de pollution assez importante, due à l'utilisation principale de colorants et intermédiaires chimiques (nitrate, chlorure,...).

Due à la variété et la complexité des colorants, il est devenu plutôt difficile de trouver un procédé de traitement unique qui soit entièrement efficace pour l'élimination de tout type de colorants dont la majorité d'entre eux sont des dérivés benzéniques.

Durant la dernière décennie, le développement des techniques de traitement est devenu l'un des soucis primordiaux dans la protection de l'environnement et l'amélioration de la qualité des eaux pour les chercheurs scientifiques de différents domaines (chimie, géologie, agronomie, médecine,...).

Les techniques conventionnelles employées sont classées en trois catégories :

- *Physique et physico-chimique : adsorption, filtration, floculation, coagulation,.....
- *Chimique : oxydation, réduction, électrolyse, précipitation,.....
- *Biologique : dégradation aérobie et anaérobie.

Ces méthodes se sont avérées soit non destructives, non économiques, ou non efficaces en vers les colorants, à cause de leur grande solubilité et résistance à la dégradation chimique et biologique.

De nos jours, une nouvelle famille de solides microporeux à porosité contrôlée appelés argiles pontées est largement utilisée pour des applications variées, notamment l'adsorption et la catalyse.

Les nouvelles méthodes utilisées dans ce contexte sont appelées « Procédés d'oxydations avancées (AOPs), parmi elles : Ozone / UV ; H_2O_2 / Fe^{3+} et TiO_2 photocatalyse.

La photocatalyse, plus précisément, la photocatalyse hétérogène est une technique de choix, c'est une technologie destructive qui peut conduire à la minéralisation totale de plusieurs polluants organiques.

Notre étude a pour but d'utiliser cette nouvelle technique, pour suivre la cinétique de dégradation photocatalytique de deux colorants synthétiques utilisés par l'industrie textile locale (Boufarik).

Il s'agit du colorant rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL, en utilisant comme catalyseur la bentonite Algérienne de Maghnia pontée par le titane tétravalent.

Nous présentons, en premier lieu, une synthèse bibliographique sur l'industrie textile et pollution de l'eau, les colorants, la photocatalyse et enfin une partie sur les argiles pontées.

La deuxième partie concerne la partie expérimentale, comprend :

- Matériels et produits utilisés, ainsi que la méthode d'analyse.
- Purification de la bentonite.
- Préparation du catalyseur à base de bentonite, intercalé par le titane tétravalent.
- Caractérisation de la bentonite brute, de montmorillonite sodique et du catalyseur par : DRX, BET et microscope électronique à balayage.
- Tests de dégradation photocatalytique des deux colorants, en prenant en considération les paramètres : mode de calcination, pH de la solution et la concentration en catalyseur, avec résultats et discussions.
- Analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) des catalyseurs donnant les meilleurs résultats lors de la dégradation photocatalytique.
- Modélisation des tests photocatalytiques.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale.

CHAPITRE 1 INDUSTRIE TEXTILE ET POLLUTION DE L'EAU

1.1. Industrie textile

L'industrie textile comprend l'ensemble du processus en partant des fibres jusqu'au produit fini.

Le caractère fondamental de l'industrie textile, réside dans sa grande diversité par:

Les fibres traitées (naturelles, artificielles, synthétiques), les procédés de teinture (impression au rouleau,...) et les produits utilisés (colorants en particulier).

Cette diversité se répercute évidemment sur la nature et la quantité des eaux rejetées.

L'industrie textile comprend essentiellement deux types d'activité:

- L'activité mécanique qui comprend: la préparation des fibres, filature et fabrication des fils, tissage et tricotage; qui n'engendrent qu'une faible pollution.
- La finition textile (ou ennoblissement) qui regroupe les opérations de blanchiment, de teinture, d'impression et d'apprêt; cette étape est très polluante, caractérisée par:
 - Les odeurs incommodantes, produites par les procédés de séchage et de thermofixation.
 - Utilisation massive d'eau aux rinçages lors du nettoyage et au cours des différentes opérations d'ennoblissement est importante.
 - Une coloration intense, qui est fonction du colorant employé et de la technique d'utilisation.
 - Utilisation de produits à caractère polluant comme:
 - Les acides organiques et minéraux.
 - Des oxydants provenant du blanchiment (eau de javel, eau oxygénée, bichromates, chlorites).
 - Des réducteurs (sulfate de sodium et hydrosulfites).
 - Des adjuvants (mouillants et détergents).
 - Des émulsifiants (alginates et white-spirit utilisés pour la préparation des pâtes d'impression).

L'industrie de l'ennoblissement textile consomme beaucoup d'eau et produit de grandes quantités d'eaux résiduaires.

On rencontre aussi, les métaux lourds (Chrome, Cobalt, Cuivre, Zinc), les matières décantables, les hydrocarbures (lors de l'opération de huilage qui confère aux filés des propriétés de lissage), les composés organo-halogénés (hydrocarbures chlorés volatiles, PVC), etc.

1.2. Pollution de l'eau

1.2.1. Introduction

Depuis toujours, l'eau a joué un rôle vital sur notre terre, aussi bien pour la nature que pour l'être humain. Utilisée d'innombrables façons, elle a une valeur universelle dans tous les domaines.

A notre époque, l'eau est un bien précieux qu'il devient d'autant plus difficile à ménager que l'industrialisation croissante la sollicite.

L'eau réunit un ensemble exceptionnel de propriétés physiques et chimiques: elle peut devenir solvant ou tout simplement liquide facile à manipuler; c'est ce qui explique pourquoi l'eau est impliquée dans la plupart des fabrications industrielles.

Dans toute activité industrielle, l'eau entre en contact avec des gaz, des solides et des liquides, qu'elle dissout ou entraîne sous forme de matière en suspension plus ou moins finement dispersée.

En réalité, la plupart des procédés génèrent des rejets polluants soit continus, soit discontinus, qui renferment tous les sous-produits, les rejets et les pertes de matières premières qui n'ont pu être récupérées ni recyclées.

La nature et la composition des rejets sont très variables d'une industrie à l'autre. Il en est de même de leur impact sur le milieu naturel [1].

L'importance de la pollution des eaux a cru considérablement depuis le début des années soixante dans l'ensemble du monde; la pollution chimique en particulier a progressé et concerne non seulement les eaux superficielles mais aussi les nappes phréatiques.

Donc, le brusque développement des industries au cours de ces dernières décennies, a entraîné un très fort accroissement des rejets d'eaux résiduaires, et comme le pouvoir d'autoépuration naturel ne peut se faire face à cette pollution. Cela nécessite un traitement efficace de ces eaux avant leurs rejets.

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes de gastro-entérites et 160 millions de paludisme [2].

Nous présentons dans le tableau ci-après (Tableau 1.1), les principaux rejets polluants de l'industrie chimique de colorants et textile avec leurs principales caractéristiques:

1.2.2. Définition de la pollution

La pollution est toute substance physique, chimique ou biologique rejetée par l'homme, qui dégrade la nature.

La pollution des eaux est définie par l'OMS comme étant : « toute modification des propriétés physiques, chimiques ou biologiques, ou tout rejet de substances liquides, gazeuses ou solides dans l'eau de façon à créer une nuisance ou à rendre cette eau dangereuse ou préjudiciable du point de vue, soit de la santé, de la sécurité et du bien être publique, soit de ses usages destinés à des fins domestiques, commerciales, industrielles, agricoles, récréatives et autres, soit de la faune sauvage et aquatique ».

Tableau 1.1: Principaux rejets polluants de l'industrie chimique de colorants et textile, origine et principales caractéristiques [1]

Branches industrielles, fabrication	Origine des principaux effluents polluants		Caractéristiques principales des rejets
Industries chimique et de synthèse de colorants	Colorant de synthèse	Colorants aniliques et nitrés	Eaux fortement acides, phénols, dérivés nitrés, DCO élevés
Industrie textile	Blanchisserie	Lavage des tissus	Teneur élevée en alcalinité et en matières organiques, détergents
	Fabrication des fibres	Fibres synthétiques, viscose, polyamides, polyesters	Présence de solvants, produits d'enzymage, colorants, eaux neutres chargées de matières organiques
	Préparation des fibres	Lavage, blanchissement, teinture, impression et apprêt, peignage de la laine	Matières en suspension, eaux alcalines ou acides, matières organiques (DCO) élevée et variables, colorants, produits chimiques, réducteurs ou oxydants, graisse

1.2.3. Sources de pollution

Les principales sources de pollution des eaux sont essentiellement:

1.2.3.1 Activités humaines et domestiques

Les eaux polluées proviennent des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison (de cuisine, de toilette, lessive, détergent, ...), s'ajoutant les eaux de pluie et les eaux provenant du lavage des marchés, des sols, des hôpitaux, etc.

1.2.3.2 Activités industrielles

Toutes les entreprises industrielles consomment de l'eau pour le procédé, le refroidissement, la production de vapeur et le nettoyage. Une partie variable de cette eau est rejetée dans les effluents de l'installation; la qualité et la quantité de ces derniers dépend de:

- La nature de l'activité.
- La conduite de l'installation.
- D'équipements anti-pollution existants [3].

Ces effluents peuvent causer des pollutions chimiques (organiques) (industries agroalimentaires, papeteries, tanneries, usines textiles, colorants,...) ou physiques (réchauffement par les centrales thermiques, matières en suspension, radioactivité, ...).

1.2.3.3 Activités agricoles

Les activités agricoles sont une source de plus en plus préoccupante de pollution par les résidus d'engrais et de produits phytosanitaires.

Les causes en générale sont les pratiques d'irrigation inappropriées, les mauvais drainages et l'érosion des sols existants, etc [3].

1.2.4. Types de pollution

On distingue plusieurs types de pollution, qui sont:

1.2.4.1 Pollution thermique

Ce type de pollution est provoqué par les rejets d'eaux chaudes de certaines industries (textile, conserveries, centrales nucléaires,...), qui proviennent essentiellement des purges de chaudières de production de vapeurs et de circuits de refroidissement.

Les altérations des composantes physiques et chimiques de l'eau résultant des variations de température déclanchant une série de modifications qui affectent à un degré plus ou moins élevé tous les êtres vivants peuplant le milieu.

C'est ainsi que la toxicité de certaines substances se trouve notablement augmentée par une élévation de température, et assistée à une décomposition importante des matières organiques, d'où une demande d'oxygène accrue en même temps que la teneur des produits libérés par la fermentation augmente.

Sous l'action d'une élévation de la température, les micro-organismes pathogènes, les algues et les virus peuvent se multiplier.

1.2.4.2 Pollution bactérienne

La pollution biologique des eaux se traduit par une forte contamination bactériologique (industrie pharmaceutique, industrie laitière, ...), qui prélève dans bien des cas, de redoutables problèmes d'hygiène publique pouvant causer de sérieuses maladies d'affectation comme les hépatites virales et le typhoïde [4].

Utilisation des cours d'eau comme moyen de dilution des effluents résiduaires ou urbains, présentent un milieu favorable pour les germes, les virus et les bactéries contenus dans les matières organiques, de ce multiplier dans des proportions plus importantes.

1.2.4.3 Pollution chimique

Cette pollution est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables ; elle peut être chronique, accidentelle ou diffuse.

Il existe deux grandes catégories de polluants chimiques:

-Polluants de nature minérale: métaux lourds, phosphates, nitrate, ammoniacale, sulfates, chlorures,... etc.

-Polluants de nature organique: huiles, graisses, colorants, détergents,...etc.

Les produits chimiques synthétiques comptent parmi les pires polluants. Quelque 70000 substances chimiques différentes sont régulièrement employées dans le monde entier. Chaque année, on estime qu'on met en vente 1000 nouveaux composés. Beaucoup d'entre eux finissent par se retrouver dans les cours d'eau, les lacs et les nappes souterraines.

La pollution chimique tue des dizaines de milliers de personnes par an et réchauffe le climat : cancers en progression, infarctus et artérites, explosion des allergies (l'asthme est devenu mortel depuis 50 ans), déstructuration hormonale, sexuelle et reproductrice de la faune, infiltration de molécules toxiques dans les nappes phréatiques et la contamination des aliments [5].

1.2.5. Paramètres de pollution

Le choix en analyse (du ou) des paramètres de mesure de la pollution est particulièrement délicat, du fait même du caractère multiple de la pollution des eaux usées. Nous avons affaire à des mélanges de produits organiques et minéraux qui peuvent être présent sous trois formes: soluble, colloïdale ou en suspension.

La mesure de la pollution s'effectue en prenant en considération les paramètres physiques et chimiques.

1.2.5.1 Paramètres physiques

Tels que le pH (acidité, basicité) la température, la salinité, la minéralisation (par mesure de la conductivité) et les matières en suspension.

1.2.5.2 Paramètres chimiques

Tels que:

-Demande chimique en oxygène (DCO) ($\text{mg O}_2 / \text{L}$): c'est la quantité d'oxygène consommé, en particulier par les sels minéraux et les composés organiques (par oxydation au bichromates de potassium en milieu acide sulfurique).

-Demande biochimique en oxygène (DBO_5) ($\text{mg O}_2 / \text{L}$): c'est la quantité d'oxygène consommé dans les conditions d'essai (incubation à 20 °C et à l'obscurité pendant 5 jours), pour assurer par voie bactérienne l'oxydation biologique des matières organiques biodégradables.

-Les matières oxydables (MOX) ($\text{mg O}_2 / \text{L}$): elle correspond à la moyenne pondérée de la DCO et de la DBO_5 mesurée après deux heures de décantation suivant la formule :

$$MOX = \frac{DCO + 2DBO_5}{3} \quad (1.1)$$

-Le carbone organique: il détermine la quantité de matières hydrocarbonée du type glucide, mesurée par un analyseur de CO_2 à infrarouge, après combustion catalytique à haute température de l'échantillon [1].

1.3. Problématique de l'eau en Algérie

L'Algérie est un grand pays pour lequel l'eau est un enjeu majeur.

Les ressources en eau, leur disponibilité et leur gestion, l'assainissement et la pollution, sont des questions qui se posent en permanence [6].

Comme beaucoup de pays dans le monde, les perturbations qui affectent les écosystèmes sont de nature variée. Entre autre, la mauvaise gestion de l'eau liée aux rejets incontrôlés de substances néfastes à l'environnement, peut provoquer la disparition de oueds et pollution des eaux souterraines et de surface.

Les ressources en eau en Algérie dont la partie mobilisable ne dépasse pas les 30 %, sont évaluées à 19300 millions de mètre cube par an, dont 12400 millions de m^3 constitue l'eau de surface et 6900 millions de m^3 souterraines. Avec une population de 29 millions d'habitant environ, les ressources renouvelables en eau sont actuellement de l'ordre de 665 m^3 / an par habitant.

Selon les normes mondiales, l'Algérie est un pays qui souffre de la rareté de l'eau [7]. L'irrigation agricole est le principal secteur consommateur d'eau (60 %), suivi par les secteurs municipales (25 %) puis industriels (15 %) [8].

Les données disponibles sur la qualité de l'eau révèlent que la plupart des ressources en eau en Algérie sont polluées par les rejets non contrôlés des eaux usées municipales et des effluents industriels non traités. A titre d'exemple, les ressources en eau dans la région de

Annaba sont extrêmement polluées par des rejets industriels véhiculant entre autres des huiles, des métaux lourds, des substances radioactives, etc.

Comme c'est le cas dans plusieurs pays, en général, les principales sources de pollution des eaux de surface et des eaux souterraines sont les rejets d'eaux usées municipales, les effluents industriels et les activités agricoles. D'autres sources de pollution souvent sous-estimées sont les déchets solides: ménagères, industriels et hospitaliers, les pollutions accidentelles et pollutions dues à des opérations non contrôlées d'extraction de sable [7].

A l'heure actuelle, la rareté des ressources en eau constitue une problématique préoccupante dans la quasi-totalité des régions de notre pays. Cette situation rend nécessaire l'adoption d'une nouvelle approche intégrée qui tient compte de la gestion de la demande et le recours à l'utilisation des ressources en eaux non conventionnelles (dessalement de l'eau de mer et réutilisation des eaux usées épurées).

Le volume annuel des eaux usées rejetées actuellement est estimé à environ 700 millions de m³/an et passerait à plus d'un milliard de m³/an à l'horizon 2020 [9].

Les industries doivent respecter des valeurs limites des paramètres de rejet qui sont représentés dans le tableau après (Tableau 1.2):

Tableau 1.2 : Valeurs limites maximales des paramètres de rejet des installations de déversement industrielles [8]

Paramètres	Valeurs maximales	Paramètres	Valeurs maximales
pH	5,5 à 8,5	Hg ²⁺	0,01mg / L
MES	30 mg / L	Ni ²⁺	5 mg / L
DBO ₅	40 mg / L	Pb ³⁺	1 mg / L
DCO	120mg / L	Cu ²⁺	1 mg / L
Phosphates	2 mg / L	Zn ²⁺	5 mg / L
Cyanures	50 µg / L	Huiles et graisses	20 mg / L
Al ³⁺	0,2 mg / L	Hydrocarbures	20 mg / L
Cd ³⁺	0,2 mg / L	Phénols	0,5 mg / L
Cr ³⁺	1,5 mg / L	Solvants organiques	20 mg / L
Cr ⁶⁺	0,1 mg / L	Chlore actif	0,4 - 0,6 mg / L
Fe ³⁺	5 mg / L	Détergents	2 mg / L
Mg ²⁺	50 µg / L	Tensioactifs anioniques	10 mg / L

En réalité les valeurs sont nettement supérieures. Le destin de la grande quantité des eaux usées est les cours d'eau ou les oueds, sans être traitées. Et à ce jour, l'état des stations d'épuration dans notre pays se présentent comme suit:

-21 STEP (station d'épuration) en exploitation.

-22 STEP en cours de réalisation.

-19 STEP en cours de réhabilitation.

-10 STEP en projet (programme 2005 - 2009).

La capacité d'exploitation des stations est de l'ordre de 160 millions de m³ / an, mais malheureusement actuellement, ces stations fonctionnent à la moitié de leurs capacités, ce qui ramène le volume d'eaux usées épurées estimé à 75 millions de m³ / an.

Les normes de rejet de cette dernière, qui devraient être respectées par les stations d'épuration sont celles de l'OMS:

- MES: 30 mg / L
- DBO₅: 30 mg / L
- DCO: 120 mg / L

Ces normes sont respectées par la quasi-totalité des STEP fonctionnelles.

Une fois l'ensemble de ces stations réalisées, réhabilitées et mises en service à l'horizon 2010, le total d'eaux usées épurées serait de l'ordre de 500 millions de m³ / an [9].

L'objectif visé par la réutilisation des eaux usées est:

- Fournir des quantités supplémentaires d'eaux de bonne qualité.
- Assurer l'équilibre de ce cycle.
- Réduire les pollutions du milieu.
- Protéger la ressource hydrique et l'environnement [8].

1.4. Problématique des eaux de rejets d'industrie textile

Les industries textiles sont réparties sur un grand nombre de pays du monde. Pour l'Algérie, les plus importantes sont localisées à Msila, Tlemcen, Laghouat, Draa ben Khedda, Bab-Ezzouar et Boufarik [10].

L'industrie textile est parmi l'un des pollueurs majeur du secteur industriel, leurs eaux usées sont caractérisées par leur couleur intense, grandes quantités de surfactants, éléments dissous, pH élevé et possibilité de contenir des métaux lourds (Cu, Cr, Ni).

Les colorants modernes entrant dans l'industrie textile possèdent une grande stabilité et contiennent des cycles aromatiques. Cependant, 30 % de la quantité de colorants utilisés est rejetée dans les eaux usées [11,12] qui se trouvent chargées de colorants, difficiles à purifier et nuisent beaucoup à l'environnement de par leur faible biodégradabilité et la difficulté des microorganismes à les assimiler [10].

Leur couleur et leur toxicité influent sur la qualité de l'eau et sur l'efficacité de quelques techniques de traitement [13].

Des processus: chimique, physique et biologique sont couramment appliqués, utilisés par précipitation directe (floculation), séparation (ultrafiltration, osmose inverse), élimination par adsorption sur charbon actif et oxydation avec l'ozone, chlore ou peroxyde d'hydrogène.

Ces méthodes conventionnelles apparaissent inefficaces pour la dégradation complète de matières organiques colorantes et sont aussi non destructives, mais transfèrent les substances contaminantes d'une phase vers une autre [14]. Vu l'hétérogénéité de leur composition, qui rend difficile voire quasiment impossible l'obtention de seuils de pollution inférieurs ou égaux à ceux imposés par les normes environnementales, après traitement par les techniques [2].

CHAPITRE 2 LES COLORANTS

2.1. Introduction

De la haute antiquité, l'homme a cherché à orner ses vêtements, ses meubles, son logis et les ustensiles les plus divers avec des couleurs inspirées de celles de la nature. De ce fait, la couleur est devenue alors un élément important et nécessaire dans la vie. Le développement de l'industrie textile et les nouvelles techniques de synthèse ont entraîné de plus en plus la fabrication et la mise sur le marché de nouveaux colorants. L'industrie textile est la principale, non l'unique consommatrice, des matières colorantes, où 70 à 80 % de ces derniers sont utilisés pour la teinture et l'impression des textiles proprement dits [15].

En effet, lors de la teinture en industrie, une proportion importante des colorants (10 à 15 %) est rejetée dans les cours d'eaux; qui sont très difficiles à dégrader et risquent de s'accumuler dans l'environnement où ils constituent une toxicité non négligeable vis-à-vis des organismes vivants [16].

Il existe trois sources majeures du déversement des colorants dans l'environnement aquatique: -A partir de la fabrication de colorant.

- A partir des utilisations de colorants (exp: textile, papier, industrie plastique...etc.).

- A partir des décharges ménagères résultant du lavage des produits contenant des colorants [17].

Les eaux colorées doivent être traitées par des méthodes appropriées et efficaces, avant d'être déversées dans le milieu environnemental dans le but d'éviter les contaminations du milieu naturel et aquatique.

2.2. Définition

Les colorants sont des composés organiques, capables d'absorber certaines radiations lumineuses et réfléchir ou diffuser les radiations complémentaires.

Cette propriété résulte de l'introduction dans leurs molécules, certains groupes d'atomes dénommés chromophores; les molécules ainsi transformées deviennent chromogènes.

Ces chromogènes n'acquièrent des possibilités tintoriales que par association à d'autres groupes d'atomes, introduits eux aussi dans les molécules, et dénommés auxochromes.

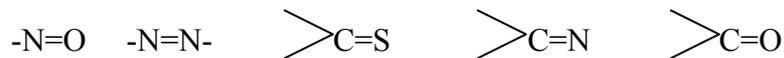
La multiplicité et la complexité structurale de ces colorants résident dans les variétés de chacun de ces groupes, ainsi que leur association selon la nature des fibres à teindre [10].

2.3. Structure du colorant

La couleur du colorant dépend essentiellement de sa structure. Tous comportent plusieurs liaisons conjuguées :

- Les groupements chromophores qui permettent l'absorption importante de lumière dans le domaine du visible ou de l'ultraviolet.

Les plus importants sont les suivantes:



- Le déplacement de l'absorption vers les plus grandes longueurs d'onde, dans le domaine du visible, est dû, dans la molécule de colorant, à la présence de groupements auxochromes couplés à ces chromophores. Parmi ces substituents auxochromes, on peut citer les groupes:



2.4. Nomenclature

Les colorants furent tout d'abord baptisés de noms de plantes (la mauvéine, la fuschine, la garance, etc.), puis de noms de minerais (vert malachite, auramine, etc.).

Par la suite, ils furent désignés selon leur constitution chimique (bleu de méthylène, violet de méthyle, vert naphthalène, etc.). Actuellement, les fabricants de matières colorantes déposent des marques protégées pour les différentes classes de colorants en fonction de leur procédé d'application.

Ainsi, chaque colorant est désigné par sa couleur, sa marque commerciale et un code. Ce code est composé de chiffres et de lettres pouvant avoir différentes significations (par exemple: R = rougeâtre; J, Y ou G = jaunâtre; B = bleuâtre; 2B = plus bleu, etc.) ou une qualité (L = solide à la lumière) [18].

2.5. Colorants naturels

Jusqu' à la fin du XIXème siècle, les couleurs ne pouvaient être obtenues qu'à partir d'éléments naturels [19].

La majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès ou des mollusques comme la pourpre. Mais le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines, parmi eux, les bleus dont l'indigo, importé des Indes, et le pastel, cultivé dans les pays à climat tempéré.

2.6. Colorants synthétiques

En 1856, William Perkin fait une découverte qui allait bouleverser les traditions séculaires en matière de teinture obtint, en oxydant de l'aniline impure avec du bichromate, un colorant mauve, soluble dans l'eau et l'alcool, avec lequel il fut possible de teindre la soie. Ce colorant, baptisé mauvéine, suscita un grand intérêt auprès des "soyeux" de la région lyonnaise. Ils furent séduits par sa nuance très vive et sa simplicité d'application.

Ceux-ci à encouragé les chercheurs en ce domaine, et furent découvrir une multitude de nouveaux colorants. De nombreuses entreprises se sont créées et développées autour de découvertes comme celles des colorants au soufre (Vidal, 1893), des colorants de cuve

anthraquinoniques (Bohn, 1901) et des phtalocyanines (1936), des colorants dispersés...etc.

Les colorants synthétiques sont commercialisés sous différentes formes : solide (poudre, granulé) ou liquide (solutions concentrées, dispersions ou pâtes). On dénombre environ 8000 colorants chimiquement différents, répertoriés dans le « Color Index » sous 40 000 dénominations commerciales. Ils sont classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple: C. I. acid Yellow).

Les colorants synthétiques sont de plus en plus utilisés en industrie de coloration et de textile, grâce à leur synthèse assez facile, de leurs productions rapides et de la variété de leurs couleurs comparées aux colorants naturels. Leur diversité structurale dérive à la fois de la diversité des groupements chromophoriques et de la diversité des technologies d'application [20]. La production totale mondiale de colorant est estimée à 700 000 tonnes / an, dont 140 000 sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [2].

2.7. Classification des colorants

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique : colorants azoïques, indigoïdes, méthiniques..., qui intéresse le fabricant de la matière colorante, ou selon le domaine d'application, qui intéresse l'ennoblisseur (teinturier) et qui sont:

2.7.1. Colorants à mordant

Un grand nombre de colorants naturels ne peuvent se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces derniers. Ce traitement dénommé mordantage, consiste à précipité dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux (Al, Fe, Co, Cr) avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile. Ils sont utilisés pour le coton, la laine et la soie.

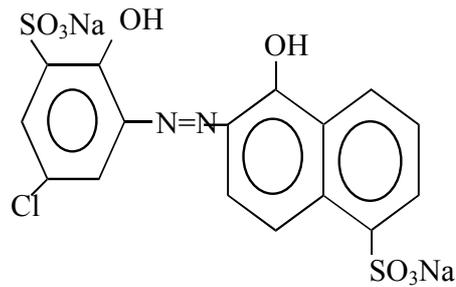


Figure 2.1: Structure chimique du C.I. Mordant Blue 9

2.7.2. Colorants acides

Ces colorants sont ainsi dénommés car ils permettent de teindre certaines fibres (animales protéiques, polyamide) en bain acide. Ils sont constitués d'un groupe chromophore (responsable de l'effet de coloration) et d'un ou plusieurs groupes sulfonates permettant leur solubilisation dans l'eau. Cette classe de colorants est largement utilisée de nos jours.

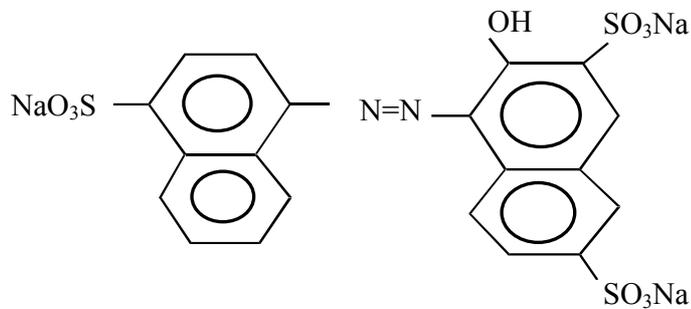


Figure 2.2: Structure chimique du C.I. Acid Red 27

2.7.3. Colorants métallifères

Ces colorants contiennent un atome métallique (Cr, Ni, Co), qui peut être associé:

-à une molécule de colorant.

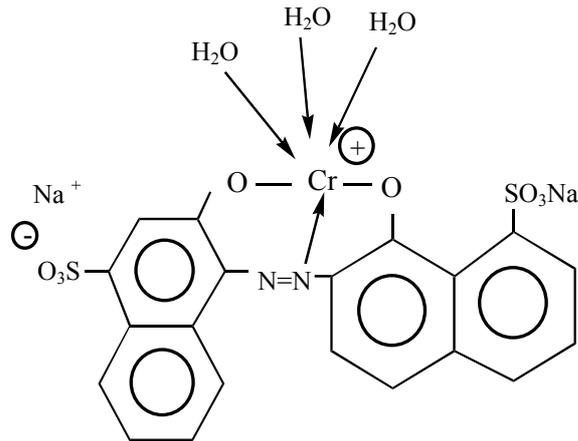


Figure 2.3: Structure chimique du C.I. Acid Blue 158

-à deux molécules de colorant.

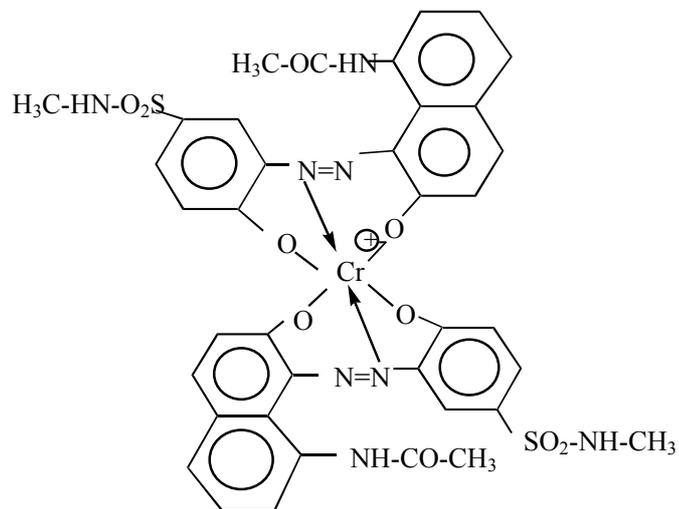


Figure 2.4: Structure chimique du C.I. Acid Black 60

Ils permettent de teindre la laine, la soie et le polyamide en nuances très solides.

2.7.4. Colorants directs

Ce sont des colorants solubles dans l'eau (présence de groupements sulfonates), se distinguent des colorants acides par leur affinité pour les fibres cellulosiques, affinité en partie due à leur forme linéaire et à la structure coplanaire des noyaux aromatiques entrant dans leur constitution.

La famille de ces colorants est la deuxième en nombre des représentants (après les colorants acides et métallifères qui ne constituent qu'une seule classe dans le Color Index).

Les avantages principaux de ces colorants sont: la grande variété des coloris, leur facilité d'application et leur prix peu onéreux. Par contre, leur inconvénient principal réside dans leur faible solidité au mouillage.

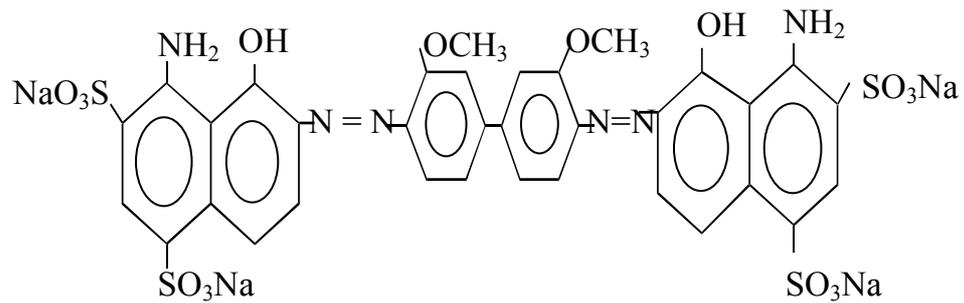


Figure 2.5: Structure chimique du C.I. Direct Blue 1

2.7.5. Colorants cationiques

Les colorants cationiques (ou basiques) sont des cations colorés, solubles dans l'eau et leurs teintes sont vives.

Ces produits colorés résistent mal à l'action de la lumière et aux frottements, de ce fait, ils ne sont plus utilisés pour la teinture des fibres naturelles, tandis qu'ils sont utilisés pour les fibres acryliques.

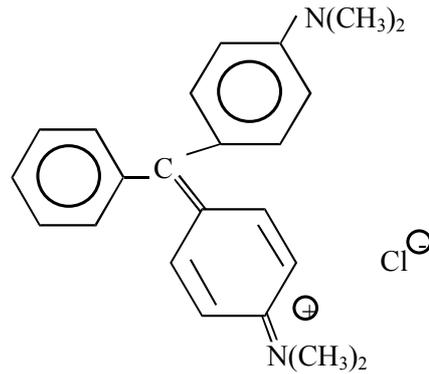


Figure 2.6: Structure chimique du C.I. Basic Green 4

2.7.6. Colorants au soufre

Ces colorants sont obtenus par fusion de dérivés aminés ou de phénols en présence de soufre ou de sulfures. Leur constitution est complexe et mal définie, et sont insolubles dans l'eau.

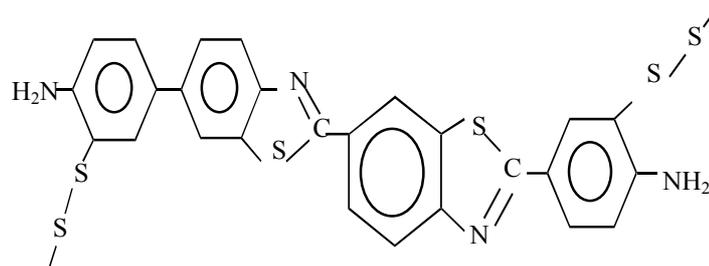


Figure 2.7: Structure chimique du C.I. Sulfur yellow 4

2.7.7. Colorants de cuve

L'expression « cuve » a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant la caractéristique commune d'être insolubles dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivés possédant de l'affinité pour les fibres. La teinture se termine par une réoxydation in situ du colorant sous sa forme insoluble initiale qui leur confère une bonne résistance aux agents de dégradation:

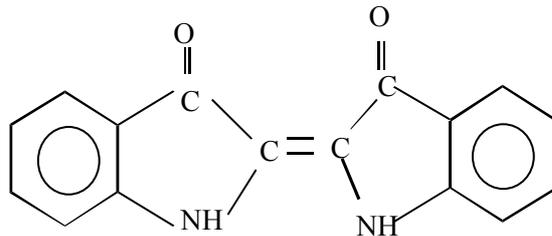
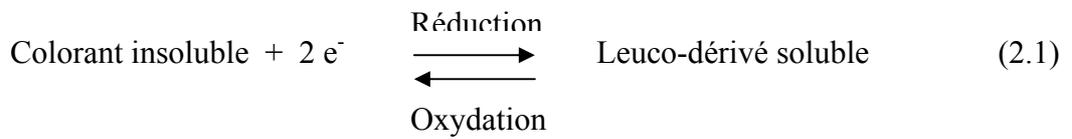
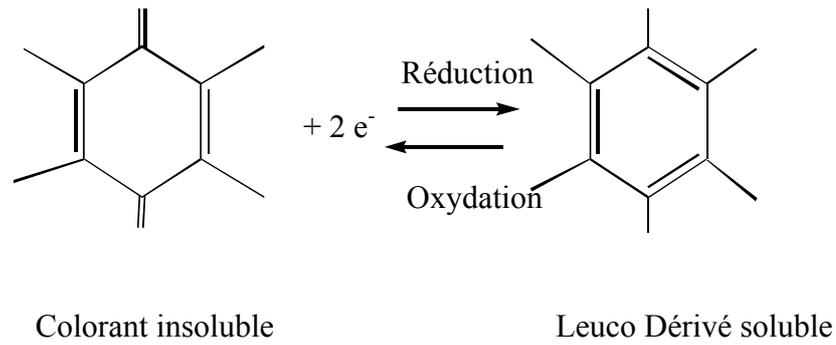


Figure 2.8: Structure chimique du Indigo (C.I. Vat Blue 1)

2.7.8. Colorants réactifs

Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Leur molécule contient un groupement chromophore et une fonction chimique réactive assurant la formation d'une liaison covalente avec les fibres, par réaction:

-Soit avec les groupements hydroxyles de la cellulose:



-Soit avec les groupes amino de la laine ou du polyamide:

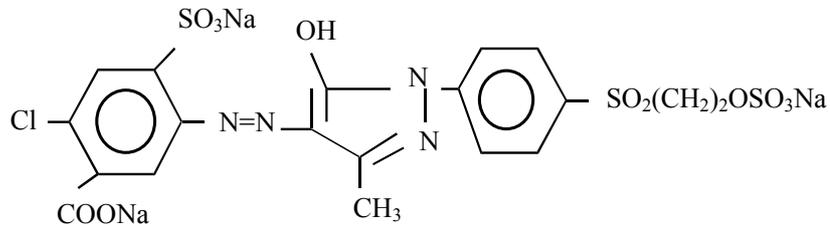
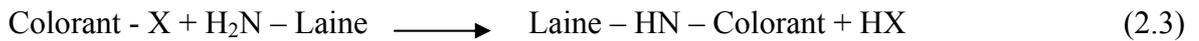


Figure 2.9: Structure chimique du C.I. Reactive yellow 13

Ces colorants ont une très bonne solidité à l'eau, à la sueur et aux lavages.

2.7.9. Colorants azoïques

Ces colorants sont des bases diazotés couplées à un composé préalablement adsorbé sur la fibre. Ils sont insolubles dans l'eau et se fixent directement sur la fibre.

Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante tant sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50 % de la production mondiale de matières colorantes [2].

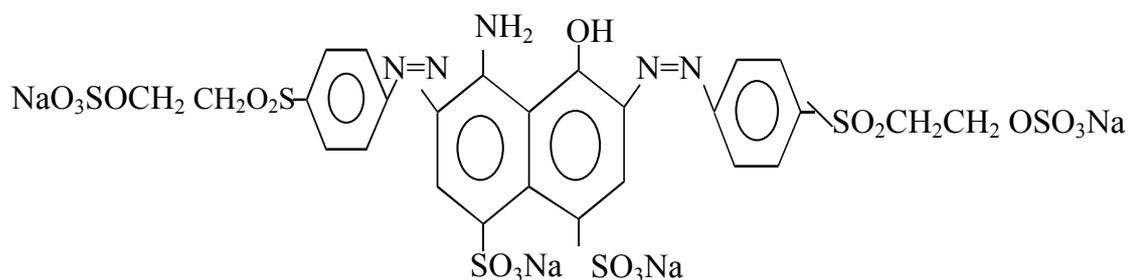


Figure 2.10: Structure chimique du C.I. Remazol Black B

2.7.10. Colorants plastosolubles

Ces colorants sont nouveaux, sont insolubles et la teinture s'effectue en les mettant en suspension dans l'eau sous forme d'une fine dispersion, d'où le nom de colorants dispersés qui leur fut donné initialement. Ils se fixent sur les fibres synthétiques tels que les polyacétates.

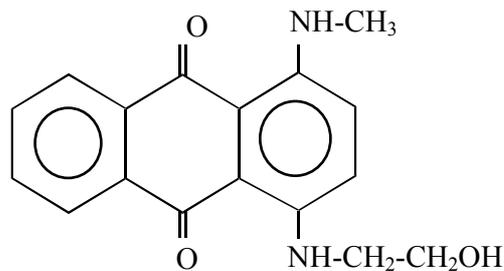


Figure 2.11: Structure chimique du C.I. Disperse Blue 3

2.7.11. Colorants pigmentaires

Les pigments sont des molécules insolubles dans l'eau et ne peuvent être appliqués qu'en les fixant à la surface des fibres à l'aide d'un liant. On peut les utiliser pour la coloration dans la masse des fibres artificielles et synthétiques avant filage.

Leurs origines est très diverses: certaines sont des produits minéraux (noir de fumer, blanc de zinc), d'autres sont des produits organiques sélectionnés pour la stabilité de leur coloration [18].

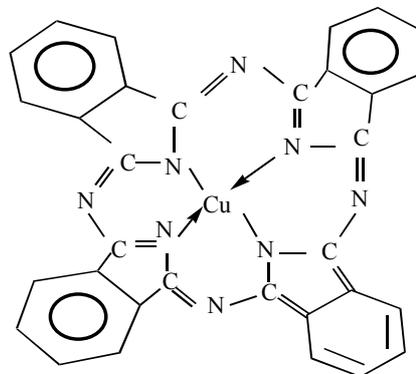


Figure 2.12: Structure chimique du C.I. Pigment Blue 15

2.8. Pollution engendrée par les colorants et leurs impacts sur l'environnement

Comme toute industrie, l'industrie des matières colorantes ou celle utilisant ces dernières, pollue par ses rejets l'environnement et engendre des problèmes toxicologiques pour l'être humain.

La couleur d'une eau est due à la présence de composés (colorants), qui peuvent être en solution ou en suspension colloïdale. Elle est due à l'existence de bandes d'absorptions dans le visible créées par la présence dans une même molécule de plusieurs liaisons insaturées (éthyléniques, benzéniques, carbonyles) ou de plusieurs groupes dits chromophores (groupements azoïques, nitrés,...). Il suffit d'une très faible concentration en substance colorée pour induire une forte coloration. La nuisance générée est visuelle [21].

L'augmentation de la couleur rend l'eau des effluents industriels correspondant impropre aux usages domestiques et industriels et réduit la transmittance de la lumière ce qui limite la croissance des plantes aquatiques et provoque indirectement un préjudice pour la pisciculture.

Les groupements électrophiles ou radicalaires attaquent les bases puriques et pyrimidiques de l'ADN et causent par conséquent une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [22].

La formation d'amines primaires par rupture des liaisons azoïques, empêche le transport de l'oxygène dans le sang. Due à leur nocivité, les colorants peuvent entraîner une sensibilité par contact avec la peau (Eczéma).

CHAPITRE 3 LA PHOTOCATALYSE

3.1. Introduction

Dans ces dernières années, le survenu des problèmes écologiques ayant relation avec la présence des composés polluants, sont observés partout.

En plus, ces composés dangereux sont non biodégradables ou toxiques aux micro-organismes et leur temps de dégradation dans l'environnement est très long [23].

Les eaux usées industrielles sont devenues de plus en plus complexes avec la diversité des produits utilisés [13].

Cependant, la recherche de nouvelles méthodes de purification de l'eau s'est développée selon différentes voies, incluant les processus chimique, photochimique et électrochimique, [24, 25].

La dépollution de l'eau est devenue de nos jours un enjeu très important. Parmi les procédés nouveaux, on cite : les procédés d'oxydation avancées (AOPs), basées sur la génération de plusieurs espèces comme les radicaux hydroxyles (OH^\cdot), qui peuvent oxyder rapidement une large classe de polluants organiques.

Les systèmes photocatalytiques homogènes (réaction Fenton, réaction Photo-Fenton, traitement H_2O_2 / UV, ozonation, etc.) et hétérogènes (photocatalyse avec semi-conducteurs) ont été évalués et ont fait leur preuve dans le traitement d'une variété des composés organiques et eaux usées [12].

La photocatalyse est une technologie très prometteuse, basée sur la minéralisation totale de composés organiques dangereux difficile à dégrader, elle est non spécifique [26] et réalisée à température ambiante et sous pression atmosphérique.

Les recherches relatives à la photocatalyse ont commencées au début des années 1970. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a été tout d'abord développée pour le traitement de l'eau, donc elle représente de nos jours une solution émergente aux problèmes de pollution des milieux aquifères.

De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composés organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés, les composés oxygénés, les pesticides, les colorants, les acides aliphatiques, les tensioactifs et divers composés aromatiques [27, 28].

3.2. Définition

La photocatalyse a plusieurs définitions, ayant le même sens:

Elle représente une branche de la chimie qui étudie les réactions catalytiques, réalisées sous l'effet de la lumière. Le phénomène est totalement relié avec la photochimie et la catalyse.

La photocatalyse est la réaction catalytique impliquant l'absorption de la lumière par le catalyseur.

Elle est définie aussi comme étant le changement de la vitesse des réactions chimiques sous l'action de la lumière, en présence de substances (catalyseurs) qui absorbe une quantité de celle-ci et sont impliqués dans les transformations chimiques des composants de la réaction [29].

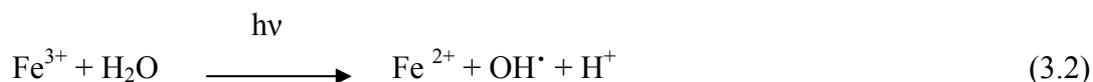
3.3. Photocatalyse homogène

Le catalyseur et le polluant appartiennent à la même phase.

L'irradiation par UV d'une solution aqueuse, mène à la formation des radicaux (OH^\cdot); ensuite, le substrat est oxydé par ces radicaux.

Un exemple de la photocatalyse homogène est le procédé Photo-FENTON qui nécessite une solution d'acide de Fe (III), H_2O_2 (oxydant) et une irradiation UV.

Trois processus sont impliqués dans le procédé Photo-FENTON homogène qui sont : la photo décomposition de H_2O_2 (photolyse), la photo redox de Fe (III) et la réaction FENTON (Eqs (3.3) et (3.4)) [2,30].





3.4. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène implique le catalyseur et les réactifs sont dans deux phases différentes. Les photoréactions se produisent sur des photocatalyseurs, qui soient en poudre ou supportés sur des matrices [31].

3.4.1. Principe

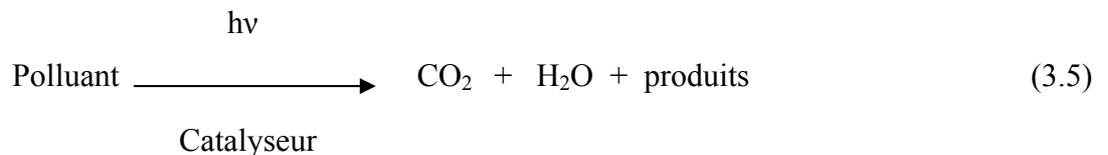
Les réactions photocatalytiques sont initiées lorsqu'un semi-conducteur absorbe des photons d'énergie égale ou supérieure à celle de sa bande interdite (Figure 3.1).

Le photocatalyseur est une substance couplée à la lumière qui fait croître la vitesse de réalisation d'une réaction chimique et qui peut au cours de réaction subir des modifications plus ou moins grandes, mais dont l'état final est tout à fait le même que l'état initial et dont la quantité finale est égale à la quantité initiale.

Cette excitation photonique implique donc une transition électronique de la bande de valence, qui est remplie, à la bande de conduction. Il en résulte la création de paires électron (e^-) / trou (h^+) ou lacune électronique.

La durée de vie des charges ainsi séparées est assez longue pour permettre la capture des e^- de la bande de conduction par un accepteur (A) adéquat via un transfert interfacial et le remplissage des trous de la bande de valence par un donneur (D) adsorbé.

La réaction générale de la photocatalyse hétérogène se résume comme suit:



Le dioxyde de titane (**TiO₂**) est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène.

Les étapes photocatalytiques successives sont indiquées ci-dessous: Après la génération des paires e^- / h^+ par absorption des photons:



Les charges peuvent soit se recombinaer entre elles au sein du matériau, soit migrer vers la surface où elles peuvent se recombinaer ou être piégées, ou bien être capturées par des molécules adsorbées.



Sur la surface et dans un processus très rapide, les électrons de la bande de conduction peuvent être piégés par des espèces oxydantes présentes vers la surface, A_{ads} via un transfert interfacial d'électrons (3.8):

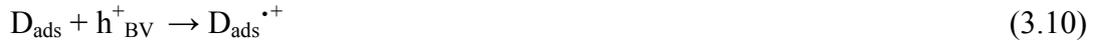


L'espèce la plus reconnue en tant qu'accepteur d'électrons est le dioxygène moléculaire qui forme le radical anion superoxyde ($O_2^{\cdot-}$) (3.9).

Les cations ou quelques composés organiques peuvent aussi être des accepteurs efficaces.



Les trous de la bande de valence peuvent être captés par les anions O_2^- du réseau cristallin ou bien par des donneurs d'électrons, D_{ads} , sur la surface de la particule (3.10):



Lorsqu'il s'agit d'une surface de TiO_2 fortement hydratée ou hydroxylée, le piégeage de h^+ donne des radicaux OH^{\cdot} liés à la surface (3.11):

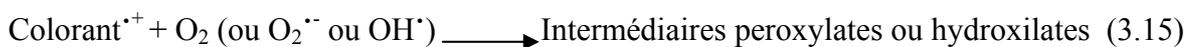
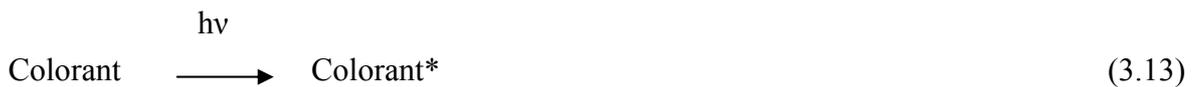


En solution aqueuse, l'eau est le principal piègeur de trou:



Le radical hydroxyle (noté OH^{\cdot}) est un composé très réactif. Il est majoritairement impliqué dans la dégradation des composés organiques en photocatalyse [28].

Dans le cas des colorants, leur dégradation aura lieu selon les équations suivantes [32-34]:



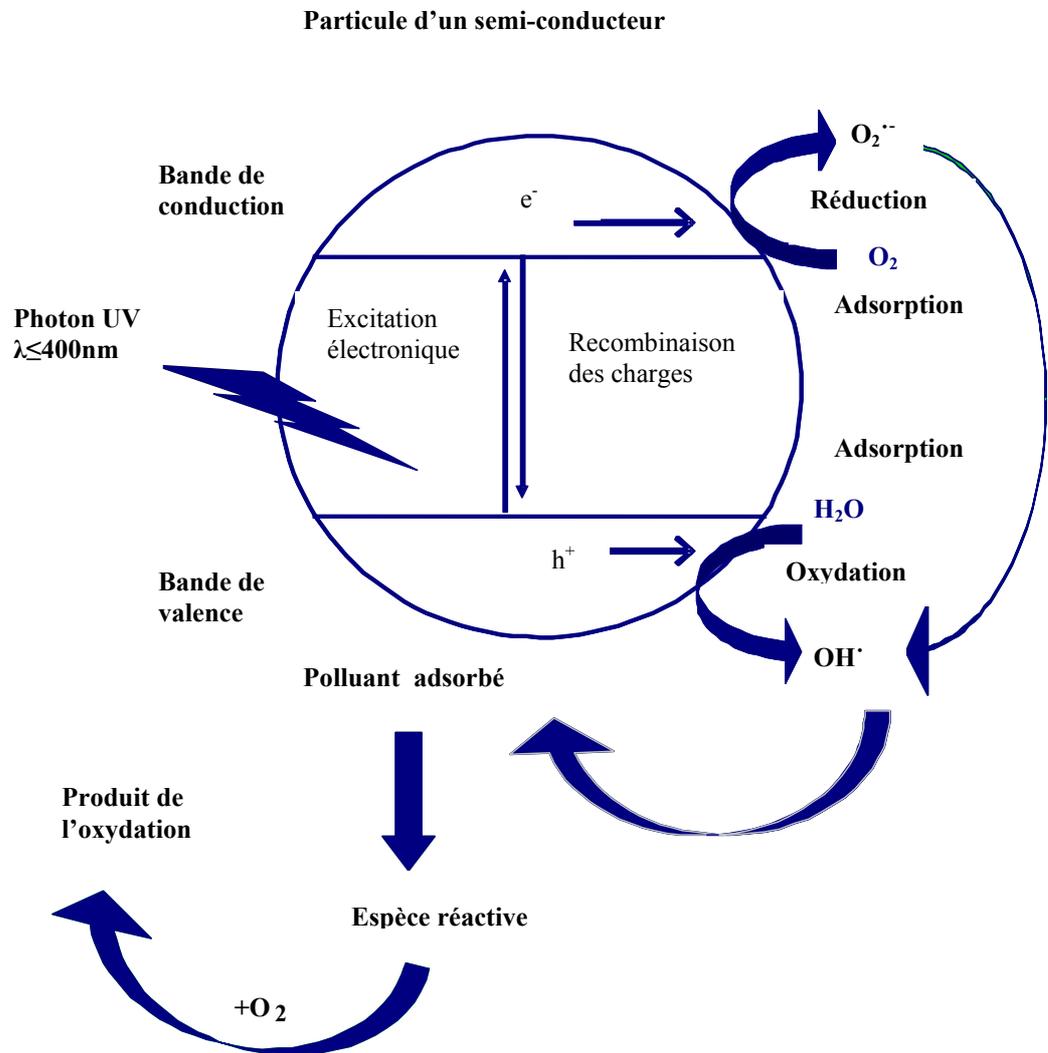


Figure 3.1: Principe de la photocatalyse

3.4.2. Paramètres influençant la photocatalyse hétérogène

3.4.2.1 Effets relatifs à la surface

Les caractéristiques de la surface jouent un rôle sur l'activité des processus photocatalytiques. Les raisonnements ne peuvent être fondés uniquement sur les niveaux d'énergie et les potentiels d'oxydo-réduction.

La constitution initiale de la surface et les conditions de réaction seront des paramètres critiques dans les réactions photocatalytiques.

De nombreuses publications rendent compte de l'importance de l'hydroxylation de la surface des oxydes, en général, et du TiO_2 en particulier, lorsqu'elle est exposée à une solution aqueuse. Les molécules d'eau sont adsorbées, sous forme dissociée ou moléculaire, sur la surface du semi-conducteur.

Les groupements hydroxyle peuvent jouer le rôle de sites d'adsorption pour les molécules qui ont tendance à former des liaisons hydrogène.

Ces effets d'organisation semblent s'étendre sur plusieurs couches d'eau en direction du liquide. Il faut donc prendre en considération la nécessité d'une diffusion dans la couche d'eau organisée adjacente à la surface du solide pour le transfert des molécules organiques vers la surface du photocatalyseur.

Bien que les radicaux OH^\bullet soient formés sur la surface (Eq 3.11), ils peuvent, en solution aqueuse, se désorber et agir au niveau des premières couches d'eau adsorbées.

3.4.2.2 Photolyse directe

La dégradation photochimique d'une molécule nécessite l'absorption d'une radiation de longueur d'onde appropriée. Lors de l'absorption des photons, les molécules passent à un état excité.

L'absorption d'un quanta d'énergie ne peut exciter qu'une seule molécule. Le rendement quantique Φ d'une réaction photochimique est défini par le rapport entre le nombre de molécules qui réagissent sur le nombre de photons absorbés en un temps donné.

$$\Phi = \frac{r}{I_a} \quad (3.17)$$

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

I_a : le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps

Trois cas sont alors envisageables :

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

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

3.4.2.3 Influence de l'oxygène

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique.

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. L'oxygène diminue la recombinaison trou / électron et forme des espèces $O_2^{\cdot -}$ très réactives.

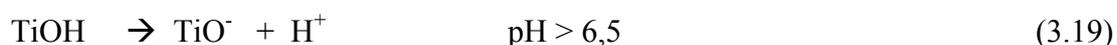
La concentration en oxygène affecte directement la vitesse de réaction, qui augmente avec la pression en oxygène (p_{O_2}) dans l'eau. Dans tous les cas, la différence entre l'air ($p_{O_2} = 0,21 \text{ atm}$) et l'oxygène pur ($p_{O_2} = 1 \text{ atm}$) n'est pas drastique.

Lorsque tout l'oxygène a été consommé, la photominéralisation s'arrête. Cependant, si on réinjecte de l'oxygène dans le milieu, la réaction redémarre. Une injection d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation.

3.4.2.4 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 TiO_2 le plus utilisé en photocatalyse expérimentale. Avant et après ce pH, la surface de l'oxyde est chargée:



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 pH_{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 TiO_2 . Il est donc normal d'obtenir une baisse de la réactivité photocatalytique à pH 7 car les clusters limitent la transmission et l'absorption de la lumière.

3.4.2.5 Influence de la concentration en catalyseur

Dans un photoréacteur statique ou dynamique, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur utilisée [35]. 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. En effet, pour une quantité bien définie de 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. La vitesse de réaction diminue à cause d'une opacité de la solution qui empêche le catalyseur d'être illuminé.

3.4.2.6 Influence de la température

Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. L'énergie d'activation vraie (E_t) est nulle, bien que l'énergie d'activation apparente (E_a) soit très faible (quelques kJ / mol) pour une gamme de température de 20 - 80 °C. Cependant, à très faible température (entre -40 et 0 °C),

l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient positive. A l'inverse, à plus haute température (70 – 80 °C) pour différents types de réactions photocatalytiques, l'activité diminue et l'énergie d'activation (E_a) devient négative. La faible température favorise également 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 des polluants à dégrader est défavorisée [35].

3.4.2.7 Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels.

Hu et coll [36] ont montré de leur part l'effet des ions (SO_4^{2-} , F^- , ClO_4^- , H_2PO_4^- , Ni^{2+} et Cu^{2+}) dans les effluents industriels qui contiennent des colorants azoïques, prenant en considération le pH de la solution et la présence du photocatalyseur, le dioxyde de titane. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Sykora [37] a montré que l'influence des ions est fortement dépendante du type et de la concentration de l'ion considéré.

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. Cela entraînerait une diminution de la production de radicaux OH^\bullet .

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

3.4.2.8 Influence de la cristallinité du catalyseur

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

Dans le cas du dioxyde de titane, il y a une différence de photoactivité entre l'anatase et le rutile est difficile à expliquer. Il a été montré que les vitesses de recombinaison trou/électron sont significativement différentes entre l'anatase et le rutile (la vitesse est

beaucoup plus grande pour le rutile). Ce paramètre joue un rôle néfaste sur la vitesse de photodégradation des polluants car elle limite la formation des radicaux hydroxyyles nécessaires aux réactions.

3.5. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

La photocatalyse offre plusieurs avantages:

- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- En général, les produits de réaction se résument uniquement en CO_2 et H_2O , donc pas de résidus polluants.
- Effet bactéricide fort [38,39].
- Elle se réalise sous conditions ambiantes de température et de pression.
- Utilisation d'une source d'énergie non polluante, à savoir le proche UV, ou encore directement l'énergie solaire.
- C'est un procédé propre.
- L'application sur une large gamme de pH.
- Les rayons ultraviolets permettent une désinfection efficace de l'eau traitée.
- Dégradation des substances toxiques rejetées par les industries et les composés réfractaires résistants au traitement biologique. [40-42].

Les inconvénients de cette technique sont:

- Le choix du photocatalyseur est limité car il doit résister à la corrosion, efficace et un prix raisonnable.
- La récupération du photocatalyseur est difficile, une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéale est de le fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile [26,43].
- Son application reste limitée à des débits ($0,6 - 10000 \text{ m}^3 / \text{h}$) et des concentrations en polluants ($0,01 - 80 \text{ g} / \text{m}^3$) plutôt faibles (Référée à l'année 1999) [35].

3.6. Applications de la photocatalyse

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

applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade du pilote industriel. Des réacteurs à source d'irradiation artificielle sont sur le marché.

En phase aqueuse, les dégradations photocatalytiques de plus de 360 composés organiques ont été étudiées [28].

Elle est appliquée aussi pour l'élimination des odeurs, détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel, décoloration d'effluents aqueux colorés (industrie textile)...etc.

3.7. Semi-conducteurs

3.7.1. Définition

Les semi-conducteurs sont le groupe de solides non métallique [44]. Ils se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les isolants [45].

Un semi-conducteur est un solide cristallin dont les propriétés de conduction électrique sont déterminées par deux bandes d'énergie particulières : d'une part, la bande de valence, qui correspond aux électrons impliqués dans les liaisons covalentes, d'autre part, la bande de conduction, comprenant les électrons dans un état excité, qui peuvent se déplacer dans le cristal.

Ces deux bandes sont séparées par un gap, une bande interdite que les électrons ne peuvent franchir que grâce à une excitation extérieure, excitation thermique ou photonique [46]. La bande interdite correspond à une barrière d'énergie, dont l'ordre de grandeur est l'électron-volt et qui est de 0,2 à 4 eV.

3.7.2. Types des semi-conducteurs

3.7.2.1 Semi-conducteurs du type n

Les niveaux additionnels de type n de semi-conducteur sont occupés à basse température; et s'il y a une excitation thermique convenable, leurs électrons peuvent passer facilement dans la bande de conduction vide (Figure 3.2).

Le dopage de type N (schéma de gauche) consiste à produire un excès d'électrons dans le matériau. L'introduction d'atomes donneurs d'électrons entraîne l'apparition d'un pseudo niveau d'énergie situé juste sous la bande de conduction [47].

Ces oxydes métalliques existent sous un seul état d'oxydation.

3.7.2.2 Semi-conducteurs du type p

Le dopage de type P, qui consiste à produire une carence en électrons (un niveau accepteur d'électrons), donc un excès de trous, considérés comme positivement chargés (schéma de droite). L'introduction d'atomes accepteurs d'électrons entraîne, de manière analogue, l'apparition d'un pseudo niveau situé au-dessus de la bande de valence [46]. L'énergie à fournir aux électrons de valence pour passer sur ce niveau accepteur est faible, et le départ des électrons entraîne l'apparition de trous dans la bande de valence (Figure 3.2).

Ces oxydes métalliques possèdent la forme d'état d'oxydation le plus bas (exp : Cu^+ , Co^{2+} , Ni^{+2}), qui peut ensuite entrer dans l'état d'oxydation plus élevé (exp: Cu^{2+} , Co^{3+} , Ni^{3+}).

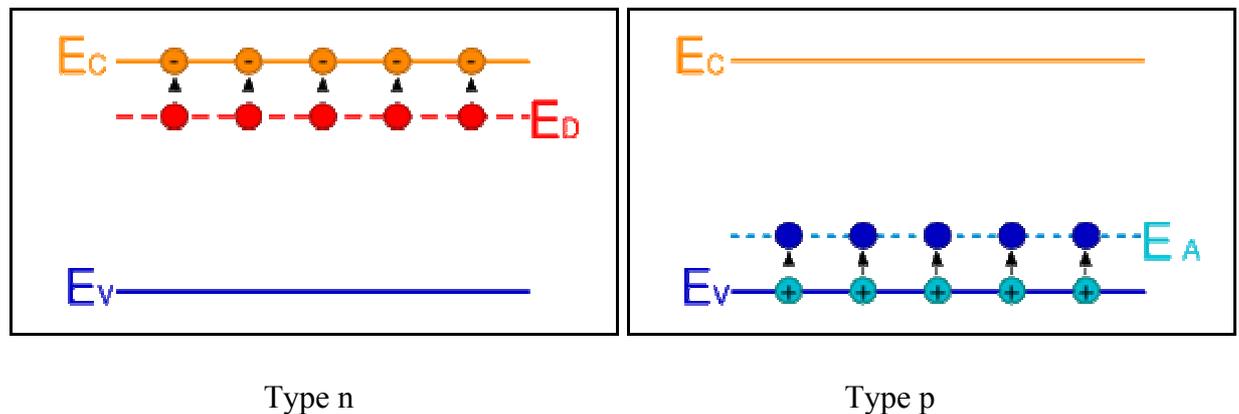


Figure 3.2 : Types des semi-conducteurs

3.7.3. Classification des semi-conducteurs du type n et p

La classification est faite selon leurs propriétés électroniques:

Tableau 3.1: Classification des semi-conducteurs de type n et p selon leurs propriétés électroniques [44]

Semi-conducteur de type n	Semi-conducteur de type p
ZnO, CdO, HgO, SnO ₂ , As ₂ O ₅ , Pb ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂ , V ₂ O ₅ , Fe ₂ O ₃ , ZrO ₂ , GeO ₂ , MoO ₃ , Ta ₂ O ₅ , WO ₃ , UO ₃ , Nb ₂ O ₅	NiO, Cr ₂ O ₃ , MnO, FeO, CoO, Cu ₂ O, Ag ₂ O, PtO

3.8. Dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (**TiO₂**) est le composé inorganique important qui est largement répandu dans notre vie. C'est un colorant blanc représentatif utilisé à la fois dans les matières plastiques, les peintures domestiques, le caoutchouc, le papier, les médicaments...etc.

D'ailleurs, il est largement répandu dans divers secteurs tels que les matériaux, les tubes du Braun de TV et les bâches électroniques de tige de soudure en utilisant des caractéristiques électroniques de sorte que nous le trouvions toujours dans notre vie ordinaire.

Utilisé aussi comme désinfectant et composé bloquent l'activation bactérienne [49].

Le dioxyde de titane est utilisé en catalyse hétérogène comme photocatalyseur pour la purification de l'air et la dépollution de l'eau, dans les cellules solaires pour la production d'hydrogène et d'électricité, mais aussi comme capteur de gaz, revêtement anti-corrosion et existe sous deux principales formes cristallographiques, anatase et rutile; leurs bandes énergétiques sont respectivement (3,23 eV ; 384 nm) et (3,02 eV ; 411 nm).

Citons quelques exemples du **TiO₂** commercial avec quelques caractéristiques utilisés en photocatalyse, dans le tableau 3.2 :

Tableau 3.2 : Description de quelques TiO₂ commercial [50]

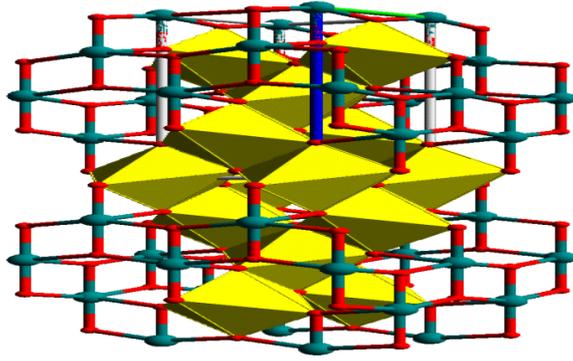
Photocatalyseur	Structure cristalline	Surface spécifique BET (m ² / g)	Taille des particules (nm)
-Degussa P25	75 % Anatase / 25 % Rutile	50	30
-Platinized P25 (Pt-P25)	75 % Anatase / 25 % Rutile	45	30
-Mikroanatas IF 9308/18	100 % Anatase	271	/
-Millenium PC 500	100 % Anatase	287	5 - 10

Il a été prouvé et démontré dans plusieurs cas que l'anatase est photocatalytiquement plus active que le rutile [51].

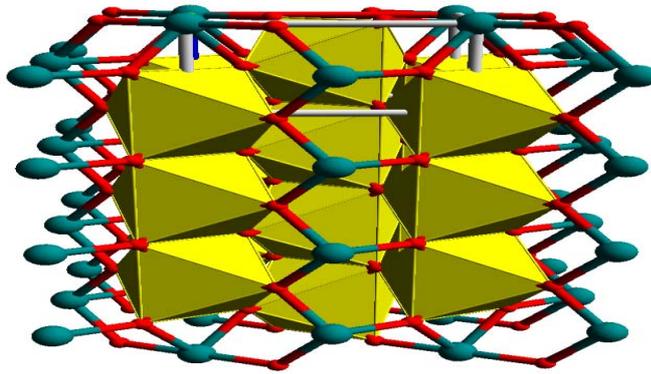
Ces deux formes se cristallisent selon une structure tétragonale mais ce qui les différencie est le nombre d'octaèdres **TiO₆**: 4 pour l'anatase et 2 pour le rutile qui provoque une action catalytique différente favorisant l'anatase.

Les octaèdres **TiO₆** sont liés par des arêtes et des sommets dans le rutile et uniquement par des arêtes dans l'anatase.

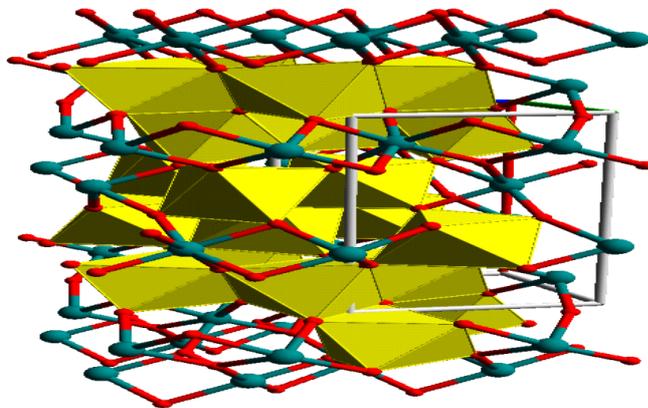
Dans la nature, on trouve en général le dioxyde de titane (**TiO₂**) sous forme de rutile, anatase et brookite (Figure 3.3).



a)



b)



c)

Figure 3.3: Structure schématique de a) Anatase, b) Rutile et
c) Brookite

Le rutile a un réseau tétraédrique de cations dont les cations sont entourés d'octaèdres d'oxygène. La distance inter-ionique moyenne est de 1,959 Å pour la liaison Ti-O ainsi que 2,96 et 3,57 pour les liaisons Ti-Ti.

L'anatase est une structure tétraédrique allongée avec des octaèdres d'oxygène irrégulier, sa distance inter-ionique Ti-O est de 1,917 Å.

Le brookite a une structure orthorhombique, qui est plus complexe; ces distances inter-ionique Ti-O est similaires aux autres structures.

Pour obtenir l'oxyde de titane, le minerai est broyé et mélangé avec du carbonate de potassium et de l'acide fluorhydrique aqueux. On obtient alors le fluorotitanate de potassium, K_2TiF_6 . Celui-ci est extrait à l'eau chaude et se décompose en présence d'ammoniac. L'oxyde ammoniacal hydraté obtenu est calciné dans un récipient en platine. Il se forme alors le dioxyde de titane TiO_2 .

L'oxyde de titane est le pigment blanc le plus largement produit dans le monde, avec un volume de vente annuel supérieur à 3,5 millions de tonnes et une consommation mondiale augmentant environ de 2 % par an, alors que sa production était de l'ordre de 1,8 millions de tonnes en 1970 [52, 53].

3.9. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) est généralement utilisé pour les descriptions quantitatives des réactions gaz-solide entre deux réactifs adsorbés, qui prennent place en surface des deux systèmes.

Il est aussi efficace pour une description quantitative des réactions liquide-solide.

L'extrapolation du modèle L-H de ces dernières réactions nécessite quelques modifications de la surface du solide en suspension aqueuse, vu les groupements hydroxyles et les molécules d'eau qui le couvrent.

Des analyses rigoureuses des cinétiques dans l'oxydation photocatalytique de composés organiques, par irradiation des semi-conducteurs distinguent quatre cas possibles:

- 1- La réaction se passe entre les deux substances adsorbées.
- 2- La réaction se produit entre le radical en solution et le substrat adsorbé.

- 3- La réaction se passe entre le radical relié à la surface et le substrat en solution.
- 4- La réaction se produit entre toutes les espèces en solution.

La photodégradation du polluant engendre des intermédiaires, qui s'adsorbent compétitivement en surface du catalyseur. La concentration de ces derniers varie au cours de la réaction, jusqu'à leur minéralisation.

La vitesse de la réaction peut ainsi prendre la forme suivante:

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C + \sum_{i=1}^n K_i \cdot C_i} \quad (i = 1, n) \quad (3.20)$$

D'où i : le nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation,

r : Vitesse d'oxydation des réactifs (mg / L.min),

k_r : Constante de vitesse de la réaction (mg / L.min),

K : Constante d'adsorption du réactif (L / mg),

C : Concentration du réactif (mg / L),

C_i : Concentration des intermédiaires à temps t (mg / L),

t : Temps d'irradiation (min).

Sans la considération des concentrations des intermédiaires, l'équation (3.20) devient comme suit :

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.21)$$

Après intégration de l'équation (3.21) :

$$-dC \left(\frac{1}{C} + \frac{K \cdot C}{C} \right) = k_r \cdot K \cdot dt \quad (3.22)$$

$$-\frac{dC}{C} - K \cdot dC = k_r \cdot K \cdot dt \quad (3.23)$$

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC}{C} - K \int_{C_0}^C dC = k_r \cdot K \cdot dt \quad (3.24)$$

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t + cte \quad (3.25)$$

$$\text{A } t=0 \quad C_0 \rightarrow C \Rightarrow \text{cte} = 0$$

On obtient l'expression suivante [25]:

$$\ln \frac{C_0}{C} + K(C_0 - C) = k_r \cdot K \cdot t \quad (3.26)$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (3.27)$$

$$\text{Où: } C_t = C_0 \cdot e^{-k_{r_{app}} \cdot t} \quad (3.28)$$

Le tracé de $\ln \left(\frac{C_0}{C} \right) = f(t)$ représente une droite, la pente étant égale à la constante $k_{r_{app}}$ [54].

D'une autre manière, la formule (3.21) peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{r} = \frac{1 + K \cdot C}{k_r \cdot K \cdot C} \quad (3.29)$$

Dans le cas d'utilisation de plusieurs concentrations initiales, la formule (3.26) devient :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r \cdot K} \cdot \left(\frac{1}{C_0} \right) \quad (3.30)$$

Le tracé de $\frac{1}{r_0} = f \left(\frac{1}{C_0} \right)$ représente une droite, avec une pente et une ordonnée à l'origine, qui détermineront K et k_r [55].

CHAPITRE 4 ARGILES PONTEES

4.1. Argiles

4.1.1. Généralités sur les argiles

L'argile est une roche sédimentaire, produite par l'érosion de la surface de la croûte terrestre, en particulier par l'action de l'eau qui désintègre par broyage et action chimique des roches en les fractionnant en particules de plus en plus petites.

Sa composition chimique est très semblable à la composition moyenne de la surface de la terre, dans son ensemble, qui est composée de 75 % de silice et d'alumine présentant une structure feuilletée, ou bien une structure fibreuse. Cette dernière se forme dans des zones à climat à saison sèche marquée, dans des milieux évaporateurs sursalés. Les autres éléments sont différents oxydes (oxyde de fer et oxyde d'aluminium), les carbonates (exp: la calcite) et l'eau [56].

Les argiles sont des roches à grains fins dont la couleur varie en fonction des minéraux qui les composent. Elles sont cassantes, dures à l'état sec et se brisent facilement de manière irrégulière. Elles ont également des propriétés colloïdales: dans l'eau, elles gonflent, perdent leur cohésion et se dispersent. Leur surface est acide. Leur hydratation est exothermique, ce qui signifie que leur dilution dans l'eau engendre de la chaleur.

Les argiles sont dites plastiques: elles forment au contact de l'eau une pâte qui peut être modelée. On parle aussi de thixotropie: les argiles sont visqueuses si on les laisse au repos, et deviennent plus liquides quand on les agite [57].

4. 1.2. Classification des argiles

La classification est basée sur les notions structurales: le nombre de couches octaédriques et tétraédriques. Ces paramètres déterminent l'épaisseur du feuillet, d'où l'obtention de grands groupements nettement distincts par leurs propriétés générales, que par leurs constitutions. On distingue les trois grandes familles:

4.1.2.1 Famille de la Kaolinite

Ce sont des minéraux à 7 Å d'épaisseur; le feuillet élémentaire des deux couches est constitué d'une octaédrique et une couche tétraédrique (Figure 4.1); de formule $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$, elle est blanchâtre, pâteuse et grasse; on l'utilise en céramique et dans la fabrication de la porcelaine.

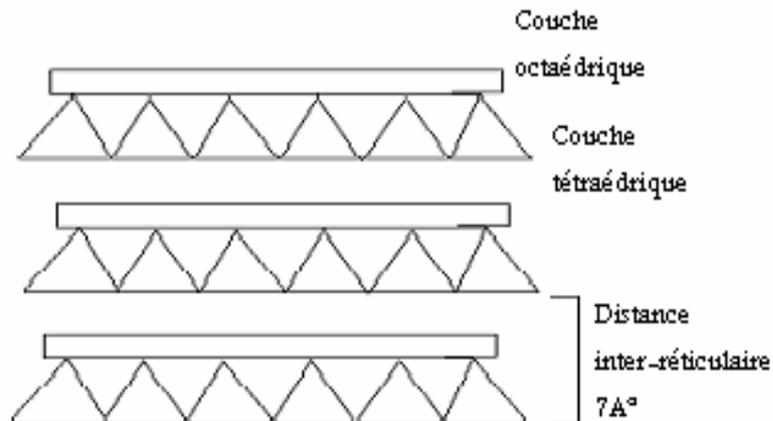


Figure 4.1: Structure de la Kaolinite

4.1.2.2 Famille de la Montmorillonite et l'Illite

Ce sont des minéraux à 10 Å, le feuillet élémentaire des trois couches est constitué d'une octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques (Figure 4.2). La Montmorillonite a pour formule $\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{Al}_{5/3}\text{Mg}_{1/3}\text{Na}_{1/3}(\text{OH})_2$, tandis que l'illite a pour formule $\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$ et sert à la fabrication des objets en terre cuite.

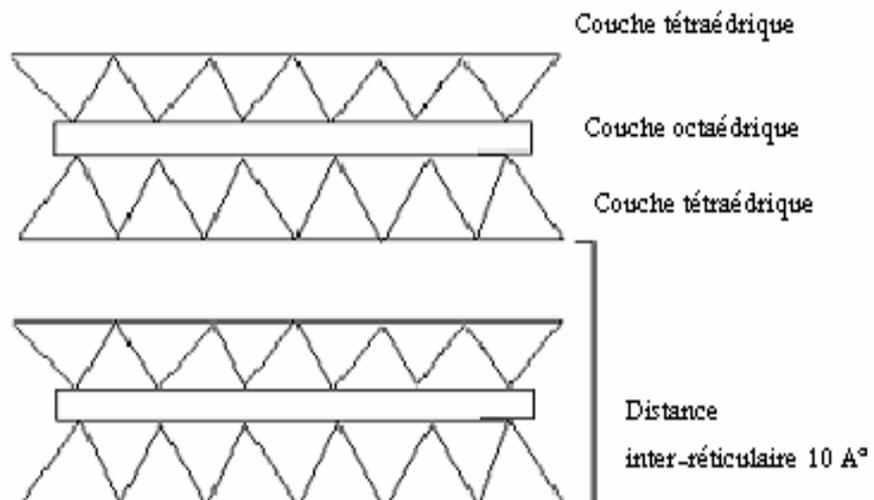


Figure 4.2: Structure de la Montmorillonite et l'illite

4.1.2.3 Famille de la Chlorite

Ce sont des minéraux à 14 A°, le feuillet élémentaire est constitué de quatre couches; deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques [58].

4.1.3 Echange ionique dans les argiles

Les minéraux argileux ont la capacité d'adsorber des ions et de les mettre en position d'échange contre d'autres ions par simple traitement en solution aqueuse. Cet échange est une réaction d'équilibre gouvernée essentiellement par les concentrations des différentes espèces ioniques présentes dans les deux phases: solution-argile. Elles dépendent aussi de la nature, de la taille et de la charge des ions mis en échange.

La capacité d'échange ionique (C.E.I) est mesurée en milliéquivalent par 100 g d'argile, et déterminée à pH neutre.

4.1.3.1 Cations échangeables

Pour satisfaire les carences en charges positives, les minéraux argileux adsorbent des cations tels que : Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , et les mettent en position d'échange. Ces déficiences de charges positives sont dues:

-Aux charges négatives engendrées par les cassures de liaisons sur les bordures des feuillets. Les cations adsorbés sont dits superficiels.

Pour la montmorillonite, ils ne représentent que 20 % de la capacité d'échange.

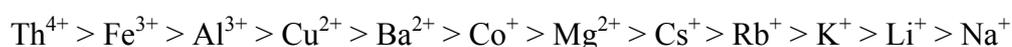
-Aux substitutions à l'intérieure des feuillets où des cations de charge élevée sont remplacés par d'autres de charge moindre. Dans ce cas, les cations échangeables sont adsorbés dans l'espace interfoliaire, et sont dits internes.

Pour la montmorillonite, ils représentent 80 % de la capacité d'échange.

De même, certains groupements hydroxyles exposés peuvent échangés leurs hydrogènes.

La capacité d'échange cationique (C.E.C) des argiles et la nature des cations échangeables sont des indices de l'activité colloïdale. Ainsi, la montmorillonite qui représente une grande capacité (100 meq / 100 g) gonfle énormément dans l'eau, et forme des suspensions visqueuses.

Le remplacement d'un cation par un autre se fait généralement selon la séquence suivante [59]:



Le tableau 4.1 présente la C.E.C de quelques argiles:

Tableau 4.1: Capacité d'échange cationique de quelques argiles [55]

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

4.1.3.2 Anions échangeables

La capacité d'échange anionique (C.E.A) est nettement plus faible que la C.E.C. Les ions échangeables les plus réponsus sont : sulfate, chlorure, phosphate et nitrate. Cet échange est dû aux cassures des liaisons sur les bordures des feuillets.

La capacité d'échange anionique de la Montmorillonite est de 23-31 meq / 100 g d'argile et de 23-31 meq / 100 g d'argile pour la Kaolinite [60,61].

4.2. Bentonite

4.2.1. Aperçu général

La bentonite est une argile qui se présente sous forme de roches tendres, très onctueuse au toucher, de teinte blanchâtre ou légèrement teintée de bleu ou de rose [62]. Elle est généralement issue de la transformation locale des cendres volcaniques en milieu aqueux ou de l'altération hydrothermale des roches volcaniques, vieilles de 50-130 millions d'années.

A la fin du 19^{ème} siècle, un dénommé William Taylor, citoyen américain de la province de Wyoming, a développé un procédé d'extraction et commercialisé une argile appelée la 'Taylorite'. Après avoir été averti qu'une autre spécialité commerciale portait déjà ce nom, on lui recommanda de nommer son produit 'Bentonite', en regard de Fort Benton, ville de la province du Wyoming (USA), proche des gisements de M. Taylor.

Ce matériau est défini comme étant une argile constituée essentiellement de smectites ou comme une argile constituée à plus de 75 % de montmorillonite (le nom de

montmorillonite provient de Montmorillon, un village du sud de France où ce minéral aurait vraisemblablement été découvert, à l'origine).

Autres composants de celle-ci, citons la cristobalite, le quartz, feldspath...etc; ceci lui confère toutes les propriétés de la montmorillonite [60], à savoir: une grande plasticité, une bonne dispersion, une capacité d'échange cationique élevée, des propriétés thixotropique et colloïdale, grand pouvoir gonflant surtout dans l'eau; allant jusqu'à 30 fois son volume initial [63].

Théoriquement, la bentonite de sodium peut adsorber des molécules d'eaux à raison de 800 - 1200 % de son propre volume.

Les cations échangeables les plus rencontrés dans la bentonite sont: Na^+ , Ca^{2+} et d'un degré moindre, le Mg^{2+} .

4.2.2. Structure de la bentonite

La montmorillonite résulte de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet est formé par une couche octaédrique comprise par deux couches tétraédriques. Cette disposition s'écrit TE-OC-TE ou 2 / 1, présente une équidistance de 10 Å. L'établissement de la structure a fait l'objet de nombreuses études.

L'hypothèse de Hoffman est la mieux placée pour décrire la structure du feuillet élémentaire de la montmorillonite; il a montré que l'arrangement du feuillet se fait comme suit:

- La couche octaédrique est située entre deux couches tétraédriques (Figure 4.3).
- Les sommets des octaèdres sont constitués de quatre atomes d'oxygène et deux hydroxyles reliés à l'atome d'Aluminium ou l'atome de Fer central par des liaisons de coordinance; ce qui forme la couche octaédrique.
- Les tétraèdres ont leurs sommets occupés par quatre atomes d'oxygène reliés à l'atome de silicium central par des liaisons de covalence. Les trois atomes d'oxygène formant la base de l'édifice, sont en commun avec trois autres tétraèdres avoisinants, l'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique du feuillet.
- Les feuillets sont liés les uns aux autres par des liaisons de cohésion (forces de VAN DER WAALS) et par des ponts d'hydrogène s'établissant entre les hydroxyles de la couche octaédrique et les atomes d'oxygène de la couche tétraédrique du feuillet adjacent [58, 62].

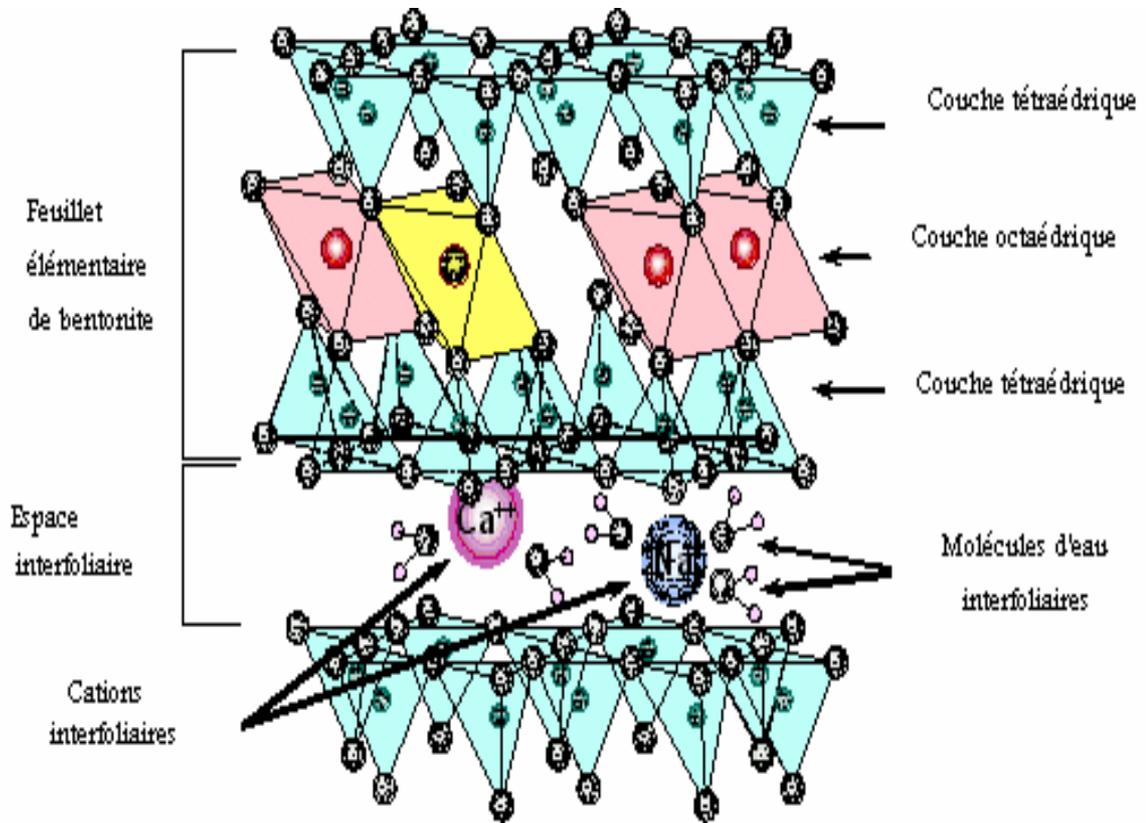


Figure 4.3: Structure schématique de la Montmorillonite

4.2.3. Domaines d'applications

La bentonite existe dans plusieurs pays du monde, grâce à ses propriétés et son exploitation peu onéreuse, elle trouve usage dans plusieurs secteurs [64]:

Elle est utilisée comme terre décolorante (dans l'industrie des matières grasses), dans le traitement des eaux, liant en génie civil (produits d'adjonction aux ciments, mortier, béton, revêtement des canaux de barrages, compostage des graviers et des sols,...), isolation des déchets nucléaires, boues de forage, cosmétique et pharmaceutique (fabrication des crèmes fines saponifiées, dentifrices, préparation de la pâte savonneuse), industrie du papier (charge de pâte).

Elle est utilisée aussi dans l'industrie mécanique, comme moule de sable dans les fonderies, en catalyse (cracking des produits pétroliers), déshydratation des gaz, comme adsorbant de l'humidité des emballages (pour éviter à l'air humide d'oxyder des pièces métalliques, des instruments de précision et pour la conservation des denrées périssables) [58, 60].

4.2.4. Gisements de bentonite en Algérie

En Algérie, les réserves de bentonite comptent parmi les plus importantes dans le monde. C'est dans l'Oranie (Ouest Algérien) que se situent les gisements les plus importants.

On révèle en particulier ceux de M'Zila à 25 km à l'Est de Mostaganem et de Hammam Bougrara à 15 km au Nord Est de Maghnia.

La majeure partie de la production réalisée est écoulée sur le marché national; une partie (2000 Tonnes en Bentonite) est exportée.

Le gisement de M'Zila représente l'un des sites les plus importants de la région de Mostaganem. Il est exploité par l'ENOF; ces réserves géologiques sont de l'ordre de 1238512 tonnes, dont 843092 t sont exploitables et la production annuelle est de 16500 t.

Le site de Hammam Bougrara renferme deux secteurs principaux: Roussel et Dar Embarek; leurs réserves sont estimées à 11 millions de tonnes, l'exploitation actuelle se fait sur la carrière Roussel estimée à 1100000 t [60,65].

4.3. Argiles pontées

Les produits intercalés sont obtenus par l'insertion de gros cations organiques ou minéraux, métalliques ou organométalliques dans l'espace interfoliaire de minéraux argileux (en particulier la Montmorillonite sodique). Les cations organiques sont les plus souvent des tetra-alkylammonium; les cations métalliques sont des polyhydroximétalliques obtenus par l'hydrolyse partielle du cation métallique désiré.

L'intercalation est réalisée par traitement d'une suspension aqueuse d'argile avec une solution de l'espèce cationique (Figure 4.4).

Le phénomène est typiquement initié par un processus d'échange cationique, ou le cation échangeable (généralement Na^+) du minéral argileux est remplacé par l'espèce intercalante.

La calcination des produits ainsi obtenus transforme ces derniers en piliers oxydes fixes et robustes, permettant de maintenir l'expansion de l'espace interfoliaire, par conséquent obtention de produit ponté.

Celui-ci présente des propriétés nettement meilleures que l'argile de base : grande stabilité thermique, grande ouverture de pore, grande surface spécifique, meilleures propriétés adsorptives et une activité catalytique importante.

L'histoire de ces produits montre que le développement a été lent et que leur évolution a été le fruit de nombreux travaux de recherche.

La tendance était en premier vers l'intercalation d'argile gonflante par de gros cations organiques. Les premiers pionniers sont bien Barrer et Melaod, qui, en 1955, ont utilisé des cations tetralkylammonium pour l'intercalation de la montmorillonite. Les produits obtenus présentés de bons sorbants et propriétés catalytiques; malheureusement, ils étaient de faible stabilité thermique.

La crise du pétrole en 1973 a orienté les chercheurs vers la synthèse de nouveaux catalyseurs, stables thermiquement et avec ouverture de pores suffisamment grande pour les réactions de craquage des fractions lourdes du pétrole.

Ce besoin a entraîné un regain d'intérêt exceptionnel pour les produits intercalés. Cette fois-ci, l'idée est d'utiliser des cations métalliques. Depuis, les recherches se sont intensifiées dans cette direction.

Les propriétés des produits obtenus sont entièrement dépendantes de la nature, la forme, la taille et la quantité du cation introduit. Pour cela, plusieurs types de produits pontés ont fait l'objet d'études approfondies, essentiellement ceux à base d'un seul cation comme le Zr, Ti, Fe, Cr, Ga et Si; et autres à base de deux cations (complexes mixtes), en particulier l'aluminium avec un deuxième cation.

En Algérie, les travaux dans ce domaine ont commencé au début des années 90 [59, 66,67].

Dans l'ensemble, l'intérêt s'est porté sur l'étude des conditions de préparation, la caractérisation des produits pontés, ainsi que leurs applications.

Les domaines d'application les plus étudiés sont en particulier: la catalyse dans différentes réactions de conversion, le traitement des eaux usées et la photocatalyse pour la dégradation de polluants, vu leur grande capacité d'adsorption et surface spécifique qui facilite la rétention des polluants et leurs produits intermédiaires [26, 60].

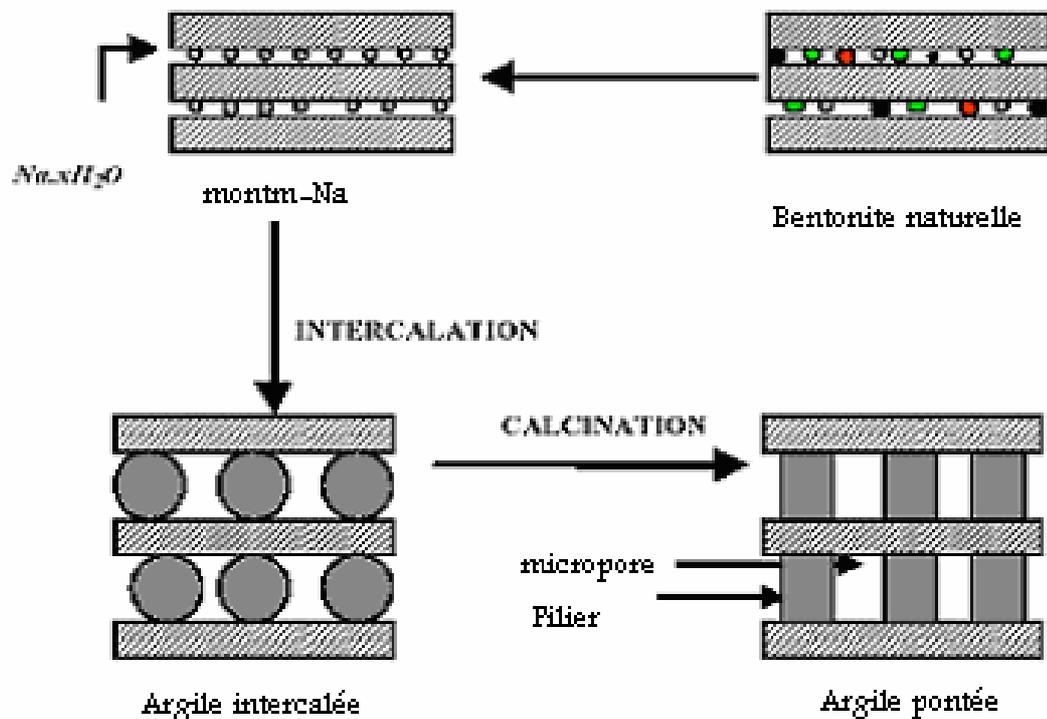


Figure 4.4: Méthode de préparation des argiles pontées [22]

4.3.1. Argiles pontées par le titane

Les argiles pontées par le Titane se préparent à partir de la montmorillonite sodique dont la taille des particules est $< 2\mu\text{m}$. Elles sont réalisées pour la première fois par Sterte en 1986 et Yamanaka en 1987. Ils ont employés le TiCl_4 , TiSO_4 et l'isopropoxyde de titane, en tant que réactifs primaires pour la préparation des agents de pontage [61].

L'activité catalytique des argiles pontées dépend de plusieurs paramètres tels que : la quantité et la concentration de l'ion métallique, la température et la méthode de préparation.

La Mont- TiO_2 obtenue a une structure rigide avec un arrangement ordonné des différents composés, grâce aux petites particules de titane qui sont suffisamment larges pour l'adsorption de beaucoup de composés organiques.

L'espace interfoliaire pourra atteindre une distance de 25 \AA , due à la formation des piliers d'oxyde de titane [69,70].

CHAPITRE 5

MATERIELS ET METHODES

Ce chapitre englobe les méthodes de préparation et de caractérisation des catalyseurs pontés à base de titane et leur application dans la dégradation photocatalytique des colorants: rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL.

5.1. Produits et appareils

5.1.1. Produits

- Argile (Roussel, Maghnia)
- Chlorure de sodium (Na Cl) 99,0 % (PANREAC)
- Tetra-isopropoxyde de titane $Ti(OC_3H_7)_4$ 97 % (ALDRICH)
- Acide chlorhydrique (HCl) 37,5 % (CHIMINOVA)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98 % (PROLABO)
- Dioxyde de titane (TiO_2) Degussa (P25)
- Colorant rose sulfacide (Ciba Geigy)
- Colorant rouge solophenyle 3BL (Ciba Geigy)

5.1.2. Appareillage

- Pompe péristatique (VEB MLW labotechnik DP2-2)
- Centrifugeuse (Hettich universal 2S)
- Etuve (MLW WS100)
- pH mètre (SCOTT GERATE CG820)
- Cellule en verre spécifique (Hellma)
- Spectrophotomètre UV VISIBLE (8500 TECHCOMP)
- Photoréacteur discontinu (batch)
- Four micro-onde (Délonghi)
- Four (Naber D-8500)

5.2. Méthode d'analyse des solutions

5.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible

La méthode d'analyse utilisée durant la réalisation de la partie expérimentale est la spectrophotométrie UltraViolet- Visible.

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui est la suivante:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.C \quad (5.1)$$

Avec: I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau transmis

A : l'absorbance

ε : Coefficient d'extinction molaire

C : concentration

L : épaisseur de la cellule

5.2.2. Appareillage

L'appareil utilisé est de type spectrophotomètre UV- VIS 8500 TECHCOMP à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur.

Il comprend:

- un monochromateur (fentes, des miroirs en réseau),
- un détecteur,
- une source de rayonnement: une lampe d'UV et une lampe du Visible,
- des cuves en verre et en quartz d'épaisseur $L = 1$ cm.

5.2.3. Méthode d'analyse

La longueur d'onde maximale d'absorption des deux colorants rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL, est déterminée par balayage de deux solutions de colorants, dans le domaine 400-800 nm.

A travers une série de solutions de différentes concentrations connues, le tracé de la courbe d'étalonnage s'effectue; et à partir de l'équation de celle-ci, les concentrations des solutions inconnues seront déterminées.

5.3. Préparation des catalyseurs (pontés par le titane) à base de bentonite

5.3.1. Purification de la bentonite

Le but de cette purification est d'éliminer les impuretés cristallines (Quartz, feldspath, calcite) qui se trouvent dans la bentonite naturelle d'une part, et d'autre part, de remplacer tous les cations échangeables de nature diverse par le sodium pour obtenir une bentonite homoionique sodique (Mont-Na).

Cette opération permet également d'homogénéiser les propriétés de l'argile et d'avoir des fractions granulométriques $\Phi < 2 \mu\text{m}$.

L'échantillon de bentonite (10 %) est dispersé dans 4 L d'eau distillée, soumis à une agitation mécanique pendant 8 heures jusqu'à l'homogénéisation complète de la suspension.

On procède par la suite à un traitement à l'aide d'une solution de chlorure de sodium (1N), avec agitation de 4 h, puis le liquide est séparé par simple décantation (le surnageant).

Ce procédé est répété quatre fois pour assurer le remplacement complet des cations échangeables de l'argile par l'ion sodium (Na^+).

Afin d'éliminer l'excès de **NaCl**, on a procédé à des lavages successifs par de l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile. On doit noter qu'au cours de ces lavages les particules qui ne sont pas dispersées lors de l'agitation (impuretés solides tel que le quartz...) sont éliminées.

La suspension de montmorillonite est mise dans des cylindres gradués à sédimentation (Eprovette de 2 litres) et la suspension est laissée reposer pendant 8 h, puis on récupère la suspension d'une profondeur de 10cm qui représente les particules inférieures à $2 \mu\text{m}$.

Nous recommençons l'opération autant de fois que nécessaire.

Grâce à une centrifugation de vitesse 3000 tr / min, on élimine les impuretés restantes et récupérer la Mont-Na.

Afin d'éliminer les traces de sels résiduels, on procède à la dialyse de la suspension en utilisant des membranes semi-perméables à base d'acétate de cellulose (cellophane).

La montmorillonite sodique récupérée à la fin est séchée dans une étuve à $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h afin d'éliminer l'eau qu'elle contient.

Le choix de cette température permet d'éviter l'élimination de l'eau inter foliaire.

Le diagramme ci-dessous (Figure 5.1) récapitule les différentes étapes du traitement et de la purification de la bentonite.

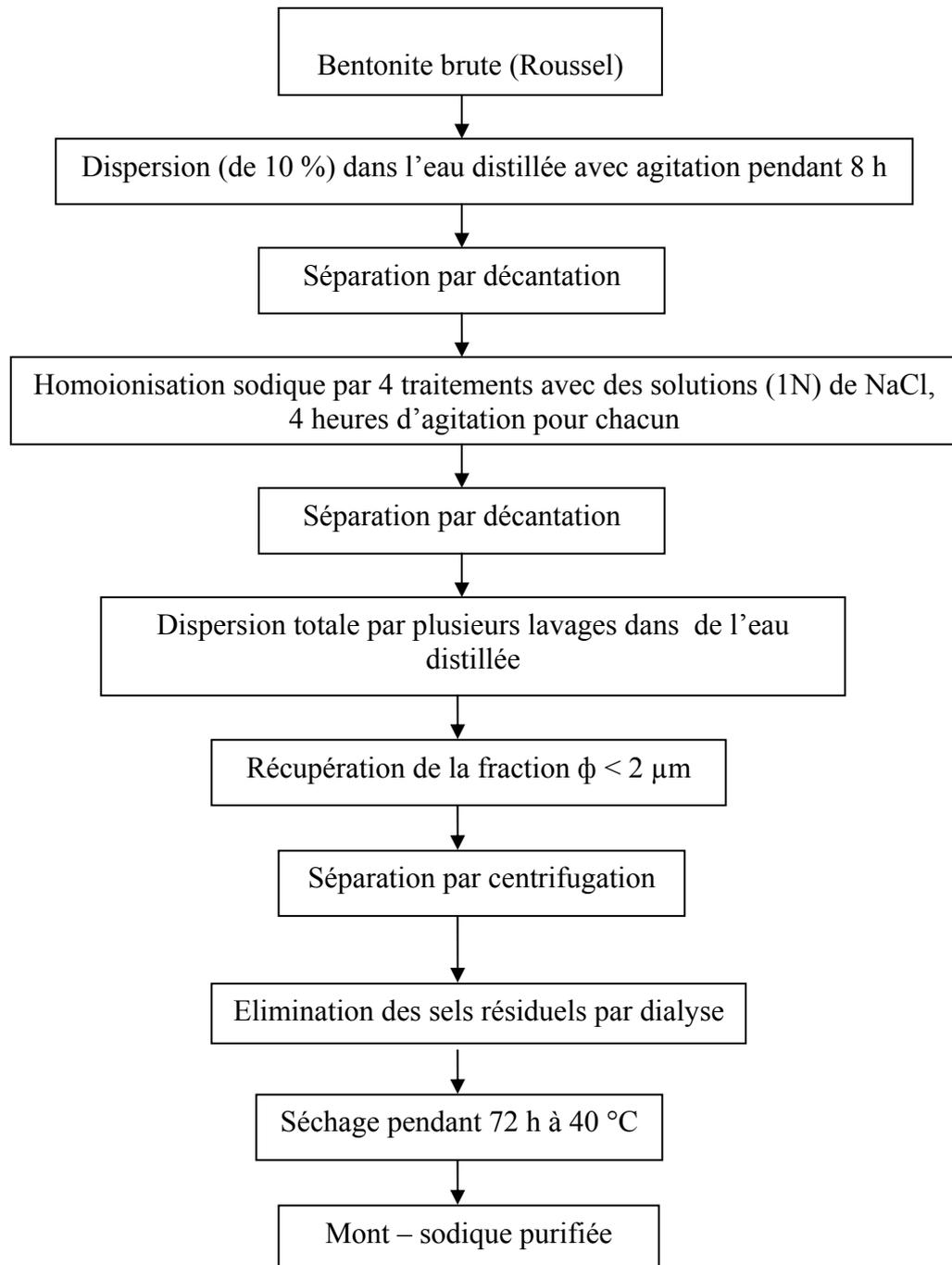


Figure 5.1: Description schématique de la purification de la bentonite

5.3.2. Pontage de la bentonite par le titane

5.3.2.1 Synthèse du polymère cationique

Le but de cette étape est de préparer le polymère cationique qui servira à ponter la Mont-Na.

La préparation de celui-ci consiste à faire agir une solution de tetra-isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) goutte à goutte sur une solution de HCl , avec agitation magnétique.

Cette opération a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes [71]:

- Le rapport molaire $\text{HCl} / \text{Ti} = 2,5$
- Une concentration de $\text{HCl} = 5 \text{ mole} / \text{L}$
- Temps de maturation du polymère est de 3 heures
- Température de polymérisation = $25 \text{ }^\circ\text{C}$

5.3.2.2 Intercalation de l'ion titane

Le polymère préparé est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de $1 \text{ ml} / \text{min}$ à une suspension de $0,5 \%$ de bentonite, de façon à avoir le rapport $\text{Ti} / \text{Mont-Na} = 10 \text{ mmole} / \text{g}$.

Le mélange est soumis à une forte agitation pendant 12 h environ pour assurer l'insertion des polycations dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite.

Le catalyseur ainsi obtenu est lavé plusieurs fois pour éliminer les polymères en excès.

Le complexe inorgano–montmorillonite récupéré est divisé en deux parties, une est séchée à une température de $40 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 72 h, suivie d'une calcination à une température de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 3 heures.

La deuxième partie est séchée et calcinée aux micro-ondes à puissance moyenne de 10 minutes chacune.

On obtient une structure bien déterminée du support et des phases activées éventuellement déposées.

Le diagramme ci-dessous (Figure 5.2) récapitule les différentes étapes de préparation de catalyseur:

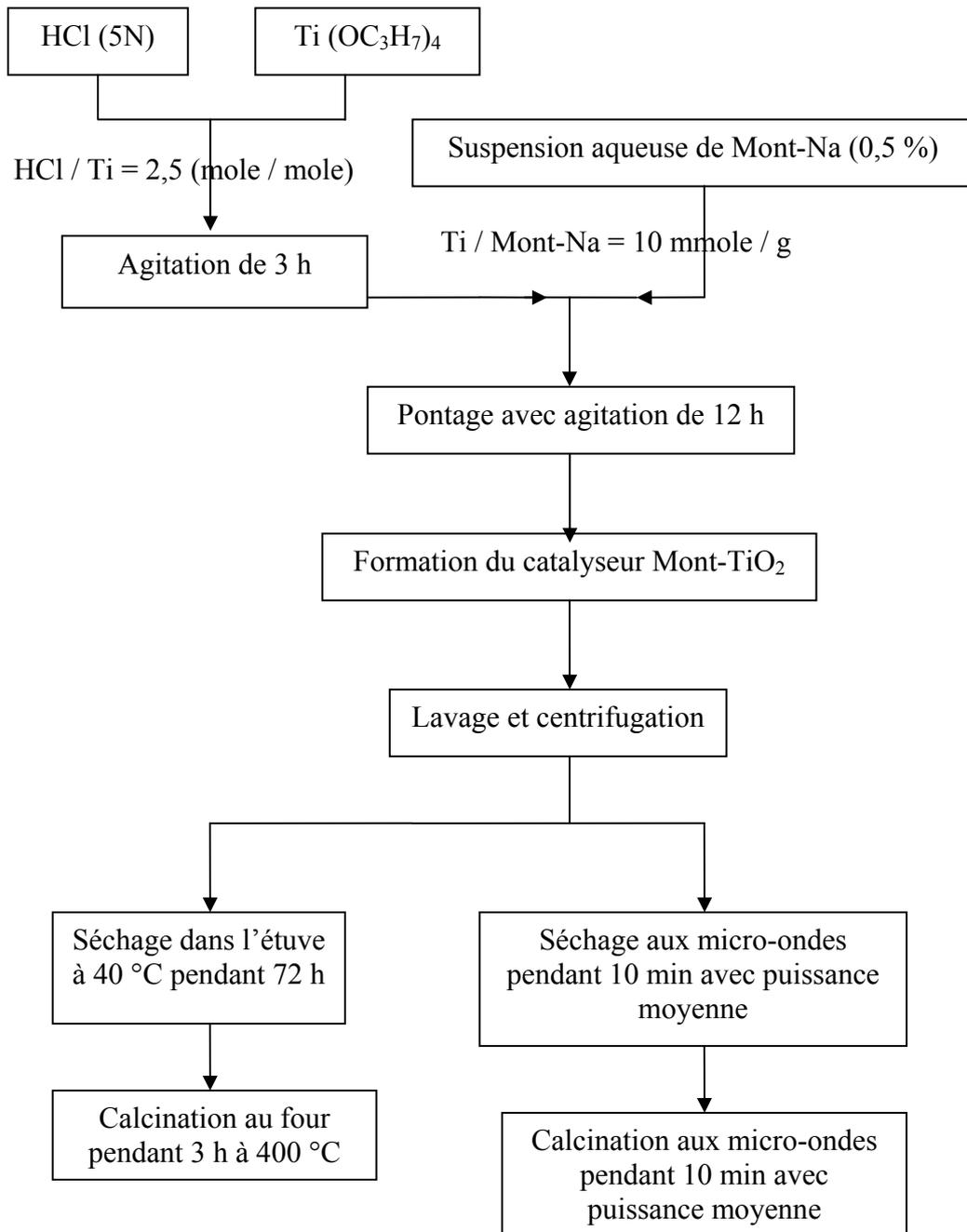


Figure 5.2 : Description schématique de la préparation du catalyseur Mont-TiO₂

5.4. Méthodes de caractérisation des produits argileux

5.4.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une analyse qui a pour but, l'identification des phases cristallographiques et les espèces minéralogiques (calcite, quartz,...) contenues dans la bentonite et les catalyseurs à base de celle-ci.

Les analyses par DRX des quatre échantillons de bentonite brute, montmorillonite sodique (Mont-Na) et les deux catalyseurs à base de titane (Mont-TiO₂) calcinés au four et aux micro-ondes, ont été effectuées au laboratoire de Contrôle Post-Irradiation des Matériaux Nucléaires (L.C.P.I.M) du centre de recherche nucléaire de Birine (CRNB).

Le diffractomètre est un modèle Philips, du type « X ' PERT PRO MPD », équipé d'un goniomètre vertical de rayon 240 mm et muni d'un tube à rayons X, à anticathode en cuivre et d'un filtre en nickel, utilisant une radiation K α du cuivre (1,5405 Å). Le détecteur est de type à gaz xénon.

Le domaine observé de l'angle 2Θ est compris entre 2 et 40°.

Les échantillons sont bien étalés, de manière à avoir une surface parfaitement plane, sur des porte-échantillons d'une surface de 200 mm², puis ils seront exposés à des rayons X.

5.4.2. Surface spécifique (BET)

La mesure de la surface spécifique est faite selon la méthode B.E.T (Brunauer, Emmet et Teller), en faisant adsorber de l'azote à la température de l'azote liquide sur l'échantillon de masse connue.

L'analyse est effectuée au D. M.C.N du centre de recherche nucléaire de Draria (CRND).

L'appareil utilisé est de type « Micromeritics ASAP 2010 », comprend deux postes de dégazage des échantillons, un poste pour l'analyse avec un tube pour la mesure de la pression de saturation, une pompe pour le dégazage, un système de contrôle de pression et de température et un système informatique pour le calcul et le traitement des données.

Une masse connue de l'échantillon (bentonite brute, Mont-Na, Mont-TiO₂ calcinés au four et aux micro-ondes) est soumise à un dégazage pendant environ 24 h à 200 °C par le gaz liquide: l'azote à température de 77,3 K ; puis analyser sous vide.

5.4.3. Microscope électronique à balayage environnemental (ESEM)

L'analyse par le microscope électronique à balayage environnemental est une analyse qui a pour but l'identification des éléments constituant le produit désiré et permet l'observation de ce dernier dans son état naturel.

Les analyses par le microscope électronique à balayage environnemental (ESEM) des quatre échantillons, ont été effectuées au laboratoire de Microscopie Electronique du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA); sur un microscope de modèle Philips XL 30 FEG, équipé d'un détecteur de type UTW.

Les conditions opératoires sont : une tension de 25 KV, température ambiante, sous vide (azote liquide pur), pression allant de 0,1 à 26 mbar.

Le microscope est muni d'un appareil photo et géré par un micro-ordinateur, pour l'exploitation des résultats.

Une très petite quantité de l'échantillon est fixée sur le port-échantillon où ce dernier sera placé dans la sonde et le produit subira une exposition à des rayons X.

5.5. Mise en œuvre des tests photocatalytiques

5.5.1. Description du photoréacteur

Les réactions de photodégradation ont été réalisées dans un photoréacteur approprié schématisé ci-dessous (Figure 5.3). Il est constitué de trois parties:

La première partie est une boîte d'acier à double enveloppe contenant la lampe UV (lampe à mercure à haute pression). A l'intérieur de l'enveloppe circule l'eau froide.

La deuxième partie est une cellule cylindrique située au dessus de la boîte d'acier, dotée de parois en inox d'une hauteur de 3 cm.

Les bases supérieures et inférieures de celle-ci sont des filtres en verre et en quartz respectivement et à son intérieur circule de l'eau froide pour éviter un éventuel échauffement du milieu réactionnel.

La troisième partie est le réacteur de forme cylindrique conçu en verre pyrex d'une capacité de 100 cm³ et avec un diamètre interne de 4 cm ouvert à l'air libre.

L'agitation de la solution est assurée magnétiquement à l'aide d'un agitateur placé latéralement à côté du réacteur.

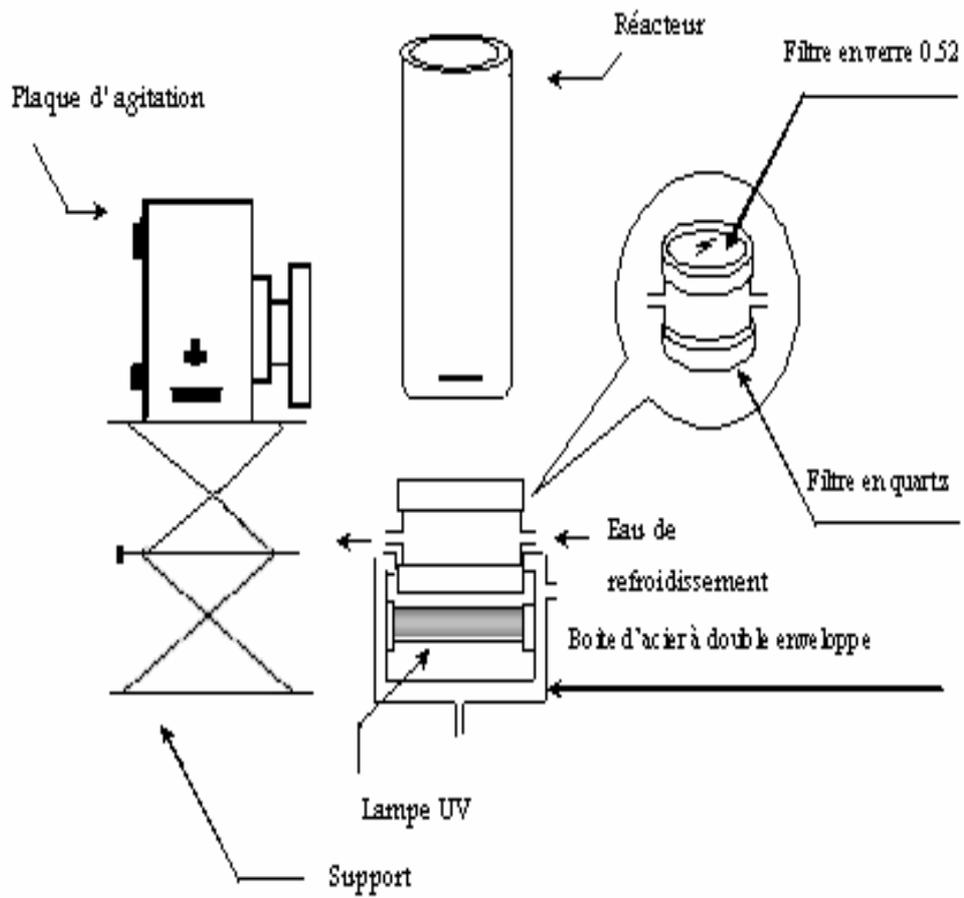


Figure 5.3: Schéma descriptif du photoréacteur

5.5.2. Choix des colorants à étudier

5.5.2.1 Colorant rose sulfacide

Le rose sulfacide utilisé (Figure 5.4), fourni par l'unité de textile algérienne, est un colorant anionique acide, utilisé surtout dans la coloration des textiles et a pour formule: $C_{27}H_{29}N_2NaO_7S_2$.

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau 5.1 et sa structure chimique est la suivante:

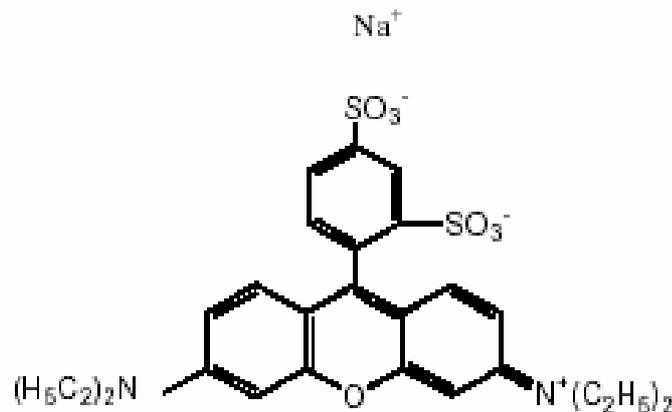


Figure 5.4: Structure chimique du colorant rose sulfacide

Tableau 5.1: Caractéristiques du colorant rose sulfacide

Marque	Apparence	Symbole	S_{eau} (g / L) à 20 °C	λ_{max} (nm)	C_0 (g / L)	pKa	Masse molaire (g / mole)
Ciba-Geigy	Solide poreux rose	RSA	5	503	50	6,9	559,4553

5.5.2.2 Colorant rouge solophenyle 3BL

Le rouge solophenyle 3BL utilisé (Figure 5.5), fourni par l'unité de textile algérienne de Boufarik, est un colorant direct, utilisé surtout dans la coloration des textiles et a pour formule $C_{45}H_{26}N_{10}Na_6O_{21}S_6$.

Ses propriétés sont regroupées dans le tableau 5.2 et sa structure chimique est la suivante:

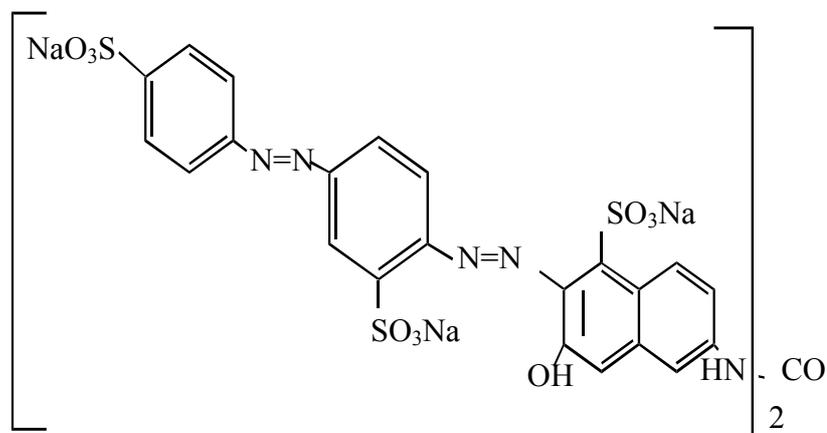


Figure 5.5: Structure chimique du colorant rouge solophenyle 3BL

Tableau 5.2: Caractéristiques du colorant rouge solophenyle 3BL

Marque	Apparence	S_{eau} (g / L) à 20 °C	λ_{max} (nm)	C_0 (g / L)	Masse molaire (g / mole)
Ciba-Geigy	Solide poreux rouge	60	531	50	1373,05

Ce colorant est incompatible avec les agents oxydants et les agents réducteurs.

Il est instable dans le cas de la combustion de gaz toxiques : monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, oxyde d'azote, oxyde de soufre.

Ces effets aigus: irritation de la peau et des yeux.

5.5.3. Détermination de la courbe d'étalonnage

Le balayage de deux solutions de colorants rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL à une concentration de 50 ppm nous a permis de fixer la longueur d'onde maximale d'absorption de chaque colorant.

Les deux courbes d'étalonnage sont obtenues en mesurant les absorbances des différentes solutions de concentrations connues ($Abs = f(C)$).

5.5.4. Essais de photolyse sur les deux colorants

Une solution de 50 ppm du colorant est exposée au rayons ultraviolet en absence de catalyseur, afin de mettre en évidence l'effet de la photolyse sur ces colorants, en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

5.5.5. Essais d'adsorption sur les deux colorants

Une solution de 50 ppm du colorant est introduite dans le réacteur enveloppé par du papier aluminium dans le but d'éviter tous rayons lumineux, avec une concentration en catalyseur calciné au four égale à $2,5 \text{ g.L}^{-1}$.

L'effet de l'adsorption sur les colorants se fait en suivant la variation de la concentration en fonction du temps.

5.5.6. Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le titane

La photodégradation est réalisée à température ambiante, à trois pH (pH de la solution, pH = 3 et pH = 10), à deux concentrations en catalyseurs (1 et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$) et à une concentration 50 ppm de la solution. Le pH des solutions de colorants a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide chlorhydrique (**HCl**) ou d'hydroxyde de sodium (**NaOH**) préparée à 0,1N chacune.

Les solutions sont agitées magnétiquement pendant 15 minutes à l'obscurité avant irradiation, afin de permettre une bonne adsorption à la surface du catalyseur. Des prélèvements à des intervalles de temps séparés ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été filtrés puis analysés par spectrophotomètre UV Visible.

5.5.6.1 Effet du mode de calcination

Une concentration de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ en catalyseur (calciné au four et calciné aux micro-ondes) est mise en contact avec 50 ml du colorant rose sulfacide ou rouge solophenyle 3BL de concentration 50 ppm à pH de la solution colorée égale à 6,5 et 6,86 respectivement.

Le mélange est soumis à une agitation magnétique de vitesse moyenne 300 tr / min et durée de réaction de 3 h avec prélèvement et analyse de l'échantillon par UV VIS, d'un intervalle de temps allons de 15 min à 1 h.

5.5.6.2 Effet de la concentration en catalyseur

Un volume de 50 ml de solution rose sulfacide ou rouge solophenyle 3BL de concentration 50 ppm est mis en contact avec deux concentrations différentes 1 g.L^{-1} et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de catalyseur Mont-TiO₂ calciné au four et calciné aux micro-ondes chacun, à un pH = 6,5 et 6,86 respectivement, sous agitation magnétique de 300 tr / min et temps de réaction de 3 h.

Le prélèvement et l'analyse des échantillons par UV VIS s'effectuent à un intervalle de temps de 15 min, 30 min et 60 min.

5.5.6.3 Effet du pH de la solution

On fait réagir 50 ml de solution rose sulfacide ou rouge solophenyle 3BL à 50 ppm avec les deux concentrations 1 g.L^{-1} et $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ en catalyseur à base de titane chacun calciné au four et aux micro-ondes en variant le pH de 3, pH de la solution et pH 10. Ce dernier a été ajusté par une solution de **HCl** (1N) et **NaOH** (1N).

La réaction a été réalisée à température ambiante (25 °C) et durée de 3 h, avec prélèvement d'échantillon chaque 15 min, 30 min et 60 min pour l'analyser par UV VIS.

5.5.7. Dégradation des colorants en présence de dioxyde de titane pur

L'oxyde de titane commercial présente une grande activité photocatalytique, prouvé par plusieurs travaux. Pour comparer son efficacité par rapport au catalyseur Mont-TiO₂, on effectue des essais de photodégradation en présence de **TiO₂** pur (Degussa P25), caractérisé par 70 % d'Anatase, 30 % de Rutile et une surface spécifique de $50 \text{ m}^2 / \text{g}$.

La photodégradation est réalisée à deux pH (pH = 3 et pH de la solution), correspondants à deux concentrations en catalyseurs ($0,4 \text{ g.L}^{-1}$ et 1 g.L^{-1}) respectivement et à une concentration 50 ppm de la solution.

Des prélèvements à des intervalles de temps séparés ont été réalisés. Les échantillons récupérés ont été filtrés puis analysés par spectrophotomètre UV Visible.

5.6. Analyse par spectrophotométrie infrarouge

La méthode spectrophotométrie infrarouge permet de donner des renseignements sur les énergies de liaisons des atomes ainsi que la position et les énergies de liaisons des protons à l'intérieur d'une structure.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque SHIMADZU type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats, sur une gamme de 400 – 4000 cm^{-1} .

Les produits analysés sont les colorants rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL, TiO_2 Degussa P25, Mont- TiO_2 calciné aux micro-ondes et les catalyseurs issus des tests d'adsorption et de dégradation photocatalytique résultant des meilleurs résultats obtenus.

La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

5.7. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique

Plusieurs résultats expérimentaux indiquent que les taux de destruction de divers colorants par l'oxydation photocatalytique, lors de l'irradiation du catalyseur, adaptent le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H):

$$-\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad (3.21)$$

Quand la concentration initiale de la solution C_0 est faible, l'équation peut être simplifiée à l'équation du premier ordre apparent:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_r \cdot K \cdot t = k_{r_{app}} \cdot t \quad (3.27)$$

$$\text{Où } C_t = C_0 \cdot e^{-k_{rapp} \cdot t} \quad (3.28)$$

Le tracé de $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps représente une droite, la pente est égale à la constante k_{rapp} .

Le modèle est établi dans le but de décrire la dépendance de la vitesse de réaction observée sur les concentrations initiales du soluté [54].

Les résultats expérimentaux de la cinétique de dégradation photocatalytique des colorants rose sulfacide et rouge solophenyle, sont analysées par l'application du modèle L-H.

CHAPITRE 6 RESULTATS ET DISCUSSIONS

6.1. Caractérisation des matériaux

6.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La figure 6.1 représente le diffractogramme du produit de bentonite brute, qui révèle l'apparition des pics relatifs aux différents constituants de celle-ci, qui sont mis en évidence par les raies d_{001} .

La bentonite brute est composée d'une fraction importante de minéraux argileux et d'une fraction d'impuretés cristallines.

Le pic typique de la montmorillonite calcique est situé à $2\Theta = 5,66^\circ$, avec une distance basale $d_{001} = 15,614 \text{ \AA}$ et d'une intensité assez importante.

Les autres pics dus à la bentonite sont localisés à $2\Theta = 29^\circ$ et $2\Theta = 35^\circ$.

Le pic localisé à $2\Theta = 19,82^\circ$, peut être dû à la présence d'une autre phase argileuse comme l'illite.

D' autre part, l'impureté cristalline la plus importante est le quartz, caractérisé par deux pics situés à $2\Theta = 20,82^\circ$ et $2\Theta = 26,6^\circ$, correspondant à des distances basales $d_{001} = 4,2665 \text{ \AA}$ et $d_{001} = 3,3437 \text{ \AA}$ respectivement ; le deuxième pic est le plus intense.

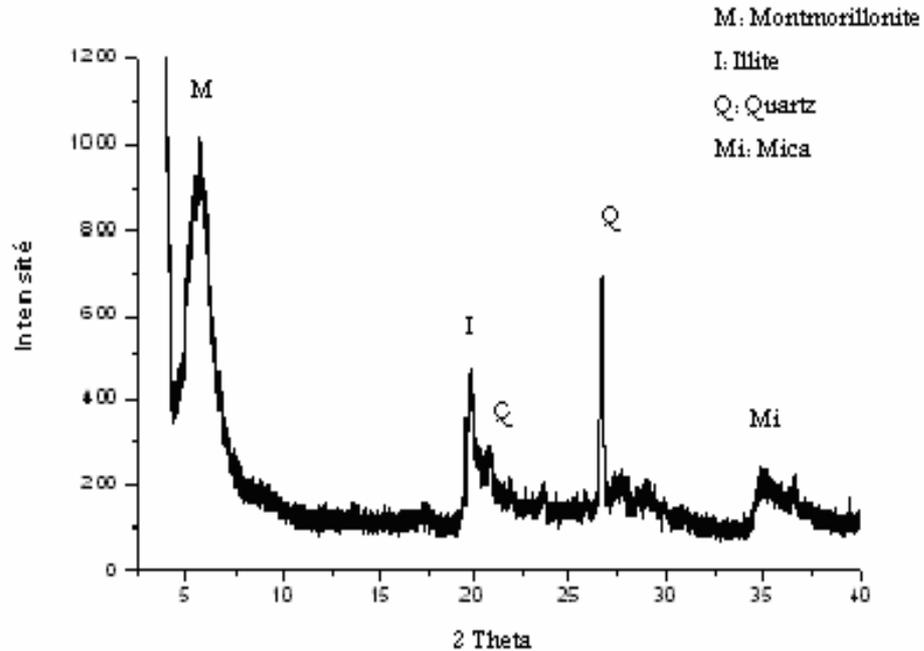


Figure 6.1: Diffractogramme de la bentonite brute

Le diffractogramme de la bentonite homoionique (Mont-Na) selon la figure 6.2, montre l'efficacité de la procédure d'homoionisation sodique et la purification de la bentonite brute. La montmorillonite apparaît à $2\theta = 7^\circ$, correspondant à $d_{001} = 12,61 \text{ \AA}$.

On remarque qu'il y a disparition de quelques pics caractérisants la Smectite; un pic restant caractérisant l'Illite est moins intense.

La fraction la plus importante de l'espèce cristalline, le quartz, est éliminée presque de manière totale, car les pics le caractérisant sont d'intensité moindre.

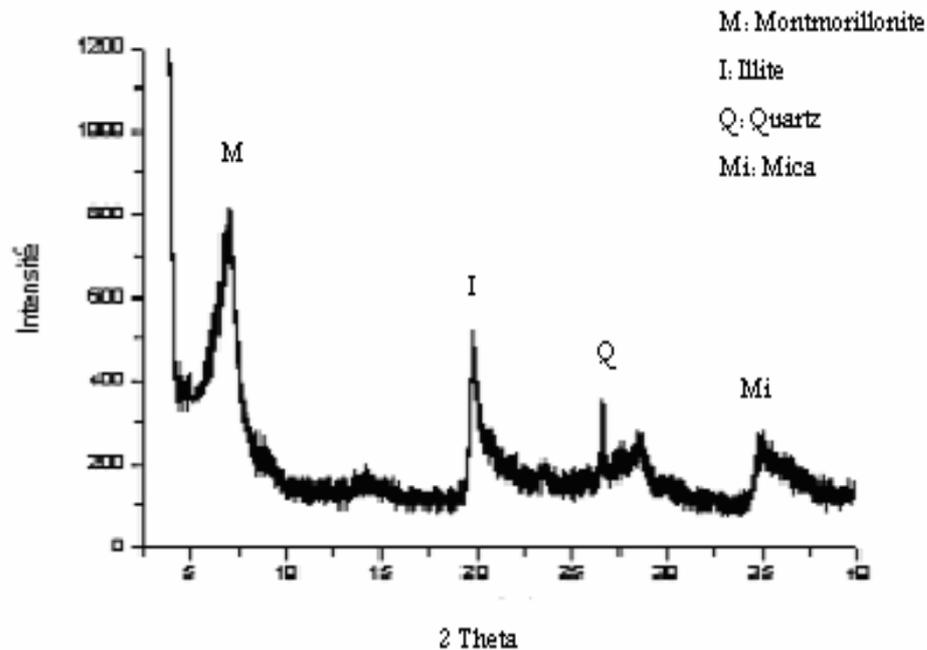


Figure 6.2: Diffractogramme de Mont-Na

Les figures 6.3 et 6.4 représentent les diffractogrammes des argiles pontées par le titane ; calcinées au four et aux micro-ondes respectivement.

Les deux catalyseurs calcinés présentent des distances basales égales à $d_{001} = 17,396 \text{ \AA}$ (calciné au four) et $d_{001} = 17,484 \text{ \AA}$ (calciné aux micro-ondes) ; traduisant les pics localisés à $2\theta = 5,08^\circ$ et $2\theta = 5,06^\circ$ respectivement; ce qui confirme l'insertion du polycation de titane qui a eu lieu dans l'espace interfoliaire.

Le pic localisé à $2\theta = 25^\circ$ pour les deux catalyseurs, indique la prédominance de la forme cristallographique « Anatase » du dioxyde de titane, qui est la plus stable.

Nous remarquons aussi, que les impuretés cristallines sont très petites, caractérisées par des pics d'intensité très faible.

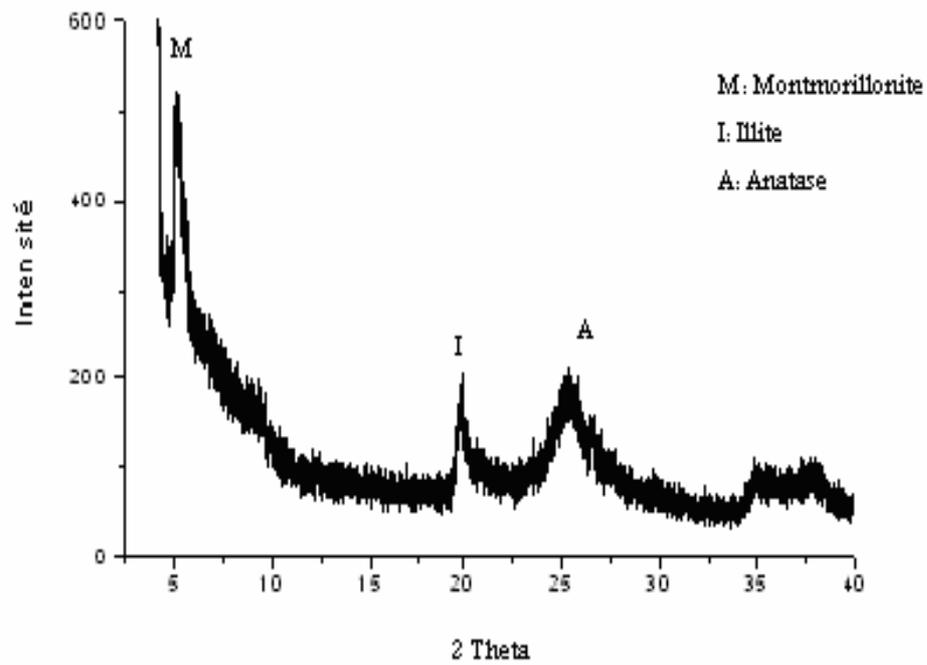


Figure 6.3: Diffractogramme du catalyseur Mont-TiO₂ calciné au four

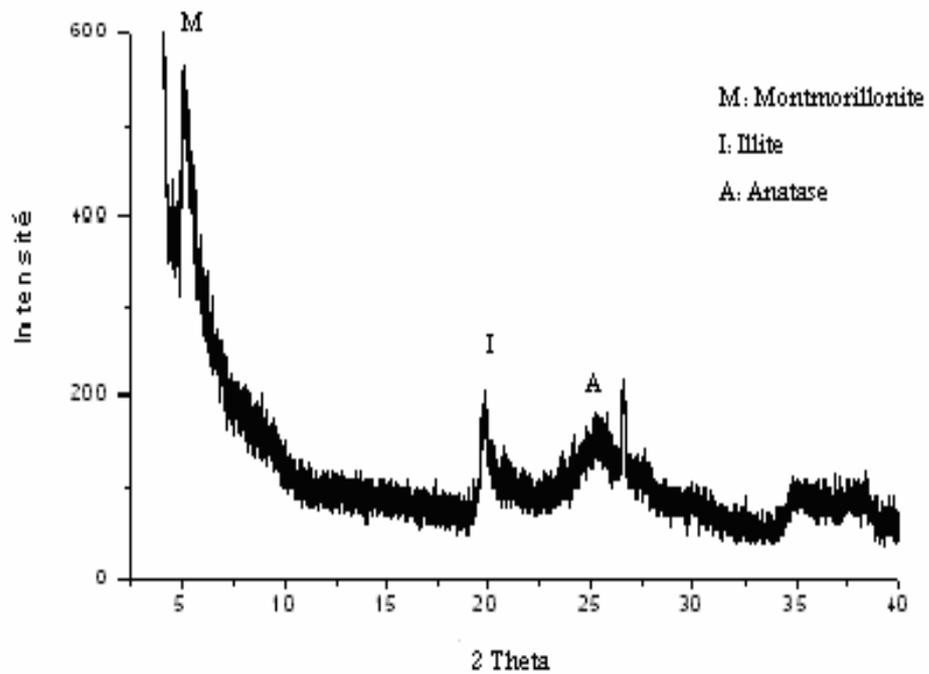


Figure 6.4: Diffractogramme du catalyseur Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes

6.1.2. Mesures structurales (BET)

Les résultats de la mesure structurale des échantillons de bentonites et de catalyseurs sont mentionnés dans le tableau récapitulatif ci-dessous (Tableau 6.1):

Tableau 6.1: Mesures structurales de bentonite, de montmorillonite sodique et de catalyseurs

	Surface totale (m ² / g)	Volume poreux (m ³ / g)	Volume microporeux (cm ³ / g)
Bentonite brute	48,0605	0,02459	0,0197
Mont-Na	74,3797	0,03878	0,0321
Mont-TiO ₂ calciné au four	229,7376	0,1129	0,0794
Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes	328,3605	0,1668	0,1282

On constate que la surface spécifique de la Mont-Na est supérieure à celle de la bentonite brute; ce qui confirme l'efficacité du procédé de purification.

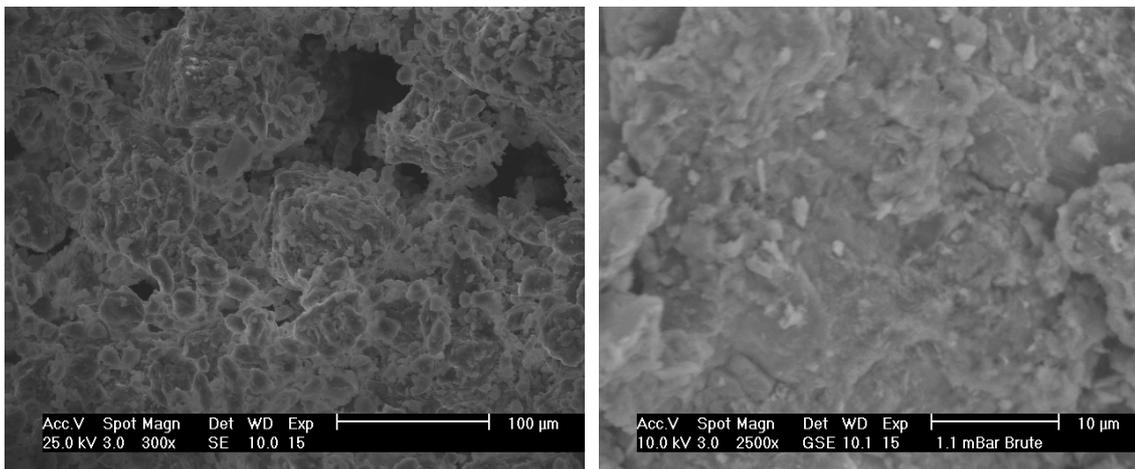
Les deux catalyseurs, Mont-TiO₂ calciné au four et Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes présentent des surfaces spécifiques d'environ 230 et 329 m² / g; qui sont nettement supérieures à celles de la bentonite brute et purifiée; indiquant la réalité de l'insertion du polycation de titane, qui est en accord avec les résultats de DRX.

Les mesures structurales montrent que le pontage de la montmorillonite par l'ion métallique, crée un réseau microporeux très important. Ceci entraîne, une ouverture de pores et une grande évolution de la surface spécifique, qui dépasse les 200 m² / g.

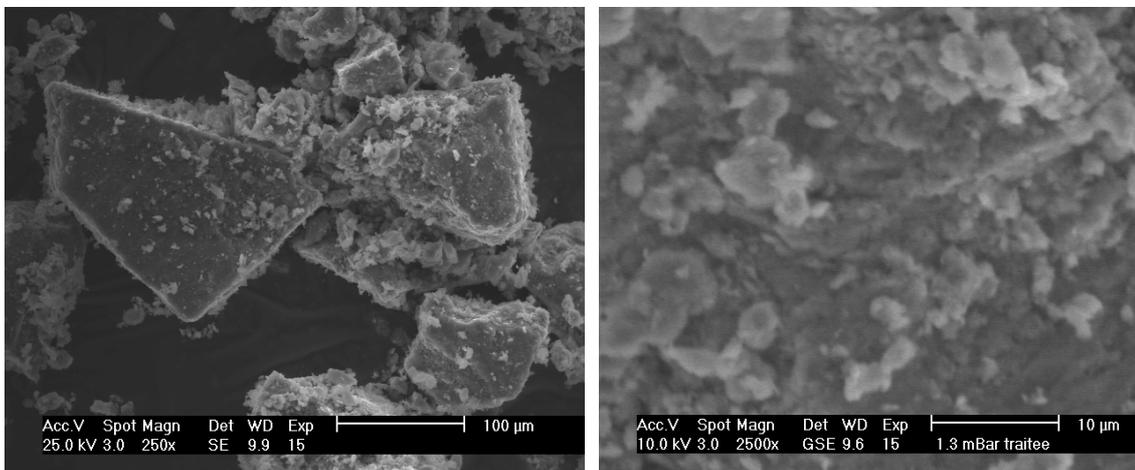
D'un autre côté, la différence de surface spécifique des deux catalyseurs n'est pas très grande, qui est expliquée par l'effet du mode de calcination, apportant des modifications d'ordre structural provoquées par la déshydratation et la déshydrogénation métallique.

6.1.3. Microscope électronique à balayage

Les figures (6.5, 6.6) représentent les micrographes ESEM des quatre échantillons, à deux agrandissements.

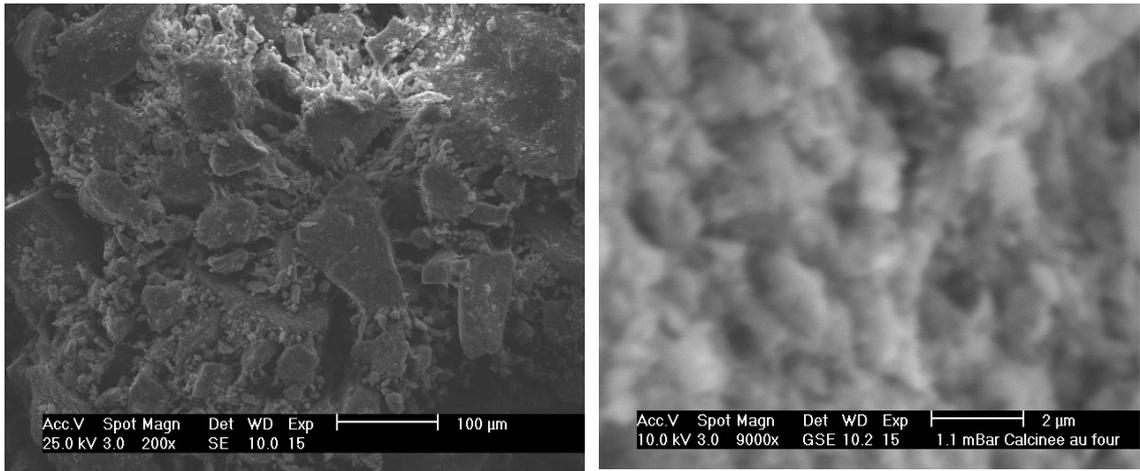


a)

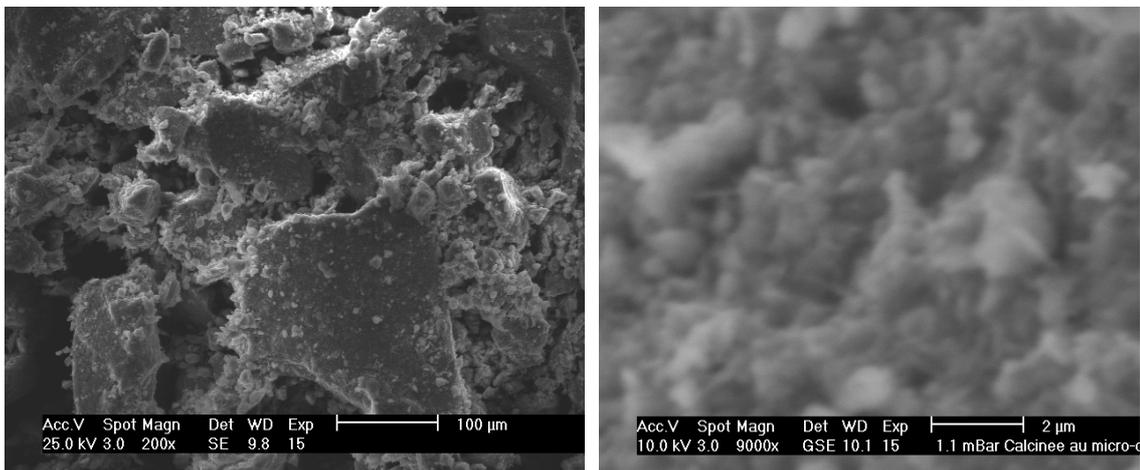


b)

Figure 6.5: Micrographes ESEM de a) Bentonite brute et b) Mont-Na



a)



b)

Figure 6.6: Micrographes ESEM de Mont-TiO₂ a) calciné au four et b) calciné aux micro-ondes

On remarque que la bentonite brute à une structure compacte et la porosité est pratiquement nulle. La Mont-Na, de ça part, à une structure très compacte par rapport au produit Roussel, avec une certaine porosité.

Dans le cas des catalyseurs, leur structure est rigide, de porosité assez élevée, remarquée par le nombre des pores.

Ceux-ci peuvent être expliqués par l'importance portée au procédé de purification d'un côté et au pontage par l'ion métallique titane; créant ainsi plus d'espace qui inclut la formation de pores à dimensions différentes, d'un autre côté.

Les figures (6.7-6.10) représentent les analyses ESEM avec résultats quantitatifs, réunis dans les tableaux (6.2-6.5).

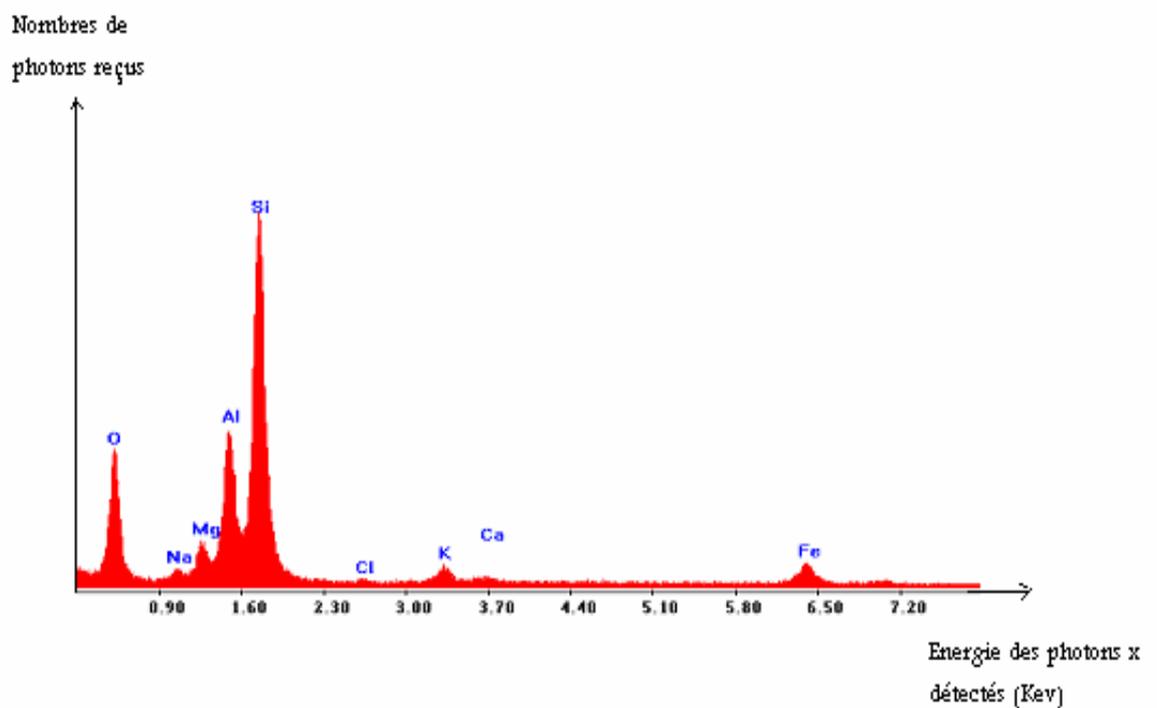


Figure 6.7: Analyse ESEM de la Bentonite brute

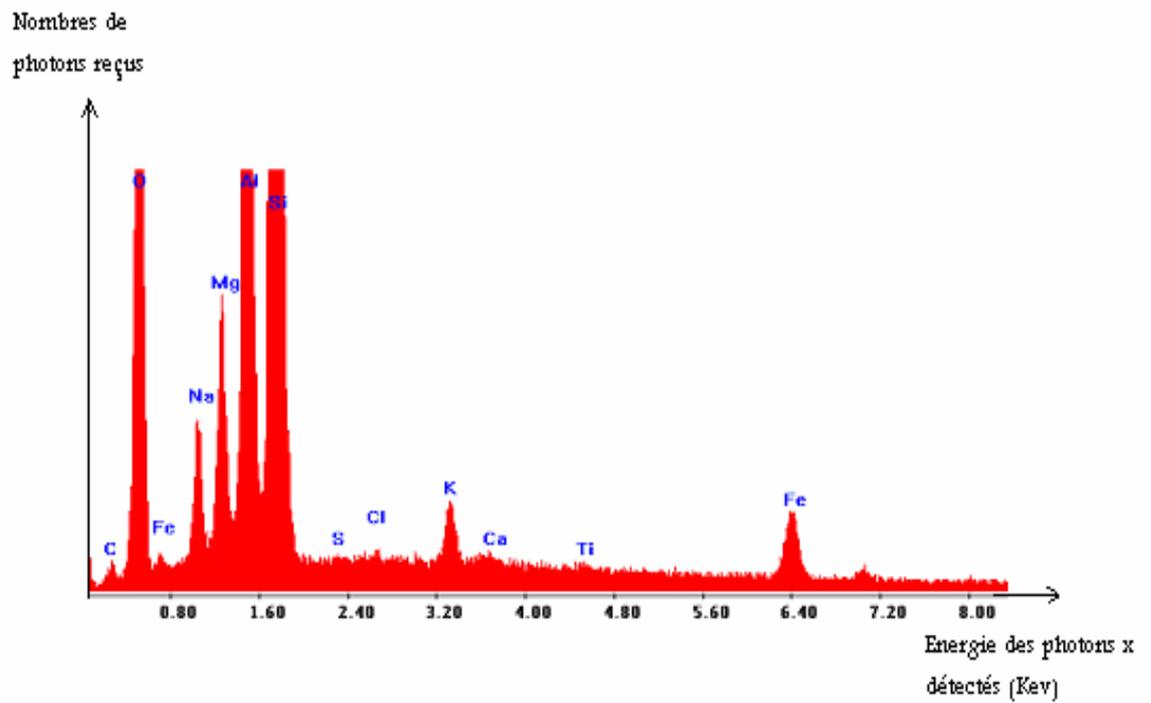
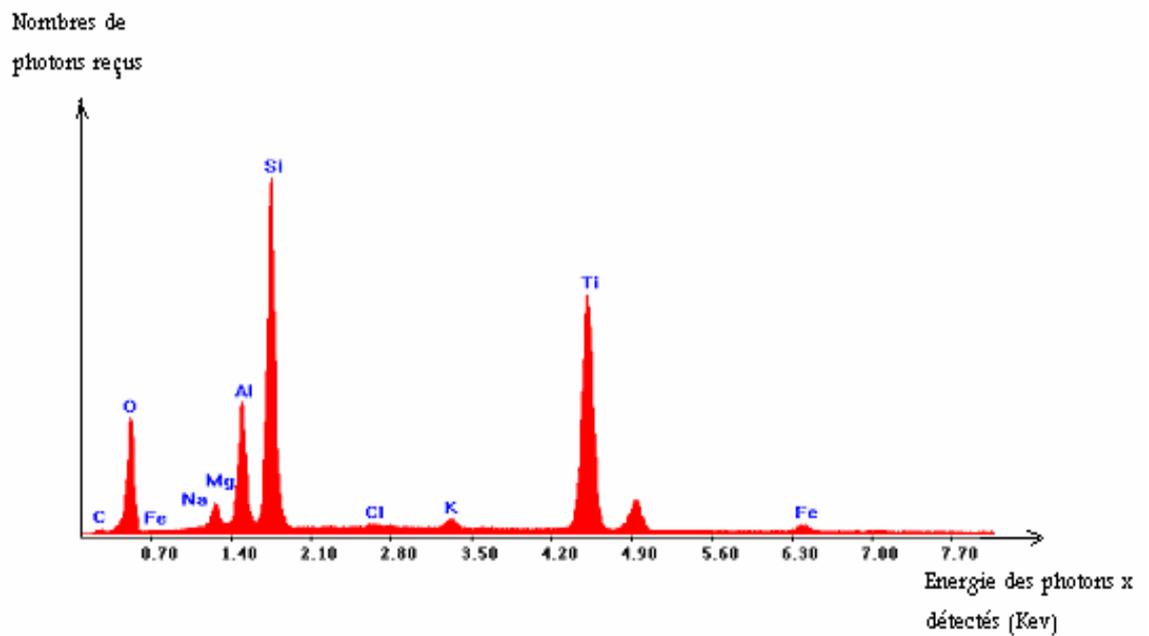


Figure 6.8: Analyse ESEM de Mont-Na

Figure 6.9: Analyse ESEM de Mont-TiO₂ calciné au four

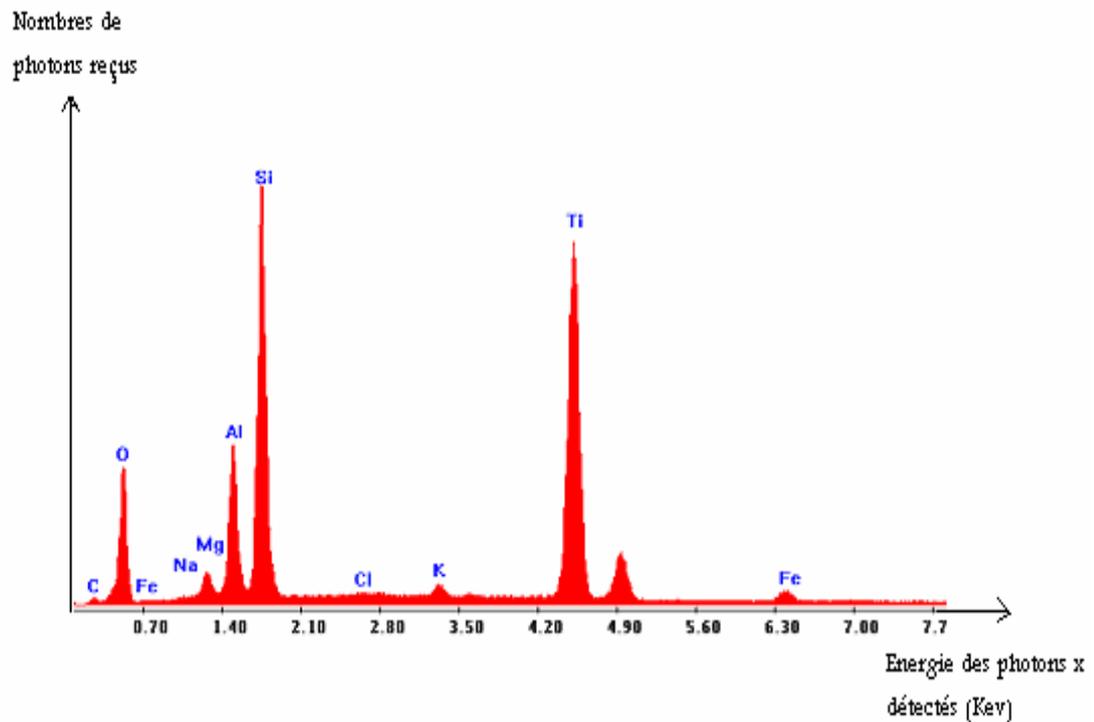


Figure 6.10: Analyse ESEM de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes

On constate qu'il y a une diminution dans le pourcentage de quelques éléments comme le Cl, Mg, K, Ca et Fe, de l'échantillon de bentonite brute vers l'échantillon de Mont-Na ; tandis qu'il y a une augmentation dans le pourcentage de l'élément Na, qui est expliquée par l'échange ionique effectué lors de l'étape d'homoionisation.

Selon les échantillons de catalyseurs, nous constatons que le cation Titane s'y trouve en proportion assez importante, il est de l'ordre de 21,13 % massique dans le Mont-TiO₂ calciné au four avec la formation de 35,24 % de **TiO₂** et il est de 22,91 % massique dans le Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes avec 38,21% de **TiO₂**; alors qu'il n'y a été en réalité dans la bentonite que de 0,17 % massique.

La raison de cette augmentation est due à l'intercalation du titane dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite, et peut être même qu'il y a échange de cations avec celui-ci à ce niveau, car le pourcentage des autres éléments a généralement diminué lui aussi.

Tableau 6.2: Pourcentage des éléments constituant la bentonite brute

Eléments	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
O	44,44	58,93
Na	1,86	1,72
Mg	4,01	3,50
Al	11,57	9,09
Si	31,63	23,89
Cl	0,31	0,19
K	1,62	0,88
Ca	0,53	0,28
Fe	4,02	1,53
Total	100,00	100,00

Tableau 6.3: Pourcentage des éléments constituant la Mont-Na

Eléments	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
O	46,03	59,78
Na	3,06	2,77
Mg	3,53	3,02
Al	11,98	9,23
Si	32,05	23,71
S	0,11	0,07
Cl	0,18	0,11
K	0,83	0,44
Ca	0,17	0,09
Ti	0,17	0,07
Fe	1,88	0,70
Total	100,00	100,00

Tableau 6.4: Pourcentage des éléments constituant le catalyseur calciné au four

Eléments	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
O	45,16	63,20
Na	0,58	0,56
Mg	2,37	2,18
Al	7,77	6,45
Si	21,12	16,84
Cl	0,17	0,11
K	0,57	0,33
Ti	21,13	9,88
Fe	1,13	0,45
Total	100,00	100,00

Tableau 6.5: Pourcentage des éléments constituant le catalyseur calciné aux micro-ondes

Eléments	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
C	5,03	9,08
O	42,93	58,16
Na	0,50	0,47
Mg	1,97	1,75
Al	6,82	5,48
Si	17,91	13,82
Cl	0,14	0,09
K	0,56	0,31
Ti	22,91	10,36
Fe	1,23	0,48
Total	100,00	100,00

6.2. Tests préliminaires

6.2.1. Courbe d'étalonnage

La longueur d'onde maximale d'absorption des colorants rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL sont $\lambda_{\max} = 503 \text{ nm}$ et $\lambda_{\max} = 531 \text{ nm}$ respectivement.

Les deux courbes d'étalonnage des colorants rose sulfacide et rouge solophenyle sont présentées si dessous :

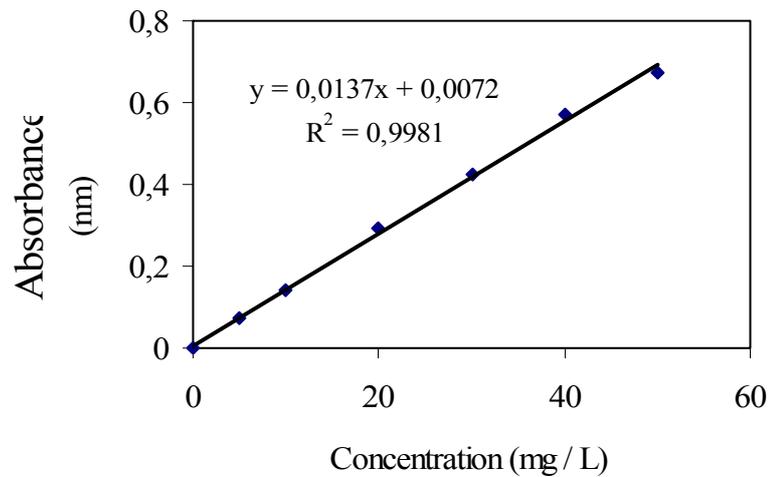


Figure 6.11 : Courbe d'étalonnage du rose sulfacide

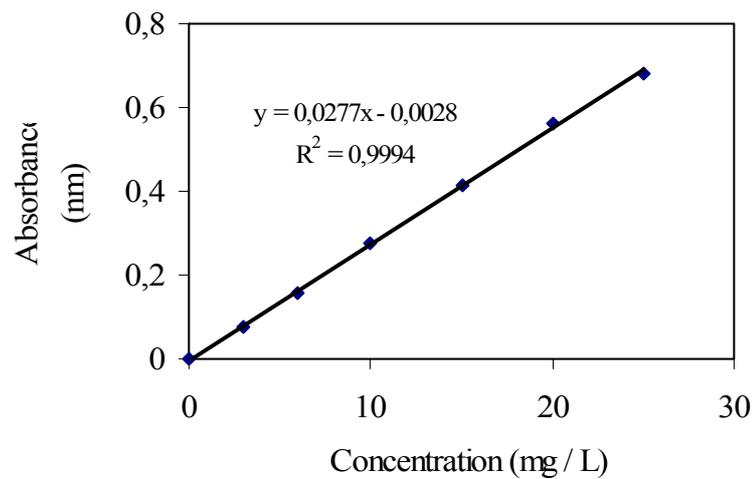


Figure 6.12 : Courbe d'étalonnage du rouge solophenyle 3BL

A partir de ces dernières et de l'absorption de nos solutions nous avons pu déterminer la concentration correspondante à chaque solution.

6.2.2. Essais de photolyse

D'après les figures 6.13 et 6.14 (ci-après), on constate que l'irradiation seule a un faible effet sur les colorants rose sulfacide et rouge solophenyle mais avec un très faible taux de dégradation, 5,77 % et 3,59 % respectivement après 3 heures d'irradiation.

Par conséquent, il est nécessaire de recourir à un catalyseur adéquat afin d'activer la vitesse de dégradation.

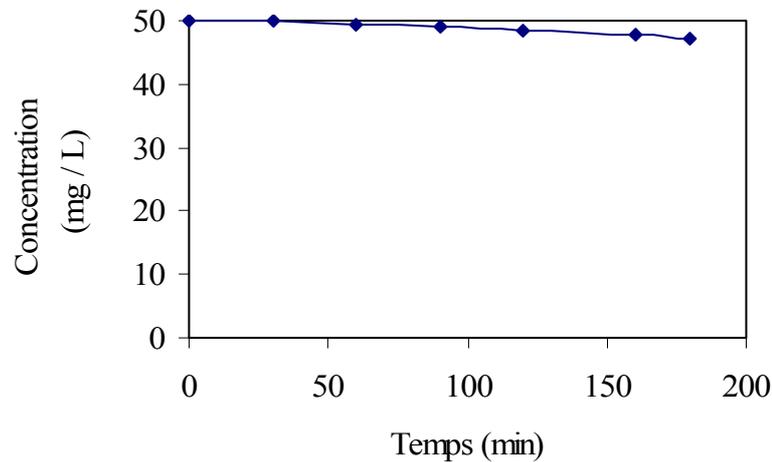


Figure 6.13: Dégradation du rose sulfacide par photolyse (en absence de catalyseur)

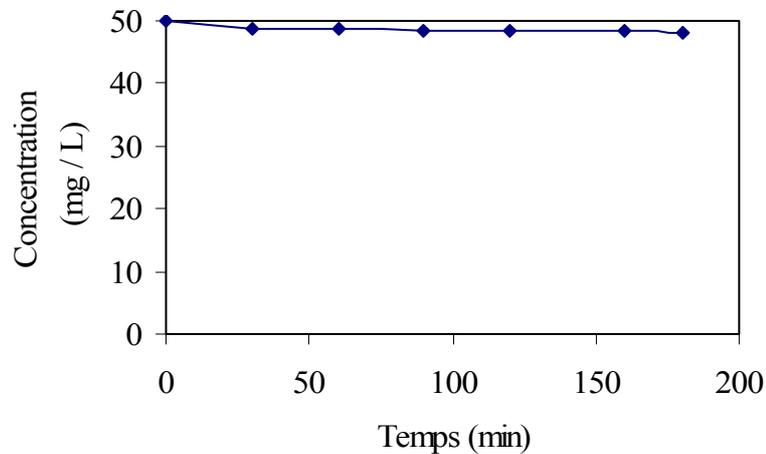


Figure 6.14: Dégradation du rouge solophenyle par photolyse (en absence de catalyseur)

6.2.3. Essais d'adsorption

Les figures 6.15 et 6.16 représentent l'adsorption des colorants sous conditions d'obscurité et présence de catalyseur, en fonction du temps.

D'après les résultats obtenus, on remarque que le taux d'adsorption n'est que de 8,50 % pour le rose sulfacide et de 7,79 % rouge solophenyle; L'adsorption est atteinte au bout de 1h pour les deux colorants.

De ce fait, on constate que le catalyseur seul ne peut conduire à une réduction de la concentration, d'où, la nécessité des rayonnements lumineux.

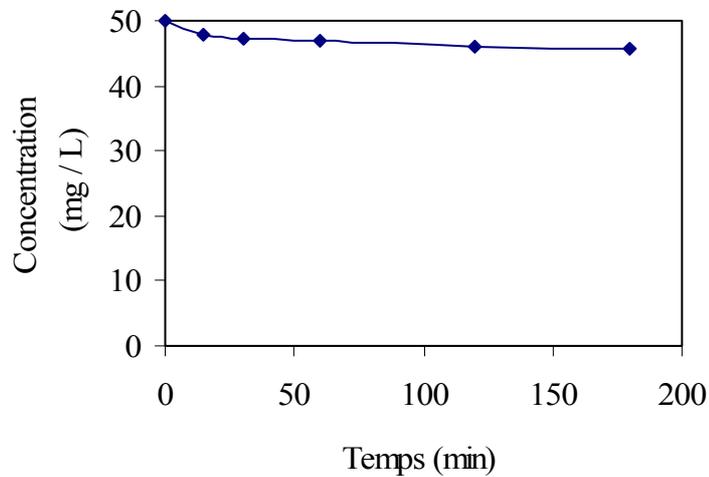


Figure 6.15: Adsorption du rose sulfacide en présence de catalyseur

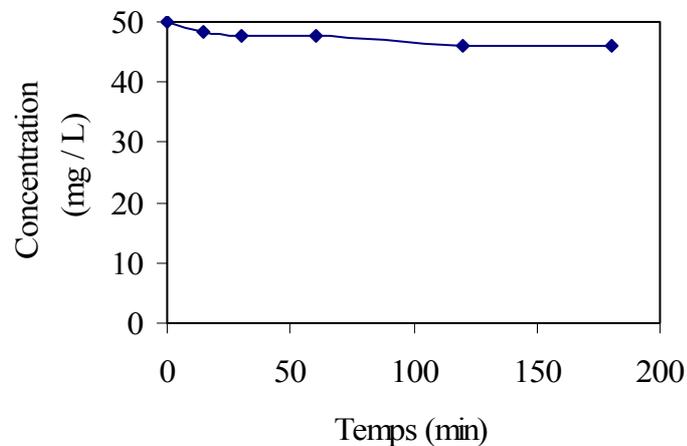


Figure 6.16: Adsorption du rouge solophenyle en présence de catalyseur

6.3. Dégradation des colorants en présence de la bentonite pontée par le titane

6.3.1. Effet du mode de calcination

Selon les résultats obtenus et indiqués sur les figures 6.17 et 6.18 [$(C / Co) = f(t)$ où C est la concentration de la solution colorée à temps t, Co est la concentration initiale et t est le temps d'irradiation], on remarque que les meilleurs rendements sont donnés par le catalyseur calciné aux micro-ondes: 92,47 % et de 98,39 % pour le rose sulfacide et rouge solophenyle respectivement, atteints au bout de 3 h.

Ce qui peut être expliqué, par le fait que dans le cas de la calcination dans le four, la source est à l'extérieur du corps à chauffer, la surface est chauffée en premier lieu puis elle pénètre à l'intérieur du corps du produit. Le phénomène est lent et tend vers un équilibre thermique ; il a fallu environ 100 min pour atteindre la température de calcination désirée (400 °C).

Donc, il faut tenir compte de la montée en température du four caractérisant le préchauffage.

Il est impératif de noter que la calcination au four est hétérogène quelque soit le milieu calciné, tandis qu'elle est homogène dans la micro-onde.

La calcination dans cette dernière est basée sur l'absorption directe de l'énergie par le produit, la température peut devenir plus forte au cœur du matériau que sur sa surface, ce qui accélère l'évaporation interne. La montée de la température est rapide et peut atteindre un rendement satisfaisant [72].

D'un autre côté, le Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes a une plus grande surface spécifique et le taux de formation de piliers **TiO₂** est le plus élevé.

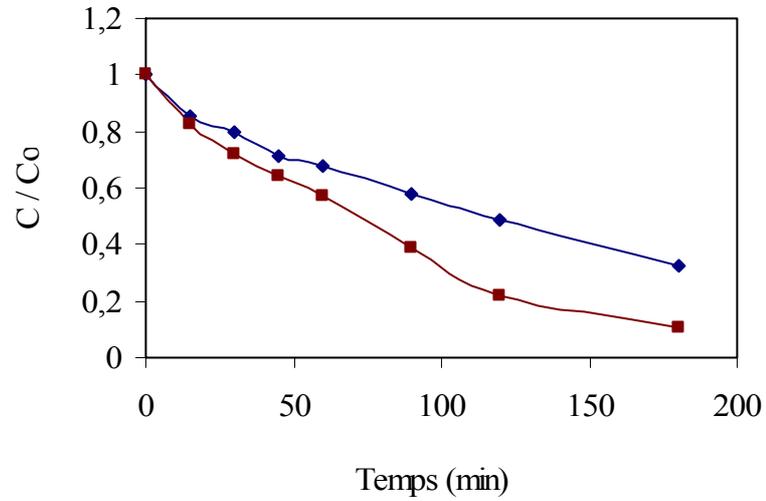


Figure 6.17: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ à pH = 6,5 (♦ Four, ■ Micro-ondes)

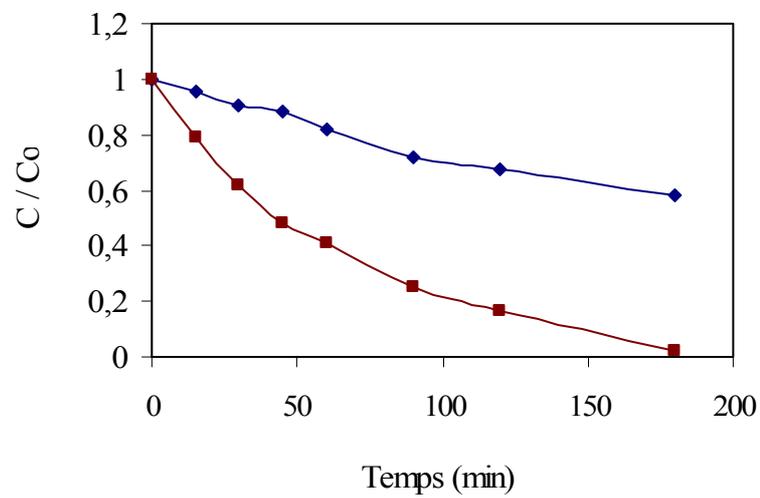


Figure 6.18: Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ à pH = 6,86 (♦ Four, ■ Micro-ondes)

6.3.2. Effet de la concentration en catalyseur

Puisque la concentration de Mont-TiO₂ en tant que catalyseur est un important paramètre pour l'augmentation de la vitesse de dégradation ; l'effet de la concentration du Mont-TiO₂ calciné au four et aux micro-ondes dans la photodégradation des deux colorants est présenté par les figures (6.19-6.22):

On remarque que la concentration de 2,5 g.L⁻¹ en catalyseur a donnée les meilleurs résultats pour les deux colorants d'un côté, et d'un autre, Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes a donné les taux de dégradation les plus élevés, 92,47 % et 98,39 % du rose sulfacide et rouge solophenyle respectivement au bout de 3 h d'irradiation.

En comparant les deux catalyseurs, on constate que la concentration de 2,5 g.L⁻¹ en Mont-TiO₂ calciné au four a donnée presque les mêmes rendements qu'une concentration de 1 g. L⁻¹ en Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes pour chaque colorant.

En effet une concentration faible ne produit pas suffisamment d'entité oxydante (OH[•]) responsable de la photodégradation, tandis qu'une augmentation de la quantité de catalyseur va engendrer une augmentation du nombre de sites actifs sur la surface du catalyseur [73], qui conduira à un nombre plus important de radicaux hydroxyles favorisant une meilleure dégradation photocatalytique des colorants.

Ce raisonnement est admis par Chakrabarti et Dutta [74], qui ont utilisé ZnO comme photocatalyseur dans la dégradation photocatalytique de deux colorants issus des eaux usées de l'industrie textile.

Ils ont montré et certifié, que l'augmentation de la masse du catalyseur à une certaine limite, apporte de meilleurs résultats en taux de dégradation.

Au bout de 2 heures de réaction et avec 400 ml de la solution, le colorant Eosin s'est dégradé de 47 à 74 % pour des masses de catalyseur allant de 0,2 à 1g. Tandis que le colorant Methyl Blue, son taux de dégradation est de 58 à 76 % pour un intervalle de masse [0,4 – 2,4 g].

Selon une autre référence, Konstantinou et Albanis [54] ont donné un exemple de dégradation photocatalytique du colorant Reactive black 5, qui nécessite une concentration supérieure à 3500 mg / L en TiO₂, pour augmenter le taux de dégradation et réduire le temps de réaction.

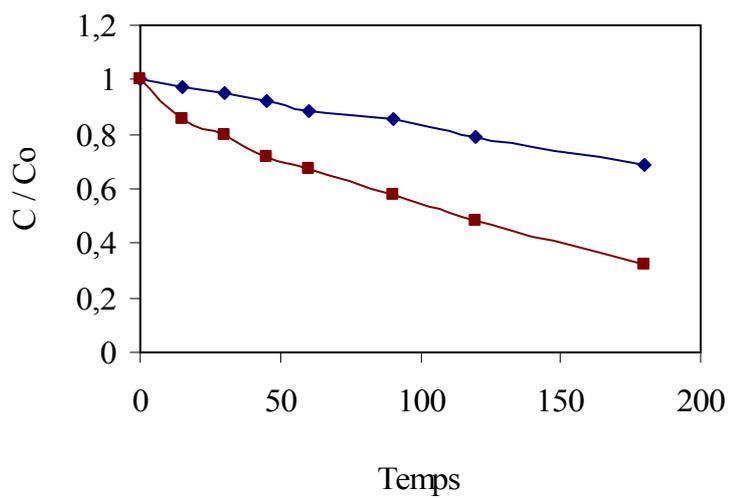


Figure 6.19: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par Mont-TiO₂ calciné au four à pH = 6,5 (♦ 1 g.L⁻¹, ■ 2,5 g.L⁻¹)

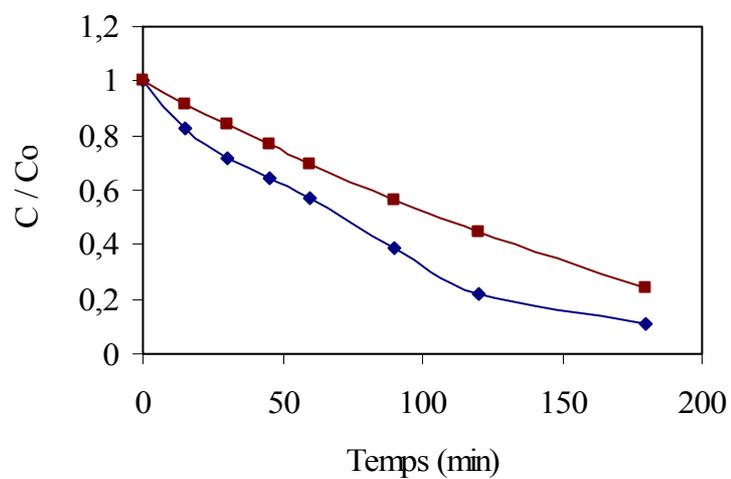


Figure 6.20: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes à pH = 6,5 (♦ 2,5 g.L⁻¹, ■ 1 g.L⁻¹)

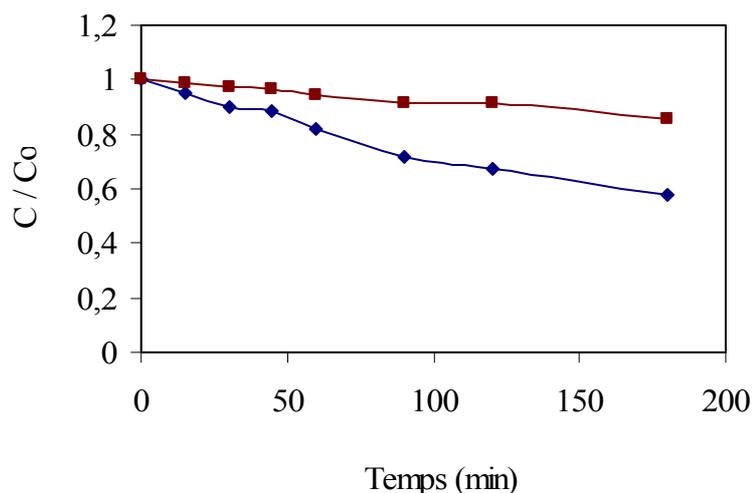


Figure 6.21: Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par Mont-TiO₂ calciné au four à pH = 6,86 (♦ 2,5 g.L⁻¹, ■ 1 g.L⁻¹)

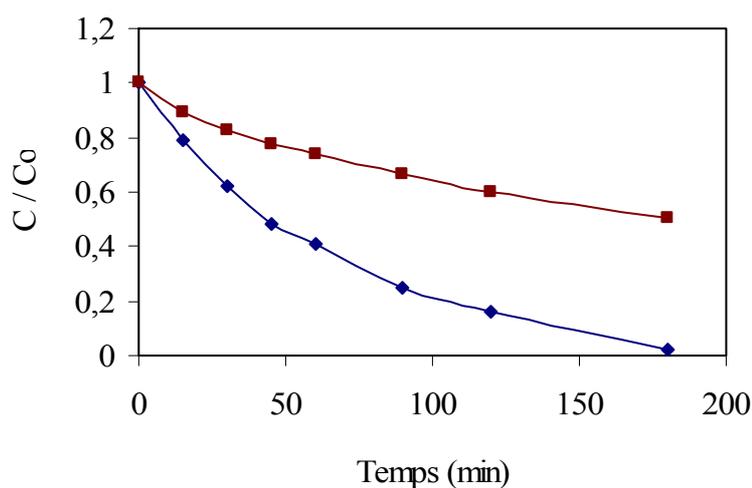


Figure 6.22: Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes à pH = 6,86 (♦ 2,5 g.L⁻¹, ■ 1 g.L⁻¹)

6.3.3. Effet du pH de la solution

Le pH joue un rôle important aussi bien dans l'adsorption que dans la photodégradation des colorants. Dans ce dernier cas, il intervient dans la génération des radicaux hydroxyles (OH[•]) entité chimique très oxydante. La photodégradation des colorants à trois pH différents révèle l'effet de ce paramètre sur la cinétique de la photodégradation.

Les courbes représentant la variation de la concentration en fonction du temps d'irradiation à différents pH sont illustrées par les figures (6.23 - 6.28).

Bahneman et coll [75] ont confirmé que les propriétés acido-basiques des surfaces d'oxyde métallique, peuvent avoir une importance considérable sur leur activité photocatalytique.

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

Les radicaux hydroxyles peuvent être formés par la réaction entre les ions hydroxydes et les trous positifs. Ces derniers sont considérés comme étant des espèces oxydantes majeures à un faible pH; tandis que les radicaux hydroxyles sont considérés comme espèces prédominantes à pH de la solution ou à des niveaux de pH élevés, selon Konstantinou et Albanis [54].

Dans notre cas, un meilleur rendement de la photodégradation est obtenu en milieu acide (pH = 3), que ce soit avec Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes ou Mont-TiO₂ calciné au four, d'une part ; avec une concentration en catalyseur évaluée à 1 g.L⁻¹ ou 2,5 g.L⁻¹, d'autre part. Les résultats sont présentés dans le tableau suivant, pour un temps d'irradiation de 3 h.

Tableau 6.6: Rendements de la dégradation photocatalytique des deux colorants à pH = 3 et 3 h d'irradiation

	Rendement (%)			
	Colorant rose sulfacide		Colorant rouge solophényle	
	1 g.L ⁻¹	2,5 g.L ⁻¹	1 g.L ⁻¹	2,5 g.L ⁻¹
Mont-TiO ₂ calciné au four	 	75,48	 	99,85
Mont-TiO ₂ calciné aux micro-ondes	73,01	82,23	99,85	99,90

Cela s'explique par le fait qu'en milieu acide la surface du catalyseur devient chargée positivement, ce qui favorise l'adsorption des colorants anioniques ayant des groupements sulfonates. En revanche, un milieu basique défavorise l'adsorption des colorant par la répulsion électrostatique créé entre la surface du catalyseur et les colorants, qui empêche la formation de OH^\bullet qui conduit à une diminution de la photooxydation. Cette interprétation nous permet de suggérer que la photodégradation est favorisée en milieu acide par la formation des radicaux hydroxyles suivant le mécanisme présenté ci-dessous:



Konstantinou et Albanis [54] argumentent l'effet du pH sur le taux de dégradation photocatalytique, en donnant un exemple de quelques colorants azoïques, avec TiO_2 comme photocatalyseur:

- A $\text{pH} < 6$, une importante adsorption de colorant sur les particules du TiO_2 est observée, comme résultats de l'attraction électrostatique des charges positives du TiO_2 avec le colorant.

- A $\text{pH} > 6,8$, les molécules du colorant sont chargées négativement en milieu alcalin, leur adsorption est affectée par l'augmentation de la densité des groupes TiO^- sur la surface du semi-conducteur.

Dans le cas des colorants anioniques (surtout les colorants ayant des groupements sulfonates), l'activité photocatalytique atteint le maximum en milieu acide, suivi par une diminution dans l'intervalle de pH 7-11.

Une adsorption élevée des deux colorants dans le photocatalyseur conduit à une diminution rapide de la concentration de solution et la décoloration est aussi rapide, en milieu acide, d'après l'explication de Aguedacha et col [14].

Puisque les colorants sont anioniques, c'est concevable, qu'à des valeurs de pH élevées, il se produit une répulsion électrostatique entre Mont- TiO_2 et le colorant, qui mène à la diminution dans la quantité de colorant adsorbé sur le catalyseur.

En milieu basique la génération et la disparition des entités OH^\bullet sont tellement rapides qu'elle n'arrive pas à interagir avec les colorants.

Cela est certifié par Bouzaida et coll. [17], avec l'utilisation du colorant anionique Acid Blue25.

D'un autre côté, les radicaux hydroxyles sont formés par réaction entre les ions hydroxydes et les trous positifs.

Ces derniers sont considérés comme étant les espèces oxydantes majoritaires à faible pH. Tandis que, les radicaux hydroxyles sont considérés comme espèces prédominantes à pH neutre.

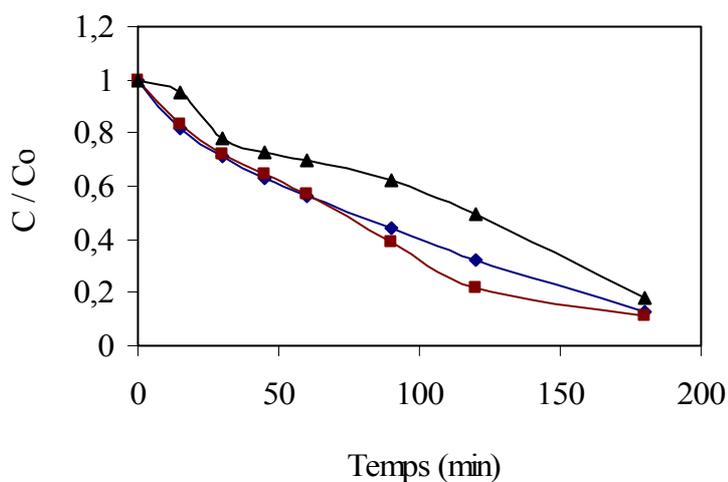


Figure 6.23: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (♦ pH = 10, ■ pH = 6,5, ▲ pH = 3)

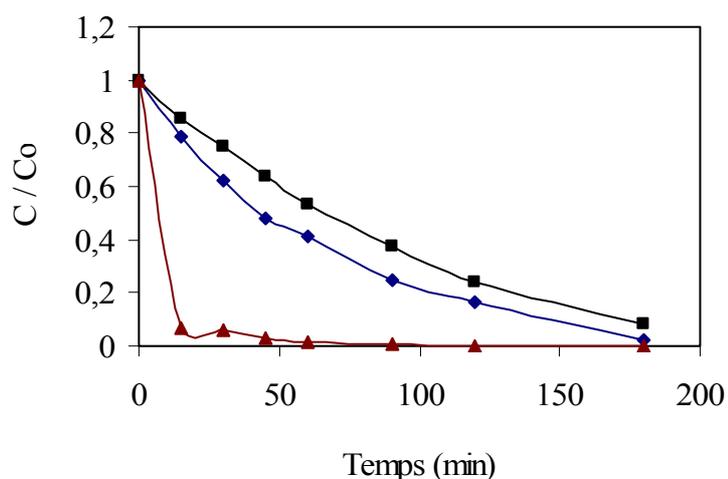


Figure 6.24: Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (■ pH = 10, ♦ pH = 6,5, ▲ pH = 3)

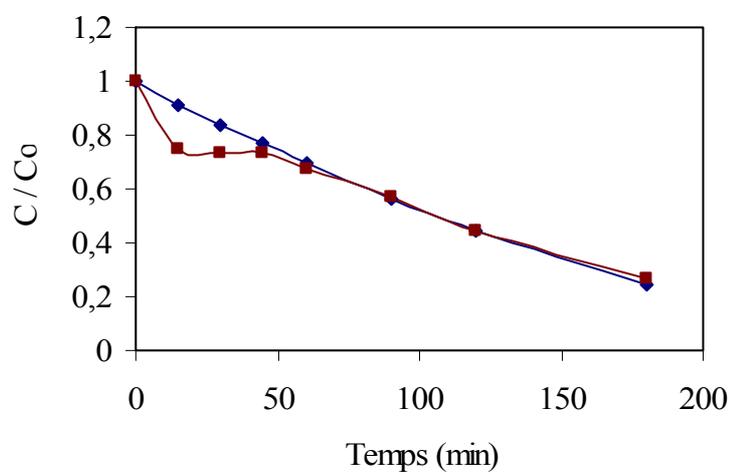


Figure 6.25: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par 1 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (■ pH = 3, ◆ pH = 6,5)

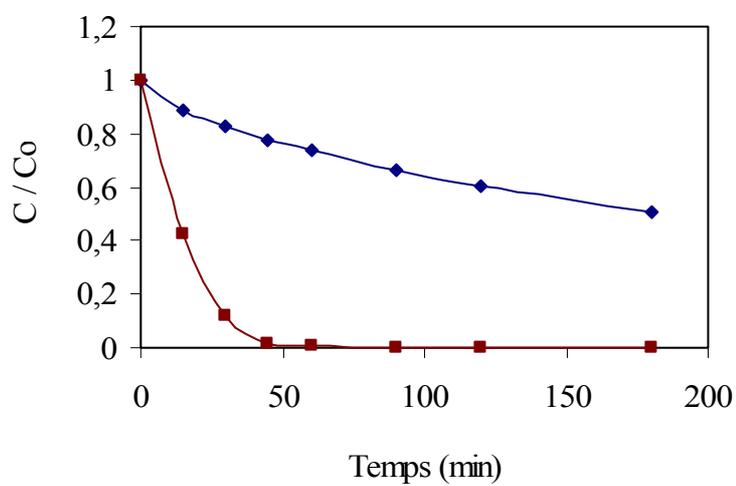


Figure 6.26: Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par 1 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 6,86, ■ pH = 3)

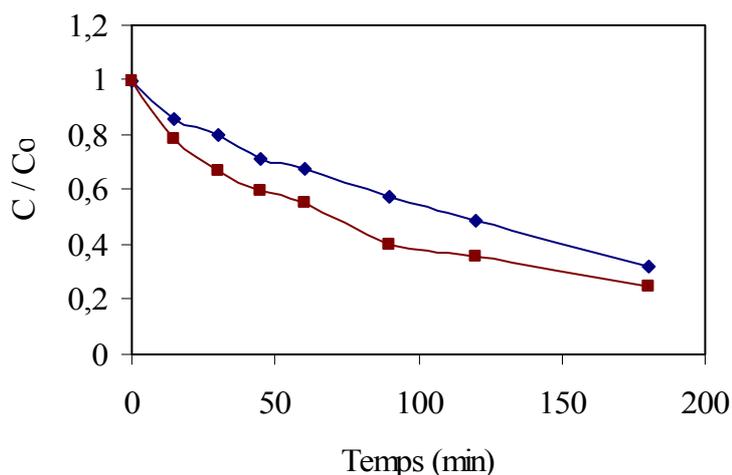


Figure 6.27: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné au four (♦ pH = 6,5, ■ pH = 3)

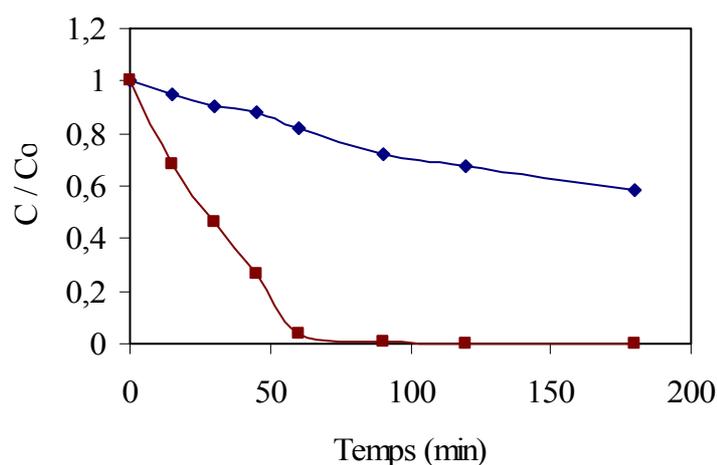


Figure 6.28: Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par $2,5 \text{ g.L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné au four (♦ pH = 6,86, ■ pH = 3)

6.4. Dégradation des colorants en présence de dioxyde de titane pur

L'utilisation de dioxyde de titane pur comme photocatalyseur pour la dégradation du rose sulfacide et rouge solophenyle, a permis d'obtenir des rendements d'oxydation de 99,94 % et de 97,57 % à des pH 6,5 et 3 respectivement au bout de 2 h d'irradiation pour le premier colorant.

Pour le deuxième colorant, les rendements sont de l'ordre de 96,94 % à pH = 3 et 99,88 % à pH = 6,86 au bout de 1h d'irradiation.

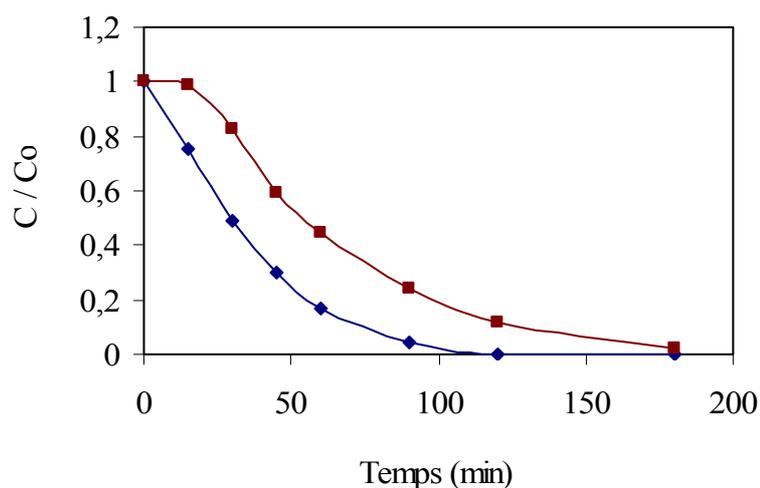


Figure 6.29: Dégradation photocatalytique du rose sulfacide par TiO₂ pur
(♦ pH = 6,5, ■ pH = 3)

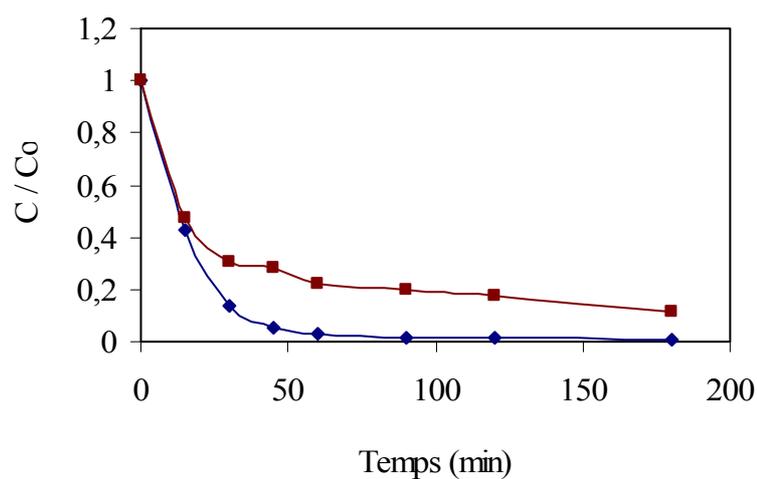
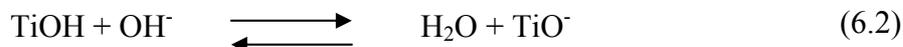


Figure 6.30 : Dégradation photocatalytique du rouge solophenyle par TiO₂
pur (♦ pH = 6,86, ■ pH = 3)

Vu l'efficacité du TiO₂ pur et l'effet positif du pH acide sur la dégradation photocatalytique, une concentration de 0,4 g.L⁻¹ catalyseur pur à pH 3 été suffisante pour dégrader les colorants au bout d'une quarantaine de minutes, de même pour le pH de la solution, seulement avec 1 g.L⁻¹ en catalyseur.

Le point de charge zéro (pH_{pzc}) de TiO_2 est proche de 6,8; au lequel les pH qui sont supérieurs à 6,8; la surface devient chargée négativement, selon l'équilibre électrochimique :



Et à $\text{pH} < \text{PH}_{\text{pzc}}$, la surface du titane est chargé positivement, selon la réaction [16]:



Nous signalons ici, qu'à pH 3 la vitesse de dégradation été plus rapide que celle à pH de la solution, d'où la diminution brusque dans la concentration du colorant à un temps très courts.

Puisque nous somme dans le cas du $\text{pH} < \text{PH}_{\text{pzc}}$ et en allant vers le pH le plus acide, les résultats sont très satisfaisants avec une quantité faible de catalyseur.

L'étude comparative entre l'activité photocatalytique du TiO_2 avec les catalyseurs préparés à base de bentonite, nous indique que ces derniers présentent une bonne activité photocatalytique pour la dégradation des colorants rose sulfacide et rouge solophenyle.

6.5. Spectrophotométrie infrarouge

Les spectres IR obtenus sont présentés dans les figures (6.31 – 6.36).

► Cas du colorant rouge solophenyle 3BL :

- Mont- TiO_2 calciné aux micro-ondes de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, avec $\text{pH} = 3$:

Le spectre IR relatif au colorant rouge solophenyle poudre est représenté par la figure 6.31.

Les bandes aux $1481,2 \text{ cm}^{-1}$ et $1616,2 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à la liaison $\text{C}=\text{C}$, bandes de vibrations du squelette aromatique.

Les pics localisés aux $3413,8 \text{ cm}^{-1}$, 3475 cm^{-1} et 3548 cm^{-1} sont dus à la bande de vibration de la liaison O-H liée.

Nous retrouvons aussi les bandes $1122,5 \text{ cm}^{-1}$ et $(1400 - 1600) \text{ cm}^{-1}$ relatives aux couplage benzène-groupement ($-\text{SO}_3$) et le noyau benzénique.

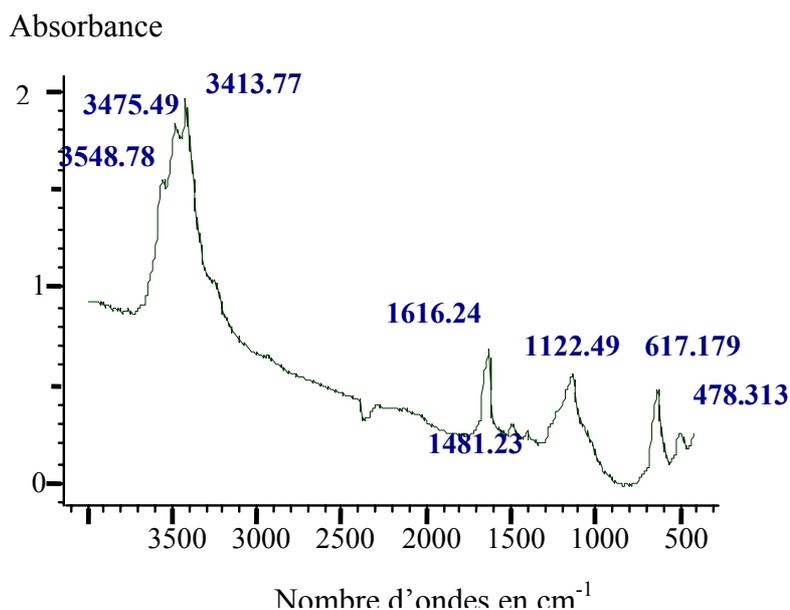


Figure 6.31: Spectre IR du colorant rouge solophenyle 3BL

Le spectre IR du catalyseur calciné aux micro-ondes après adsorption des molécules du colorant (Figure 6.32 (c)) est modifié, il y a apparition de pics caractéristiques du colorant ; localisés aux $617,2 \text{ cm}^{-1}$, $3413,8 \text{ cm}^{-1}$ et $3544,9 \text{ cm}^{-1}$.

Dans le catalyseur après 3 h d'irradiation, on remarque que le spectre IR (Figure 6.32 (b)) est pratiquement identique à celui du catalyseur avant réaction. Ce qui confirme, que les molécules du colorant au niveau du catalyseur, ont été dégradées.

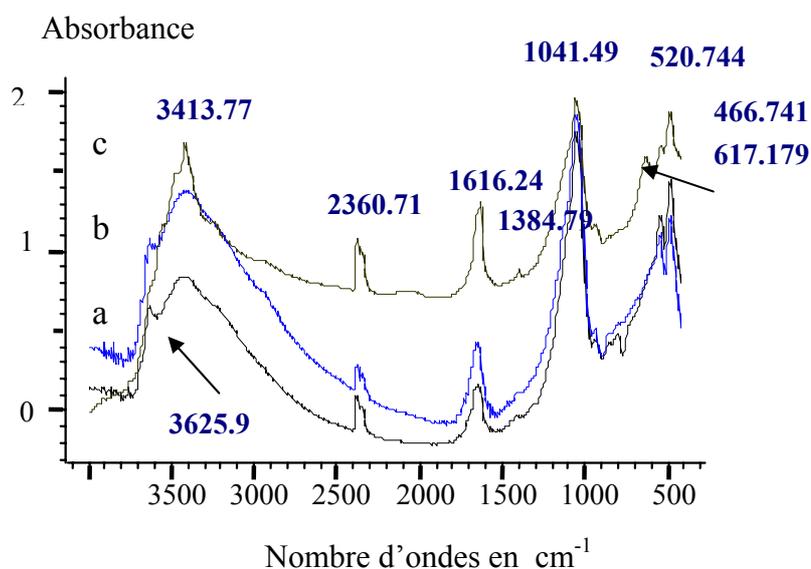


Figure 6.32 : Spectre IR de $2,5 \text{ g. L}^{-1}$ de Mont- TiO_2 calciné aux micro-ondes

a) pur, b) après 3h de réaction, c) après adsorption;
avec le rouge solophenyle 3BL et à $\text{pH} = 3$

- TiO_2 pur (Degussa P25) de 1 g.L^{-1} , avec $\text{pH} = 6,86$:

Le spectre IR du catalyseur TiO_2 Degussa après adsorption (Figure 6.33 (b)), comprend de nouveaux pics, caractéristiques du colorant rouge solophenyle localisés aux $1122,5 \text{ cm}^{-1}$ et $1616,2 \text{ cm}^{-1}$ ayant subi un déplacement vers $1039,8 \text{ cm}^{-1}$ et $1637,5 \text{ cm}^{-1}$.

Après une durée de 3 h d'irradiation, le catalyseur TiO_2 Degussa reprend son état initial à un degré près, ce qui est démontré par le spectre IR de la figure 6.33 (c).

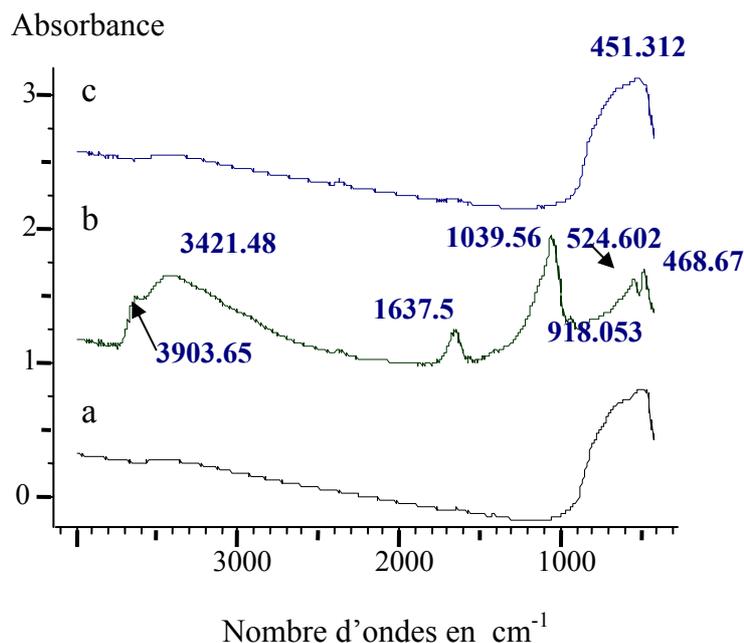


Figure 6.33 : Spectre IR de 1 g. L^{-1} de TiO_2 Degussa a) pur, b) après adsorption, c) après 3h de réaction ; avec le rouge solophenyle 3BL et à $\text{pH} = 6,86$

- Cas du colorant rose sulfacide :

- Mont- TiO_2 calciné aux micro-ondes de $2,5 \text{ g.L}^{-1}$, avec $\text{pH} = 3$:

Le spectre IR relatif au colorant rose sulfacide poudre est représenté par la figure 6.34.

La bande la plus intense à $1199,6 \text{ cm}^{-1}$ est attribuée à la bande de déformation C-H et la bande large C-C du cycle aromatique.

Les pics localisés aux $1500,5 \text{ cm}^{-1}$ et $(1446,5 - 1620,1) \text{ cm}^{-1}$ sont caractéristiques des bandes de vibration des liaisons C-O, C=C et du cycle aromatique respectivement.

Les bandes aux $(1126,4 \text{ et } 1056,9) \text{ cm}^{-1}$ et $1620,1 \text{ cm}^{-1}$ sont assignées au couplage entre (benzène -groupement $(-\text{SO}_3)$) et (benzène=N).

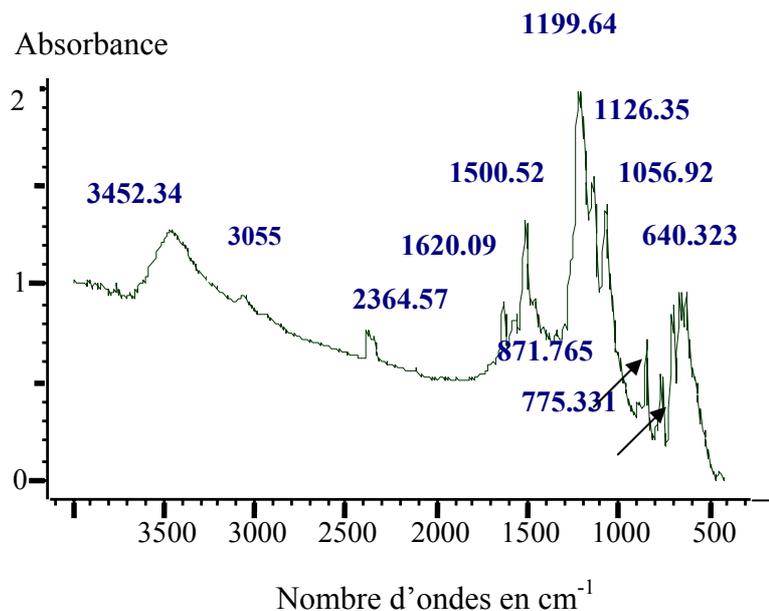


Figure 6.34: Spectre IR du colorant rose sulfacide

Le spectre IR du catalyseur après adsorption est représenté par la figure 6.35 (c). On observe l'apparition de quelques nouvelles bandes aux 617 cm^{-1} , $1515,9\text{ cm}^{-1}$ et $1620,1\text{ cm}^{-1}$ caractéristiques du colorant rose sulfacide.

L'allure du spectre du catalyseur après 3 h de réaction (Figure 6.35 (b)) est semblable à celui du catalyseur avant réaction, avec un léger déplacement de quelques bandes.

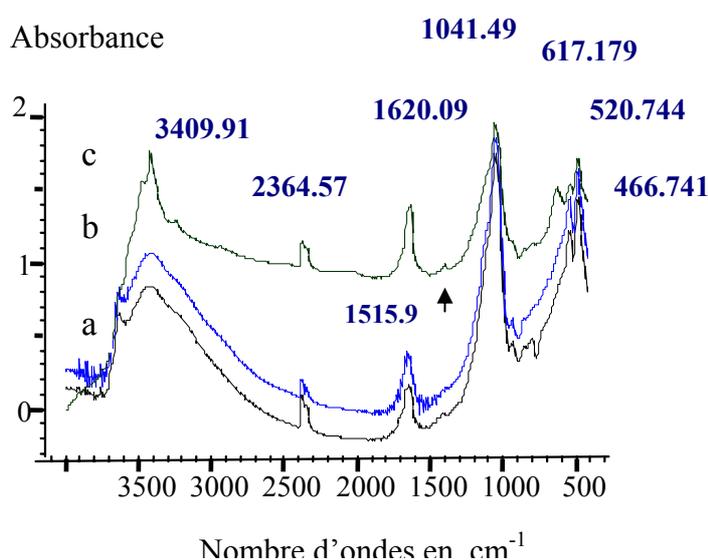


Figure 6.35 : Spectre IR de $2,5\text{ g. L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes
 a) pur, b) après 3h de réaction, c) après adsorption ;
 avec le rose sulfacide et à pH = 3

- TiO₂ pur (Degussa P25) de 1 g.L⁻¹, avec pH = 6,5 :

La figure 6.36 (c) représente le spectre IR du catalyseur TiO₂ Degussa après adsorption du colorant rose sulfacide.

On remarque l'apparition de deux pics : un pic est localisé à 1620,1 cm⁻¹, l'autre localisé à 2364,5 cm⁻¹ caractéristique de la bande de déformation de -CH₂ et -CH₃.

A la fin de la réaction de dégradation photocatalytique, le catalyseur retourne à son état initial selon le spectre IR présenté par la figure 6.36 (b) ; ce qui confirme que le colorant a été éliminé du catalyseur (dégradé).

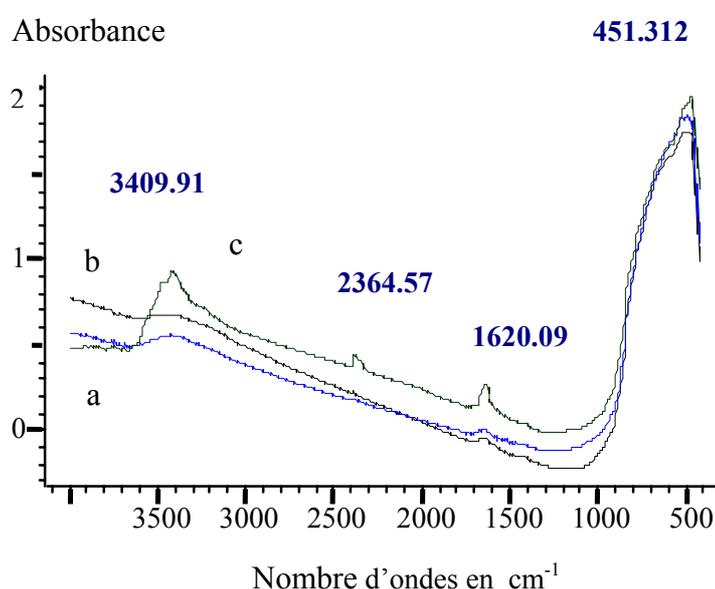


Figure 6.36 : Spectre IR de 1 g. L⁻¹ de TiO₂ Degussa a) pur, b) après 3h de réaction , c) après adsorption; avec le rose sulfacide et à pH = 6,5

6.6. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Les tracés de $\ln \frac{C_0}{C}$ en fonction du temps présentés par les figures ci dessous, sont

linéaires avec un degré près.

Il résulte d'après les formes linéaires des graphes et les valeurs du coefficient de corrélation, que la dégradation des colorants obéit à pH de la solution et pH basique mieux au modèle de L-H et l'ordre apparent de la réaction est égal à 1.

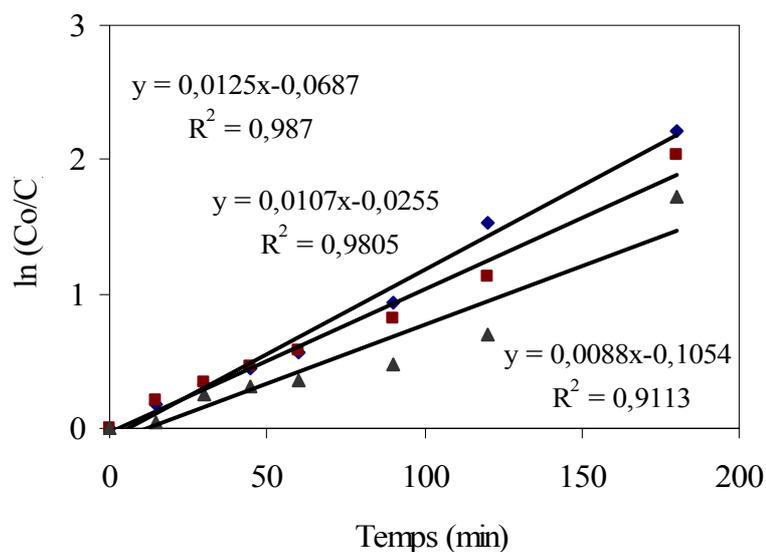


Figure 6.37: Cinétique de dégradation photocatalytique du rose sulfacide à différents pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 10, ■ pH = 6,5, ▲ pH = 3)

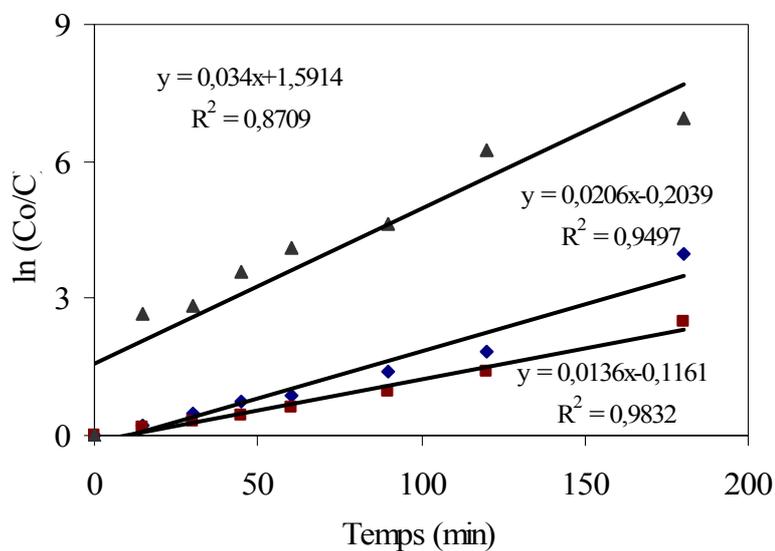


Figure 6.38: Cinétique de dégradation photocatalytique du rouge solophenyle à différents pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (◆ pH = 10, ■ pH = 6,5, ▲ pH = 3)

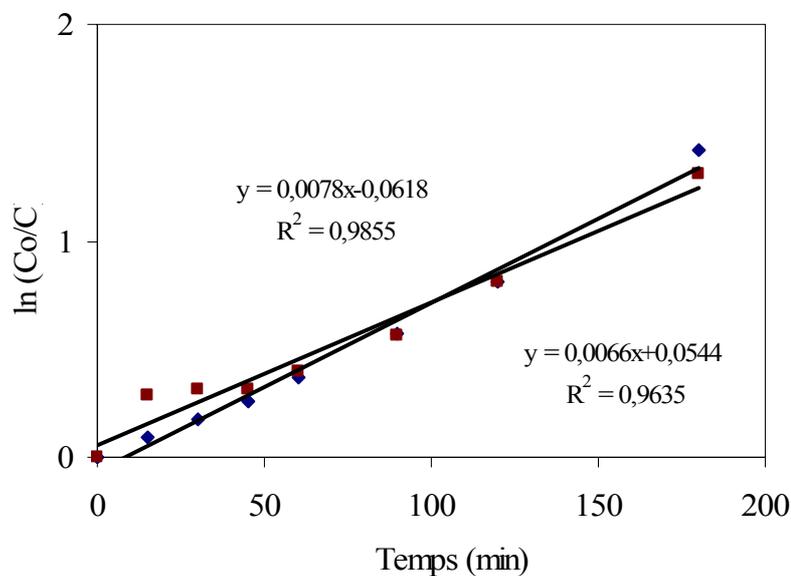


Figure 6.39: Cinétique de dégradation photocatalytique du rose sulfacide à différents pH et 1 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (♦ pH = 6,5, ■ pH = 3)

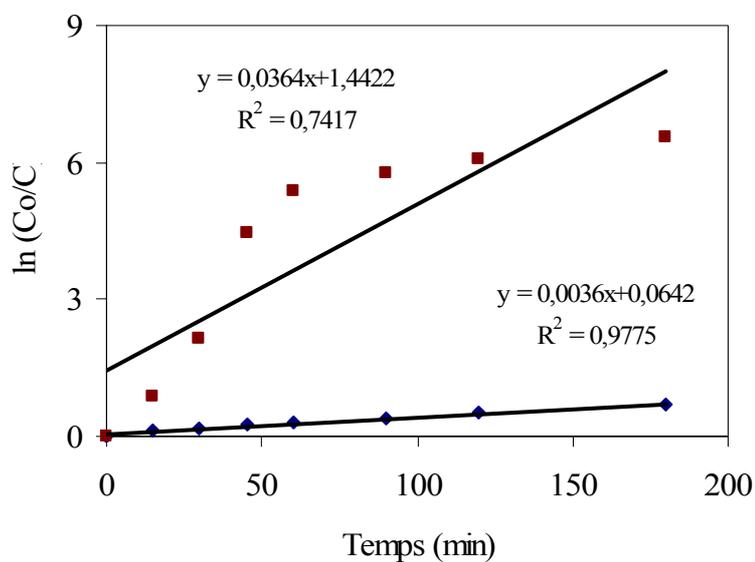


Figure 6.40: Cinétique de dégradation photocatalytique du rouge solophenyle à différents pH et 1 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes (♦ pH = 6,86, ■ pH = 3)

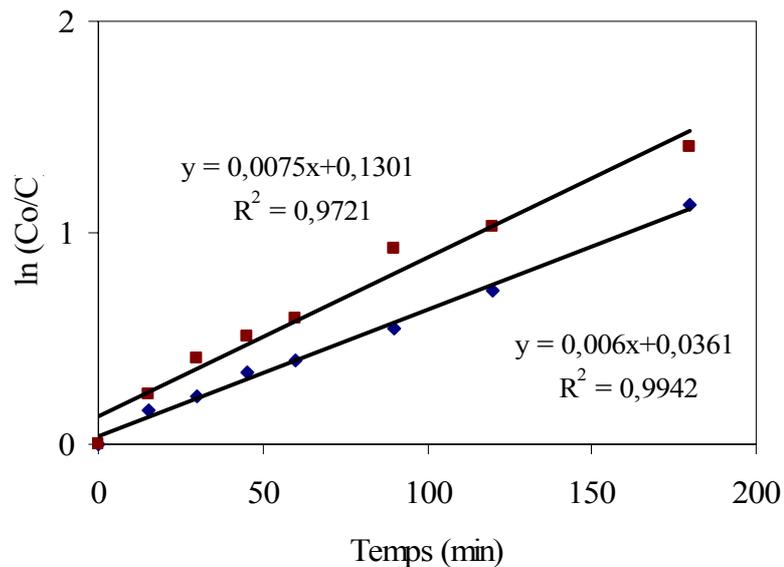


Figure 6.41: Cinétique de dégradation photocatalytique du rose sulfacide à différents pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné au four (♦ pH = 6,5, ■ pH = 3)

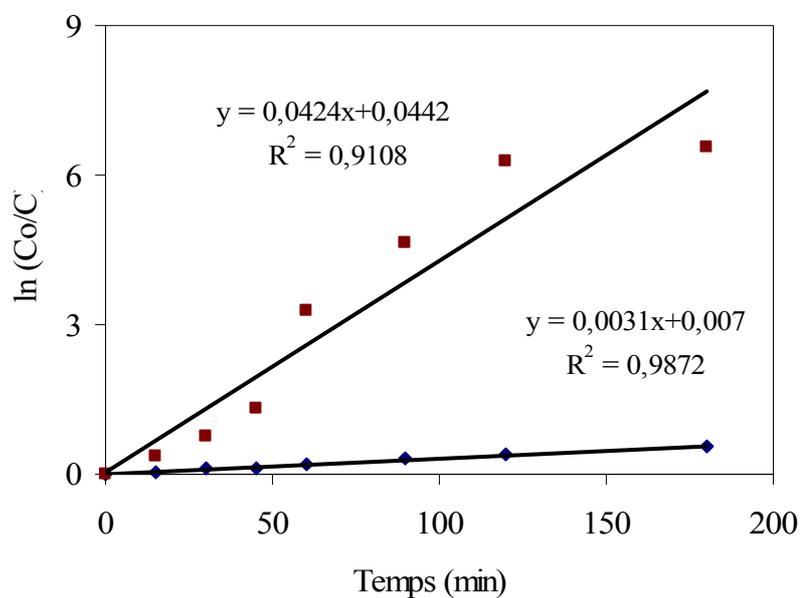


Figure 6.42: Cinétique de dégradation photocatalytique du rouge solophenyle à différents pH et 2,5 g.L⁻¹ de Mont-TiO₂ calciné au four (♦ pH = 6,86, ■ pH = 3)

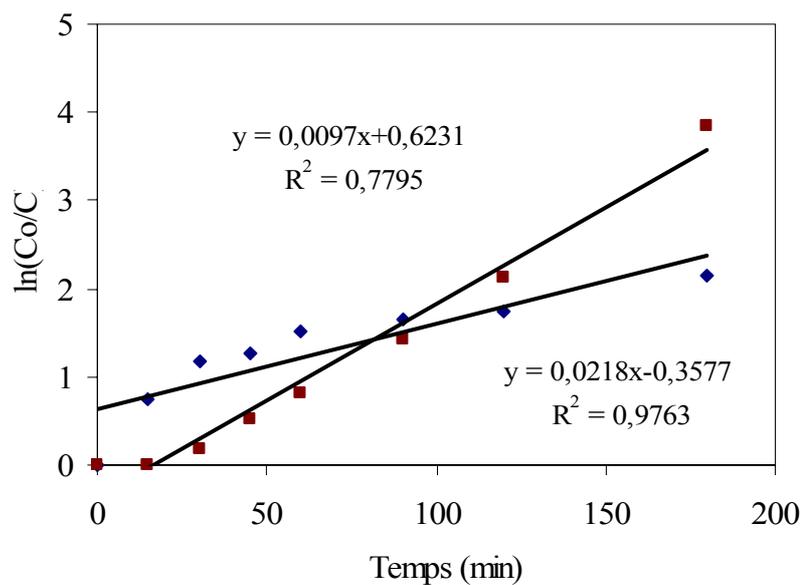


Figure 6.43: Cinétique de dégradation photocatalytique du ■ rose sulfacide et ◆ rouge solophenyle à pH = 3 et 0,4 g.L⁻¹ de TiO₂ pur

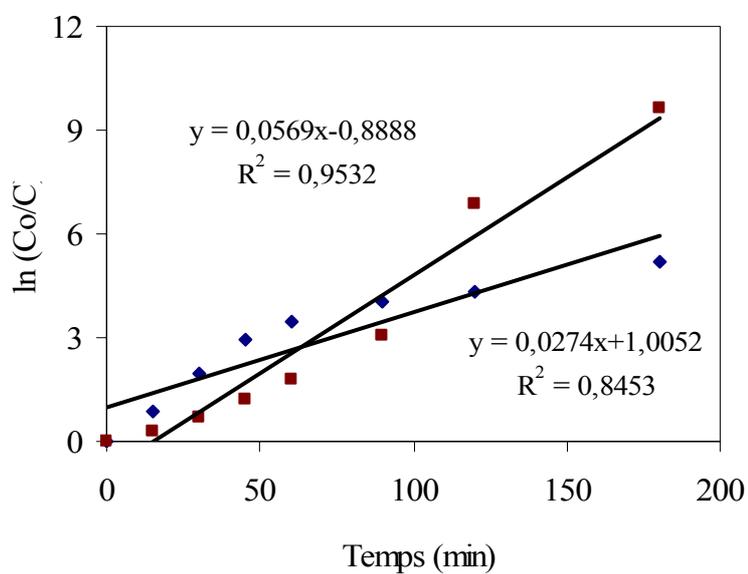


Figure 6.44: Cinétique de dégradation photocatalytique du ■ rose sulfacide et ◆ rouge solophenyle à pH de la solution et 1 g.L⁻¹ de TiO₂ pur

Les valeurs de k_{rapp} résultantes de la cinétique sont regroupées dans le tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Valeurs de k_{rapp} des essais de la cinétique du modèle L-H

		k_{rapp} (min^{-1})					
		Rose sulfacide			Rouge solophenyle 3BL		
		pH=3	pH=6,5	PH=10	pH=3	pH=6,86	PH=10
Catalyseur calciné au four 2,5 g / L		0,0075	0,0060		0,0424	0,0031	
Catalyseur calciné aux micro-ondes	2,5 g / L	0,0088	0,0107	0,0125	0,034	0,0206	0,0136
	1 g / L	0,0066	0,0078		0,0364	0,0036	
TiO ₂ Degussa	1 g / L		0,0569			0,0274	
	0,4 g / L	0,0218			0,0076		

CONCLUSION

L'objectif principal de cette étude, vise principalement la dégradation photocatalytique de colorants textiles par l'utilisation de catalyseurs fabriqués à partir de la bentonite Algérienne (Roussel de Maghnia).

La caractérisation de nos produits (bentonite brute, Mont-Na et Mont-TiO₂ calciné au four et aux micro-ondes) par les analyses DRX, BET et microscope électronique a balayage ; a pu confirmer l'efficacité du traitement de la bentonite et le procédé d'intercalation par l'ion métallique, le titane.

Les catalyseurs calcinés au four et calcinés aux micro-ondes ont donné respectivement des distances basales d_{001} de l'ordre 18,41 Å et 19,378 Å; 229,73 m² / g et 328,36 m² / g, présentant des surfaces spécifiques très élevées par rapport à l'argile naturelle (48,06 m² / g), tandis que l'ion titane intercalé est de 21,13 % et 35,24 %.

Les tests d'adsorption et de photolyse ont donné des résultats faibles, ce qui nécessite le recour à un catalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements lumineux, afin d'activer la vitesse de dégradation.

La dégradation des deux colorants, rose sulfacide et rouge solophenyle 3BL par l'argile pontée par le titane calciné au four et aux micro-ondes a donné de bons résultats et a démontré la faisabilité du matériau ponté.

Les paramètres influençant le processus de dégradation: mode de calcination, concentration du catalyseur et le pH de la solution colorée ont été étudiés, d'où, les meilleurs résultats obtenus au cours de ce travail sont ceux du Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes, à pH = 3 et une concentration de catalyseur égale à 2,5 g. L⁻¹.

De même pour une concentration de 1 g. L^{-1} de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes à pH 3, une concentration de $2,5 \text{ g. L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné au four à pH 3 et même à une concentration de $2,5 \text{ g. L}^{-1}$ de Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes à pH de la solution coloré, ont donnés de bons résultats.

Les tests comparatifs avec le dioxyde de titane pur, révèlent la bonne activité photocatalytique des catalyseurs préparés à base de titane.

L'analyse par spectrophotométrie infrarouge (IR) des catalyseurs : Mont-TiO₂ calciné aux micro-ondes, de concentration égale à $2,5 \text{ g. L}^{-1}$, pH = 3 et TiO₂ Degussa de concentration 1 g. L^{-1} , pH de la solution ; avant réaction, après adsorption, puis à la fin de la réaction, en contact des deux solutions colorées ; nous a amené à conclure que nous avons observé des différences très faibles entre les spectres IR catalyseurs en poudre et ceux après la réaction ; qui signifie que ces derniers ont repris leur état initial à un degré très prêt.

L'analyse des résultats expérimentaux des tests photocatalytiques des deux colorants, par l'application du modèle cinétique Langmuir-Hinshelwood (L-H) ; confirme en sa partialité que la dégradation photocatalytique (à pH de la solution et en milieu basique) obéit à cette cinétique.

L'étude faite et qui a duré plusieurs mois, nous a permis d'affirmer l'efficacité de la technique photocatalytique pour le traitement des colorants, elle élimine les polluants à faible concentration. Néanmoins, il reste à étudier d'autres conditions opératoires telles que l'effet de: l'intensité de source lumineuse, les ions en solution, la concentration initiale en polluant, de la température, ..., car ce procédé et son développement dans le traitement des eaux a un avenir prometteur, vu l'accroissement des industries, la diversité et la complexité de ces rejets.

APPENDICE A
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: Absorbance
A°	: anestrum
AOPs	: Procédés d'oxydation avancée
B.E.T	: Brunauer, Emmet et Teller
CRNB	: Centre de recherche nucléaire de Birine
C.E.A	: Capacité d'échange anionique
C.E.C	: Capacité d'échange cationique
C.E.I	: Capacité d'échange ionique
C _i	: Concentration des intermédiaires à temps t
C	: Concentration du réactif
C ₀	: Concentration initiale
C.I	: Colorant industriel
DBO ₅	: Demande biochimique en oxygène
DCO	: Demande chimique en oxygène
ESEM	: Electronic scanning environmental microscopy
ENOF	: Entreprise nationale des Produits Miniers non Ferreux et des substances Utiles
E _a	: L'énergie d'activation apparente
E _t	: L'énergie d'activation vraie
I ₀	: intensité du faisceau incident
I	: intensité du faisceau transmis
I _a	: le nombre de moles de photons absorbés par unité de temps
IR	: Infrarouge
K	: Constante d'adsorption du réactif

KV	: Kilo volt
L	: épaisseur de la cellule
L.C.P.I.M	: Laboratoire de Contrôle Post-Irradiation des Matériaux Nucléaires
L-H	: Langmuir – Hinshelwood
MES	: Matières en suspension
MOX	: Matières oxydables
Mont-TiO ₂	: Montmorillonite pontée par le titane
Mont-Na	: Montmorillonite sodique
OC	: Octaédrique
OMS	: Organisation mondiale de la santé
pH _{PZC}	: Point de Zéro Charge
pO ₂	: pression en oxygène
S _{eau}	: Solubilité dans l'eau
Step	: Station d'épuration
TE	: Tétraédrique
UV	: Ultra violet
d ₀₀₁	: Distance basale
eV	: électron volt
i	: le nombre d'intermédiaires formés au cours de la dégradation
k_r	: Constante de vitesse de la réaction
nm	: nanomètre
r	: Vitesse d'oxydation des réactants
t	: Temps d'irradiation
Φ	: Le rendement quantique
ε	: Coefficient d'extinction molaire
λ_{\max}	: Longueur d'onde maximale

APPENDICE B

DIFFRACTION DES RAYONS X

Les phénomènes de DRX révèlent aux chimistes, aux physiciens et aux minéralogistes une donnée essentielle pour la compréhension de la matière et de sa structure à l'échelle atomique.

Cette technique est utilisée pour la détermination de la qualité des différents produits cristallins (roches, minerais, ...etc).

Elle consiste à irradier un échantillon de produit avec un faisceau de rayons X monochromatique. A chaque phase cristalline correspond un spectre de Debye et Scherrer bien défini, qui constitue sa fiche d'identification.

Il est donc facile d'identifier qualitativement une phase en se référant au fichier de spectre édité par l'ASTM (American Society for testing and materials), et en comparant le diagramme de diffraction obtenu aux diagrammes types indiqués sur les fiches.

Une autre application en métallurgie est la description de la texture d'un matériau pour les cristallins par établissement de figures de pôles. Le principe consiste à mesurer la variation des distances interréticulaires des cristaux, qui caractérisent la déformation du solide soumis à des contraintes.

Actuellement, grâce à des logiciels; la DRX permet de déterminer quantitativement les différentes phases minéralogiques de n'importe quel composé.

Par ailleurs, elle permet d'appréhender les méthodes d'épuration des différents produits.

La diffraction du faisceau monochromatique obéit à la loi de BRAGG :

$$\lambda = 2 d \sin\Theta$$

D'où : λ : Longueurs d'ondes des rayons X;

d: Distance interréticulaire;

Θ : L'angle du rayon incident.

APPENDICE C SURFACE SPECIFIQUE

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux.

Plusieurs méthodes faisant appel à l'adsorption ont été conçus pour la détermination de celle-ci. Le choix de la technique de mesure à adopter dépend du niveau de surface spécifique présentée par l'échantillon et de sa morphologie poreuse.

La méthode la plus répandue est celle de Brunauer, Emmet et Teller (BET). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C).

La courbe représente le volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre.

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.

On utilise en pratique l'expression linéaire dans le domaine de formation de la monocouche ($0,05 < p / p_0 < 0,35$) :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \left(\frac{C-1}{V_m \cdot C} \right) \left(\frac{P}{P_0} \right)$$

Le tracé de $P / V (P_0 - P)$ en fonction de P / P_0 permet d'accéder à $V_m = 1 / (\alpha + \beta)$ et $C = (\alpha / \beta) + 1$ avec α : pente et β : ordonnée à l'origine de la droite.

La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule :

$$S_{BET}(m^2 / g) = Q_m \cdot N \cdot \sigma \quad \text{Où} \quad Q_m = \frac{V_m}{22400}$$

Avec : V_m : Quantité de gaz nécessaire pour couvrir la monocouche,

Q_m : Nombre de moles total pour couvrir la monocouche,

α : Surface occupée par une molécule de gaz (adsorbat) (0,162 Å² pour N₂),

N : Nombre d'Avogadro = 6,023 · 10²³.

APPENDICE D

MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE ENVIRONNEMENTAL

1. Généralités

Le microscope électronique à balayage "environnemental" (ESEM) représente l'une des dernières avancées majeures dans le domaine de la microscopie électronique à balayage. Conçu par la société Philips, il accroît considérablement les possibilités d'exploration de l'infiniment petit. Il permet en effet de travailler sur n'importe quel échantillon avec une excellente résolution.

L'ESEM est le microscope qui consiste à bombarder des électrons sur un échantillon logé dans une chambre d'observation remplie d'air ou de gaz, qui peut être maintenue à une température et une pression relativement élevée.

Il est donc possible d'étudier des échantillons hydratés, non conducteurs, conducteurs,...etc.

Les interactions entre l'échantillon et le flux d'électrons émis, engendrent une série de signaux. Ces derniers sont détectés et transformés en une image virtuelle de l'échantillon, qui apparaît sur un écran vidéo en utilisant un détecteur gazeux, qui permet grâce à un phénomène d'amplification ionique de collecter des électrons secondaires environnementaux. Les signaux les plus couramment utilisées sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X caractéristiques des éléments de l'échantillon à analyser.

Le microscope ESEM XL 30 FEG peut répondre aisément à ces exigences sachant que :

- La chambre est plus ou moins grande pour s'adapter à la taille habituelle de nos échantillons, avec des déplacements de 50 mm par 50 mm en X et Y.
- Une colonne électronique adaptée à nos besoins grâce à la source d'électrons à canon à émission de champ (FEG) de type Schottky pour combiner la très haute résolution avec la microanalyse.
- Un vide poussé pour répondre à la demande grandissante qui est de pouvoir observer un échantillon avec moins de préparation possible.

2. Modes de fonctionnement de l'ESEM

L'ESEM XL 30 FEG permet l'examen de la surface d'objets massifs par un faisceau fin, néanmoins, il possède des spécificités particulières, à savoir, deux techniques principales qui sont :

2.1. Le mode pression contrôlée appelée « Low Vacuum »

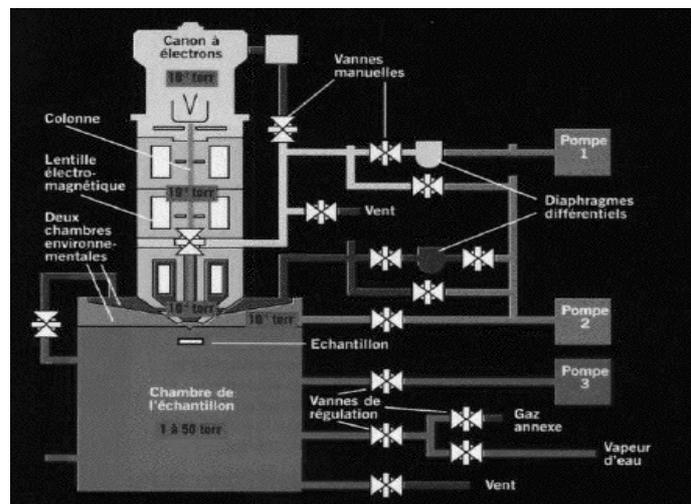
Permet d'observer des échantillons non conducteurs sans avoir à les métalliser en travaillant avec des pressions généralement comprises entre 0,1 et 2 mbar.

2.2. Le mode ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope)

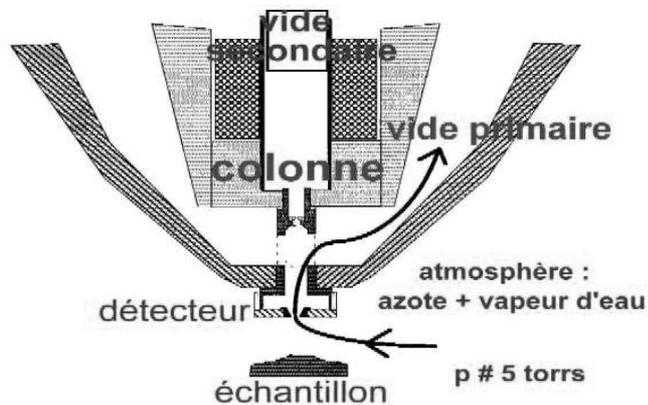
Le mode environnemental nous donne la possibilité de surmonter la contrainte d'une nécessité de la métallisation de l'échantillon, en introduisant à l'intérieure de la chambre des vapeurs d'eau (H₂O) distillée ou d'autres gaz tels que l'azote, l'argon, l'oxygène etc..., à des pressions contrôlées jusqu'à 26 mbar avec le filament FEG ou bien un filament classique en tungstène. Cependant, on peut atteindre les 50 mbar avec un filament composé par un cristal d'héxaborure de lanthane (LaB₆).

3. Principe de fonctionnement

Comme les autres microscopes, l'ESEM possède un canon à électron et une colonne qui restent sous vide. L'originalité consiste à maintenir la chambre d'observation à une pression relativement élevée (> 10 torr), figure1.



a)



b)

Figure 1: a) Représentation schématique et b) principe de fonctionnement de l'ESEM

4. Analyse qualitative et quantitative

L'analyse des rayons X permet de déterminer la composition chimique (nature des éléments et leur teneur) de l'échantillon.

L'aspect qualitatif de l'analyse donne des spectres, c-à-d : tracer un histogramme avec en abscisse les énergies des photons et en ordonnée le nombre de photons reçus. Le temps nécessaire pour acquérir un spectre de bonne qualité est d'environ 2 minutes.

L'aspect quantitatif de l'analyse donne les concentrations en éléments présents dans l'échantillon (% poids, % atomique, ...).

APPENDICE E

SPECTROPHOTOMETRIE INFRAROUGE

La méthode spectrophotométrie infrarouge permet de donner des renseignements sur les énergies de liaisons des atomes ainsi que la position et les énergies de liaisons des protons à l'intérieure d'une structure.

Le spectre IR se présente sous forme de bandes d'adsorption, d'intensité variable et de finesse plus ou moins grande.

L'énergie correspondant aux photons des rayons infrarouge est de l'ordre de grandeur des énergies, qui sont nécessaires pour provoquer la déformation de liaisons chimiques assurant ainsi la cohésion des constituants de la matière.

Des spectres ont été conçus pour analyser la radiation transmise et présenter les résultats sous forme d'un spectre appelé 'spectre d'adsorption', dont l'intensité consiste à attribuer chaque absorption d'énergie, à la présence des caractéristiques structurales particulières dans les molécules.

REFERENCES

1. Boeglin, J.C., “L’eau et l’industrie”, Techniques de l’ingénieur, G1100, (2001), 1-11.
2. Zawlotzki Guivarch, E., “Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d’oxydation avancée Electro-Fenton. Application à la minéralisation des colorants synthétiques”, Thèse de Doctorat, Institut Francilien des Géosciences, (24 Septembre 2004), Université de Marne-La-Vallée.
3. Chalal, H., “Pollution de l’eau et procédés d’épuration- Aspects technologiques, Institutionnels et économiques”, EDIL Inf-EAU Bulletin International de l’Eau et de L’Environnement, (1998), 9-15.
4. Rodier, J., “L’analyse de l’eau résiduaire, eaux naturelles, eaux de mer”, Sixième édition Dunod Technique, (1978).
5. Evrard, M., “La pollution chimique”, Revue de presse Corse, (15 novembre 2004).
6. KHERRAZ, K., “L’eau en Algérie, situation et perspectives”, Communication de la deuxième journée mondiale de l’eau, (15 juin 2004), Université Mentouri (Constantine).
7. Rapport sur la gestion de la qualité de l’eau et les interventions possibles du METAP (Algérie), (Novembre 2001).
8. Dif, M.Y., “L’eau et l’industrie”, Journées scientifiques Safex (Alger), (21-23 Juin 2005).
9. Amara, A., “Les technologies de traitement et réutilisation des eaux usées épurées en Algérie”, Journées scientifiques Safex (Alger), (21-23 Juin 2005).
10. Achour F., “Transformation du Naphtalène en adsorbant. Application aux colorants organiques”; Thèse de Magister, (2001), Université M’hamed Bouguerra (Boumerdés).
11. Kositz, M., Antoniadis, A., Poullos, I., Kiridis I., Malato, S., “Solar photocatalytic treatment of simulated dyestuff effluents”, Journal of Solar Energy, V. 77, (2004), 591–600.
12. Arslan, I., Belcioglu, I. A., “Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: a comparative study”, Journal of Dyes and Pigments, V. 43, (1999), 95-108.

13. Chun, H., Yizhong, W., “Decolorization and biodegradability of photocatalytic treated azo dyes and wool textile wastewater”, *Journal of Chemosphere*, V. 39 n°.12, (1999), 2107-2115.
14. Aguedacha, A., Brosillonb, S., Morvanb, J., Lhadia, E., “Photocatalytic degradation of azo-dyes reactive black 5 and reactive yellow 145 in water over a newly deposited titanium dioxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 57, (2004), 55–62.
15. Wahl, H., “Précis des matières colorantes synthétiques”, Presses universitaire de France, Tome II, (1957).
16. De Halleux, L., “Développement d’un bioréacteur de traitement d’effluents colorés”, *Projet de recherche Européen*, (2001).
17. Bouzaida, I., Ferronato, C., Chovelon, L. M., Rammah, M. E., Herrmann, J. M., “Heterogeneous photocatalytic degradation of the anthraquinonic dye, Acid Blue 25 (AB25): a kinetic approach”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 168, (2004), 23-30.
18. Donzé, J., J., “Chimie organique Colorants textiles”, *Techniques de l’ingénieur*, K350, (1988), 1-7.
19. Site web, [http:// huseyin.kilic. free.fr](http://huseyin.kilic.free.fr).
20. Moutaouakkil, A., Zeroual, Y., Blaghen, M., “Décoloration et biodégradation du colorant azoïque toxique Rouge de Méthyle par Enterobacter agglomérants”, *Congrès de Biochimie Casablanca (Maroc)*, (Mai 2002).
21. Gilles, P., “Lutte contre la pollution des eaux, Finition à haute performance”, *Techniques de l’ingénieur*, G1330, (1999), 1-12.
22. BOURAS, O., “Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation”, *Thèse de Doctorat*, (31 Janvier 2003), Université de Limoges (France).
23. Sun, Z., Chen, Y., Ke, Q., Yang, Y., Yuan, J., “Photocatalytic degradation of cationic azo dye by TiO₂/bentonite nanocomposite”, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, V. 149, (2002), 169-174.
24. Texier, I., Giannotti, C., Malato, S., Richter, C., Delair, J., “Solar photodegradation of pesticides in water by sodium decatungstate”, *Journal of Catalysis Today*, V. 54, (1999), 297–307.
25. Fernandez-Ibanez, P., Malato, S., De las Nieves, F.J., “Relationship between TiO₂ particle size and reactor diameter in solar photoreactors efficiency”, *Journal of Catalysis Today*, V. 54, (1999), 195–204.

26. Houari, M., Saidi, M., Tabet, Dj., Pichat, P., Khalaf, H., "The removal of 4-chlorophenol and dichloroacetic acid in water using Ti-, Zr- and Ti / Zr-Pillared Bentonites as photocatalyst", *American Journal of Applied Sciences*, V. 2, n° 7, (2005), 1136-1140.
27. Bouafia-cherqui, S., "Photocatalyse solaire: une solution émergente pour la dépollution des eaux", Centre de développement des énergies renouvelables (CDER) (Alger), Bulletin n°5, (Juin 2004).
28. Danion, A., "Développement d'un réacteur a base de fibres optiques photocatalytiquement actives pour la dépollution de l'eau", Thèse de Doctorat, (16 Septembre 2004), Ecole Centrale (Lyon).
29. Parmon, V.N., "Photocatalysis as a phenomenon: Aspect of terminology", *Journal of Catalysis Today*, V. 39, (1997), 137-144.
30. Benlemame, W., "L'application du procédé Photo-FENTON hétérogène à la dégradation des composés organiques dans l'eau", Mémoire de Magister, (Novembre 2005), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida).
31. Litter, M.I.; "Heterogeneous photocatalysis transition metal ion in photocatalytic systeme", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 23, (1999), 89-114.
32. Qamar, M., Saquib, M., Muneer, M., "Photocatalytic degradation of two selected dye derivatives, chromotrope 2B and amido black 10B, in aqueous suspensions of titanium dioxide", *Journal of Dye and Pigment*, V. 65, (2005), 1-9.
33. Li, J., Chen, C., Zhao, J., Zhu, H., Orthman, J., "Photodegradation of dye pollutants on TiO₂ nanoparticules dispersed in silicate under UV VIS irradiation", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 37, (2002), 331-338.
34. Yibing, X., Chunwei, Y., Xiangzhong, L., "Photocatalytic degradation of X-3B dye by visible light using lanthanide ion modified titanium dioxide hydrosol system", *Journal of Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V 252, (2004), 87-94.
35. Laplanche, A., "La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence", *Revue Ecrin Tano*, n° 60, (Mai 2005), 20-26.
36. Hu, C., Yu, J. C., Hao, Z., Wong, P. K., "Effects of acidity and inorganic ions on the photocatalytic degradation of different azo dyes", *Journal of Applied catalysis B : Environmental*, V. 46, (2003), 35-47.
37. Sykora, J., "Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects", *Coordination Chemistry Reviews*, V. 159, (1997), 95-108.

38. BAILLEUX, C., “Élimination de traces de polluants gazeux de l’air par photocatalyse”, Cours IFP (Institut française de pétrole), (2003).
39. Danion, A., Bordes, C., Disdier, J., Gauvrit, J.Y., Guillard, C., Lantéri, P., Jaffrezic-Renault, N.; “Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, V. 168, (2004), 161–167.
40. Kiriakidou, F., Kondarides, D. I., Erykios, X. E., “The effect of operational parameters and TiO₂-doping on the photocatalytic degradation of azo-dyes”, Journal of Photocatalysis Today, V. 54, (1999), 119-130.
41. Styliidi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., “Pathway of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions”, Journal of Applied catalysis B: Environmental, V. 40, (2003), 271-286.
42. Keller-Spitzer, V., “Dégradation photocatalytique de polluants atmosphériques. Aspect curatif de la catalyse hétérogène vis-à-vis de l’environnement”, ISAF (Ouargla), (11-13 Décembre 2004).
43. 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, (2005), 191-195.
44. Hagen, J., “Industrial catalysis A Pratical Approach”, Wiley-VCH, (1999).
45. Chitour, S.E., “Chimie de surface introduction à la catalyse”, 2^{ème} Edition OPU, (1981).
46. Fauquembergue, R.; “Sciences des Matériaux. Physique des Composants”, Cours Poly technique de Lille, (2005).
47. Hirel , P., “Propriétés électroniques des matériaux. Théorie des bandes appliquée aux métaux et semi-conducteurs”, Sciences de l’Ingénieur et Technologies, (18 janvier 2006).
48. Combres, Y., “Propriétés du titane et de ces alliages”, Techniques de l’ingénieur, M2355, (1997).
49. Guiovana Rincon, A., “Désinfection solaire de l’eau potable. Effet du rayonnement solaire sur des substances présentent dans l’eau ainsi que sur les sous produits toxiques (THM’S) formés lors de la désinfection chimique de l’eau potable”, Exemple de recherche effectuée au CPSE, (Mars1999), Ecole Polytechnique Fédérale (Lausanne).

50. Arslan, I., Balcioglu, I.A., Bahnemann, D.W., "Heterogeneous photocatalytic treatment of simulated dyehouse effluents using novel TiO₂-photocatalysts", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V 26, (2000), 193-206.
51. Litter, M.L., "Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems"; *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 23, (1999), 89-114.
52. Meunier, P., Best, J.G., Société Huntsman Tioxide, Rapport engagement de progrès, (2002), 1-17.
53. Dubien, J.J., Le titane, *Encyclopédie Universel*, (1997).
54. Konstantinou, I. K., Albanis, T. A., "TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution : Kinetic and mechanistic investigations A review", *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 49, (2004), 1-14.
55. Lizama, C., Freer, J., Baeza, J., Mansilla, H.D., "Optimized photodegradation of Reactive Blue 19 on TiO₂ and ZnO suspensions", *Catalysis Today*, V. 76, (2002), 235-246.
56. Beauchamp, J., "L'argiles-Pédologie", Cours, Université Picardie Jules-Verus (France), (Octobre 2005).
57. Samaille, J.P., "Les argiles en thérapeutique vétérinaire", Thèse de Doctorat, n° 82, Université de Lyon, (2001).
58. Ghernaout, D., "Etude électrophysico-chimique de la coagulation de la matière minérale (bentonite) et de la matière organique (acide humique)", Mémoire de Magister, (1997), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida).
59. Khalaf, H., Bouras, O., Perrichon, V., "A synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite", *Journal of Microporous Materials*, V.8, (1997), 141-150.
60. Benazzouk, S., "Formulation, étude et modélisation des paramètres rhéologiques de boues de forage à base de bentonite Algérienne modifiée: Application de la méthode des plans d'expériences", Mémoire de Magister, (2004), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida).
61. Hadj Khelifa, Leila., "Application de la photodégradation catalytique sur l'oxydation des polluants phénoliques en présence de TiO₂ et Ti-Bentonite pontée", Mémoire de Magister, (2002), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida).
62. Bouras, O., "Synthèse et caractérisation des montmorillonites pontées à base de la bentonite algérienne", Mémoire de Magister, (1992), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida).

63. Razala, H., "Contribution à l'étude des propriétés adsorptives des bentonites pontés vis-à-vis des isomères du xylène", Mémoire de Magister, (2002), Département de chimie industrielle, Université Saad Dahlab (Blida).
64. Ling, J. B. , Stephens, R., "Some observations on the kerr effect in suspensions of Bentonite", Pergamon Press plc, V. 35, n° 5, (1988) 369-374.
65. Site web, [http:// enof-mines.com](http://enof-mines.com).
66. Lahodny- Sarc, O., Khalaf, H., "Some considerations of the influence of source clay material and synthesis conditions on the properties of Al-Pillared clays", Journal of Applied Clay Science, V. 8, (1994), 405-415.
67. Khalaf, H., Bouras, O., Houari, M., "Adsorption of phenolic compounds by surfactant modified Al-Pillared bentonite", Toxicol And Environmental Chemistry, V. 70, (1999), 221-229.
68. 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), 69-75.
69. Bouras, O., Khalaf, H., Berrezig, A., Ghribi, D., "Synthèse, caractérisation et application d'une Montmorillonite pontée à base de polycations de Titane et de tensio actifs", Journal de société Algérienne de Chimie, V. 8, n°1, (1998), 57-66.
70. 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", Journal of Environmental Technology, V. 23, (2002), 405-411.
71. Valverde, J. L., Sanchez, P., Dorado, F., Molina, C. B., Romero, A., "Influence of synthesis conditions on the preparation of titanium-pillared clays using hydrolyzed titanium as the pillaring agent", Journal of Microporous and Mesoporous Materials, V. 54, (2002), 155-165.
72. Belmeskine, H., Kaemararer, M., Andhuy, M., Khalaf, H., "Cadmium removal from phosphate of Djebel-Onk by thermal treatment", Asian Journal of chemistry, V. 17, n°4, (2005,) 2105-2117.
73. Akyol, A., Yatmaz, H. C., Bayramoglu, M., "Photocatalytic decolorization of Ramazol Red RR in aqueous ZnO suspensions", Journal of Applied Catalysis B: Environmental, V. 54, (2004), 19-24.

74. Chakrabarti, S., Dutta, B. K., “Photocatalytic degradation of model textile dyes in wastewater using ZnO as semiconductor catalyst”, *Journal of Hazardous Materials B*, V. 112, (2004), 269-278.
75. Bahnemann, D.W., Cunningham, J., Fox, M. A., Pelizzetti, E., Pichat, P., Serpone, N., “Aquatic surface photochemistry”, Lewis Publishers, Boca Raton, (1994), 261p.