

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 L'INFLUENCE DE L'AJOUT DU TUNGSTENE
DANS UNE MONTMORILLONITE PONTEE PAR TiO_2 SUR
L'ELIMINATION PHOTOCATALYTIQUE DU
PENTACHLOROPHENOL DANS L'EAU

Par

Nacéra BOUMAHDI Epouse BENKARA

Devant le jury composé de

A. KHELIFA	Maître de conférence, U. de Blida	Président
A. HADJ-ZIANE ZAFOUR	Maître de conférence, U. de Blida	Examineur
S. CHEGROUCHE	Maître de recherche, C.R.N. de Draria	Examineur
D. TABET	Chargé de cours, U. de Blida	Examineur
H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Rapporteur

Blida, Avril 2008

RESUME

Le but de ce travail est l'élimination photocatalytique du pentachlorophénol en utilisant le dioxyde de titane et l'argile modifiée.

Afin d'augmenter l'activité photocatalytique, nous avons synthétisé d'autres photocatalyseurs par l'ajout du tungstène à la Mont- TiO_2 . Les solides obtenus ont été caractérisés par DRX et IR. Nous avons étudié l'effet de certains paramètres influençant la vitesse de la dégradation photocatalytique tels que : la concentration du catalyseur, le pH de la solution et la durée du traitement. Des tests comparatifs avec le TiO_2 pur ont été effectués, ainsi que la cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP.

ABSTRACT

The aim of this work is a photocatalytic elimination of pentachlorophenol by using titanium dioxide and modified clay. In order to increase the photocatalytic activity, we synthesized other photocatalysts by addition of tungsten with TiO₂-montmorillonite. Obtained solids were characterized by DRX and IR. The influence of various parameters as well as catalyst concentration, pH and the treatment time on the speed photodegradation has been studied. The comparative tests with pure TiO₂ were carried out, as well as the kinetic of the photocatalytic degradation of the PCP.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو التخلص من خماسي كلور الفينول باستعمال محفز ضوئي يقوم أساسا على أكسيد التيتان و البنتونيت المعمد. و بهدف زيادة فعالية الأكسدة الضوئية قمنا بتحضير محفزات تعتمد أساسا على إضافة التنفستان للبتونيت المعمد بأكسيد التيتان. تم استعمال التحليل بالأشعة السينية و تحت الحمراء لتحديد خواص المحفزات الصلبة المتحصل عليها. قمنا أيضا بدراسة تأثير بعض العوامل على سرعة التحلل الضوئي كتركيز المحفز، الأس الهيدروجيني للمحلول و مدة التفاعل. و من جهة أخرى، تمت مقارنة النتائج باستعمال ثاني أكسيد التيتان النقي كمحفز أساسي. و درسنا أيضا سرعة عملية التحلل الضوئي على خماسي كلور الفينول.

REMERCIEMENTS

Louange à notre Dieu tout puissant, clément et miséricordieux.

Ces travaux de recherche ont été menés au laboratoire de génie chimique, au niveau du département de chimie industrielle de l'université SAAD DAHLAB BLIDA.

J'adresse mes sincères remerciements au Professeur H. KHALAF à l'université de Blida d'avoir accepté de m'encadrer, de m'accueillir au sein de son laboratoire et pour la confiance et tout le soutien qu'il m'a témoignés, ainsi pour sa bienveillance et sa disponibilité au cours de l'élaboration de ce travail.

Je tiens à remercier profondément monsieur A. KHELIFA, maître de conférence à l'université de Blida, qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury.

Mes remerciements s'adressent également à monsieur S. CHEGROUCHE maître de recherche au CRND d'avoir l'honneur de juger ce travail.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à madame A. HADJ-ZIANE ZAFOUR maître de conférence à l'université de Blida, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie également monsieur D. TABET chargé de cours à l'université de Blida, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Je tiens enfin à présenter mes remerciements les plus chaleureux à tous ceux qui me sont chers.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	11
1. L'EAU ET LES POLLUANTS ORGANIQUES.....	13
1.1. L'eau est à l'origine de la vie.....	13
1.2. La pollution de l'eau.....	14
1.3. Les polluants organiques.....	16
2. LA PHOTOCATALYSE.....	24
2.1. Introduction.....	24
2.2. Historique de la photocatalyse.....	25
2.3. Définition.....	26
2.4. La photocatalyse hétérogène.....	26
2.5. Les semi-conducteurs.....	30
2.6. Le dioxyde de titane.....	33
2.7. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	36
2.8. Application de la photocatalyse.....	40
2.9. Cinétique de la photocatalyse.....	41
2.10. Avantages et inconvénients de la photocatalyse.....	44
3. GENERALITES SUR LES ARGILES.....	45
3.1. Introduction.....	45
3.2. Origine des minéraux argileux.....	46
3.3. Définition.....	46
3.4. Classification des argiles.....	51

3.5.	La bentonite.....	53
3.6.	Les argiles pontées.....	54
4.	TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....	57
4.1.	Produits et réactifs chimiques utilisés.....	57
4.2.	Appareillages.....	57
4.3.	Méthodes d'analyse.....	58
4.4.	Préparation des catalyseurs.....	60
4.5.	Description du photoréacteur.....	68
4.6.	Mise en œuvre des réactions photocatalytiques.....	70
4.7.	Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique.....	71
5.	RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	72
5.1.	Caractérisation des produits argileux.....	72
5.2.	Tests préliminaires.....	81
5.3.	Dégradation photocatalytique du PCP par les différents catalyseurs.....	84
5.4.	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP.....	95
	CONCLUSION.....	100
	APPENDICE A : Liste des symboles et des abréviations	
	REFERENCES	

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	La quantité d'eau sur terre	13
Figure 1.2	Structure moléculaire du PCP	18
Figure 2.1	Principe de la dégradation photocatalytique	28
Figure 2.2	Semi-conducteur de type n	31
Figure 2.3	Semi-conducteur de type p	32
Figure 2.4	Maille quadratique du TiO ₂ rutile	34
Figure 2.5	Maille quadratique du TiO ₂ anatase	35
Figure 3.1	Modèle structural de montmorillonite	49
Figure 3.2	Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que leur agencement en couches	50
Figure 3.3	Schéma du pontage des argiles	55
Figure 4.1	Purification de la bentonite	62
Figure 4.2	Préparation du catalyseur Mont-TiO ₂	64
Figure 4.3	Préparation du catalyseur Mont-Ti-W par dopage	66
Figure 4.4	Préparation du catalyseur Mont-Ti-W par pontage mixte	67
Figure 4.5	Description schématique du photoréacteur	69
Figure 5.1	Diffractionogramme de la bentonite brute	72
Figure 5.2	Diffractionogramme de la Mont-Na	74
Figure 5.3	Diffractionogramme du catalyseur Mont-TiO ₂	75
Figure 5.4	Diffractionogramme du catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte)	76
Figure 5.5	Diffractionogramme du catalyseur Mont-Ti-W (dopage)	76
Figure 5.6	Spectre infrarouge de la bentonite brute	78
Figure 5.7	Spectre infrarouge de la Mont-Na	78
Figure 5.8	Spectre infrarouge du catalyseur Mont-TiO ₂	79

Figure 5.9	Spectre infrarouge du catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte)	79
Figure 5.10	Spectre infrarouge du catalyseur Mont-Ti-W (dopage)	80
Figure 5.11	Courbe d'étalonnage du pentachlorophénol	81
Figure 5.12	Photolyse du pentachlorophénol	82
Figure 5.13	Adsorption du PCP par Mont-TiO ₂	83
Figure 5.14	Adsorption du PCP par Mont-Ti-W (dopage)	83
Figure 5.15	Adsorption du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte)	84
Figure 5.16	Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO ₂ Variation de la concentration en catalyseur	86
Figure 5.17	Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage) Variation de la concentration en catalyseur	87
Figure 5.18	Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte) Variation de la concentration en catalyseur	87
Figure 5.19	Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO ₂ Variation du pH	89
Figure 5.20	Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage) Variation du pH	90
Figure 5.21	Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte) Variation du pH	91
Figure 5.22	Dégradation photocatalytique du PCP par TiO ₂ pur Variation de la concentration en catalyseur	92
Figure 5.23	Dégradation photocatalytique du PCP par TiO ₂ pur Variation du pH	94
Figure 5.24	Modification de la charge de surface du TiO ₂ en fonction du pH	94
Figure 5.25	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO ₂ Variation de la concentration en catalyseur	96
Figure 5.26	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO ₂ Variation du pH	96

Figure 5.27	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage) Variation de la concentration en catalyseur	97
Figure 5.28	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage) Variation du pH	97
Figure 5.29	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte) Variation de la concentration en catalyseur	98
Figure 5.30	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte) Variation du pH	98
Figure 5.31	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par TiO ₂ pur Variation de la concentration en catalyseur	99
Figure 5.32	Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par TiO ₂ pur Variation du pH	99
Tableau 1.1	Propriétés physico-chimiques du pentachlorophénol [53]	19
Tableau 2.1	Classification des semi-conducteurs de type n et p	32
Tableau 3.1	Propriétés de surface de trois argiles d'après Robert [68]	51
Tableau 3.2	La classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces [74]	52
Tableau 5.1	Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP Variation de la concentration en catalyseur	88
Tableau 5.2	Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP Variation du pH	91
Tableau 5.3	Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP avec TiO ₂ pur Variation de la concentration en catalyseur	93
Tableau 5.4	Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP avec TiO ₂ pur Variation du pH	93

INTRODUCTION

Sur notre planète bleue où l'eau paraît omniprésente, l'eau douce ne représente en réalité qu'un tout petit pourcentage de la quantité totale d'eau. C'est de ce dernier que dépendent les écosystèmes terrestres, la végétation non marine, les animaux de nos étangs et de nos fleuves, ainsi que l'homme pour la production d'eau potable et le développement de ses activités. L'eau douce, indispensable à toute forme de vie terrestre est donc un capital précieux à gérer.

La protection des ressources en eau (de surface et souterraines) est devenue un objectif majeur dès les années 1970. Cette prise de conscience a d'ailleurs été amplifiée en fonction des développements technologiques, industriels et agricoles, multipliant les risques de pollution à partir des rejets des stations d'épuration urbaines, d'aires de dépôts de déchets ou à la suite d'accidents de stockage ou lors du transport de produits toxiques.

La dépollution des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

La présence des chlorophénols et des pesticides dans les eaux souterraines, eaux de surface, et autres sources de l'eau potable est actuellement devenue un grand problème dans l'environnement. La majorité de ces composés sont considérés toxiques ou cancérigène. Les phénols et leurs dérivés ont des actions directes sur la faune aquatique se traduisant par une intoxication lente et aiguë et des actions indirectes se manifestant par la disparition du plancton, l'abaissement du taux d'oxygène, la modification du pH et de la teneur en gaz carbonique pour le poisson.

Alors que l'effet des chlorophénols à l'état de traces sur l'être humain se traduit par des intoxications chroniques, car les produits phénoliques ont un effet cumulatif. 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.

Les nouvelles méthodes utilisées dans ce contexte sont appelées "Procédés d'oxydations avancés", parmi ces procédés nous citons la photocatalyse hétérogène.

C'est une technique qui trouve aujourd'hui des applications dans la dépollution de notre environnement. Il a été démontré que les propriétés photo oxydantes du dioxyde de titane (TiO_2) sous lumière ultra violet (UV) entraînent la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants organiques.

La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs, ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement). Elle se réalise dans les conditions de température ambiante et d'humidité normale, aucune condition particulière n'est requise.

L'objectif général de notre travail est d'utiliser cette nouvelle technique, pour l'élimination photocatalytique du pentachlorophénol, en utilisant comme catalyseur la bentonite algérienne de Maghnia pontée par le dioxyde de titane. Afin d'accroître l'activité photocatalytique, nous avons synthétisé d'autres photocatalyseurs par un pontage mixte au titane- tungstène.

Nous avons étudié l'effet de certains paramètres influençant la vitesse de la dégradation photocatalytique tels que : la concentration du catalyseur, le pH de la solution et la durée du traitement. Des tests comparatifs avec le TiO_2 pur ont été effectués. La cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP a été étudiée.

CHAPITRE 1

L'EAU ET LES POLLUANTS ORGANIQUES

1.1. L'eau est à l'origine de la vie

Lors de sa formation, la terre était entourée de gaz à très haute température, parmi lesquels de l'oxygène et de l'hydrogène. Les deux gaz se sont combinés pour former de l'eau sous forme de vapeur. En se refroidissant, de gigantesques masses nuageuses se sont formées. Il a ensuite plu pendant des millénaires. L'eau a rempli les creux, les plis de l'écorce terrestre, jusqu'à recouvrir les trois quarts de sa surface. Depuis, la quantité d'eau présente sur terre est constante. Seule planète connue disposant d'une telle quantité d'eau (figure 1.1), la terre est aussi la seule qui soit peuplée d'êtres vivants.

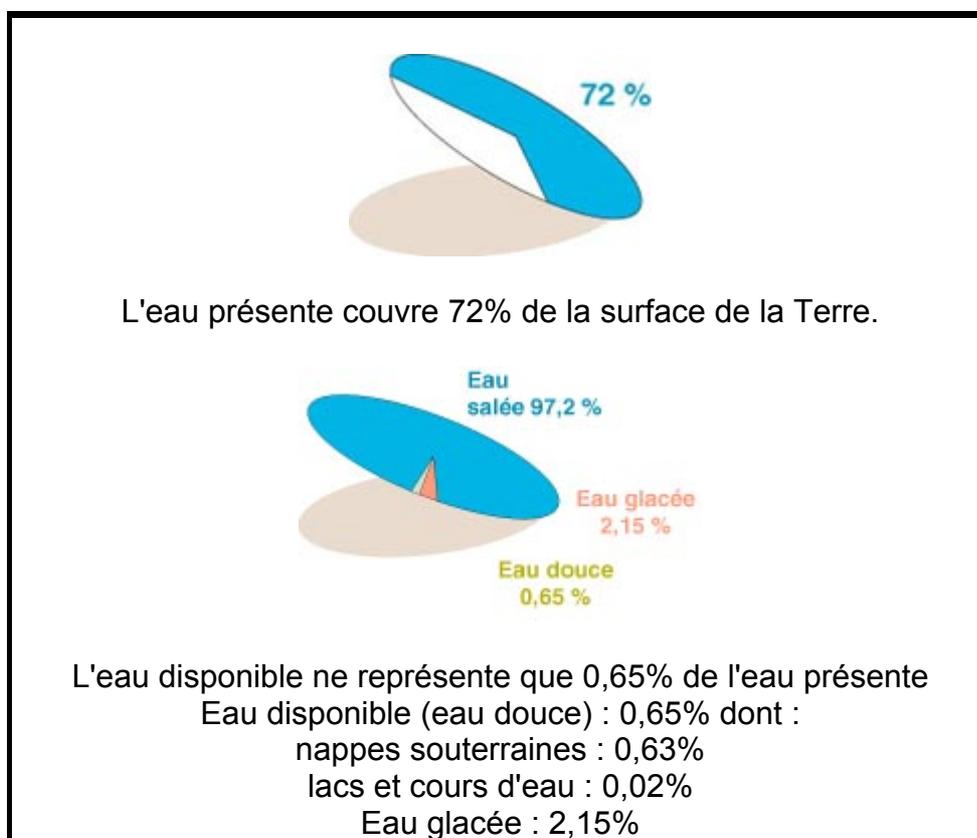


Figure 1.1 : La quantité d'eau sur terre

1.2. La pollution de l'eau

La pollution de l'eau est une dégradation physique, chimique, biologique ou bactériologique de ses qualités naturelles, provoquée par l'homme et ses activités. Elle perturbe les conditions de vie de la flore et de la faune aquatiques; elle compromet les utilisations de l'eau et l'équilibre du milieu aquatique.

La pollution de l'eau est l'action de rendre l'eau impropre à la vie ou à la consommation.

La pollution de l'eau a pour origines principales :

- l'activité humaine : pollution domestique
- les industries : pollution industrielle
- l'agriculture : pollution agricole

1.2.1. La pollution domestique

Elle provient des utilisations quotidiennes de l'eau à la maison : eaux des toilettes, eaux savonneuses rejetées avec les lessives, les bains ou la vaisselle, les produits versés dans les éviers...

A cela il faut ajouter les eaux usées rejetées (effluents) par les installations collectives, telles que les hôpitaux, les écoles, les commerces, les hôtels et restaurants, etc.

1.2.2. La pollution agricole

Les engrais et pesticides mal utilisés polluent les eaux souterraines (en s'infiltrant dans le sol avec l'eau de pluie et d'arrosage) et de surface. L'emploi excessif d'engrais a fait sensiblement augmenter la quantité de nitrate dans les rivières et nappes phréatiques peu profondes.

1.2.3. La pollution industrielle

Les rejets industriels sont caractérisés par leur très grande diversité, suivant l'utilisation qui est faite de l'eau au cours du processus industriel.

Selon l'activité industrielle, on va donc retrouver des pollutions aussi diverses que :

- des matières organiques et des graisses (abattoirs, industries agro-alimentaires...)
- des hydrocarbures (industries pétrolières, transports)
- des métaux (traitements de surface, métallurgie)
- des acides, bases, produits chimiques divers (industries chimiques, tanneries...)
- des eaux chaudes (circuits de refroidissement des centrales thermiques)
- des matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs)

1.2.4. Les types de pollution

1.2.4.1. La pollution physique

La pollution physique altère la transparence de l'eau (présence de matières en suspension), agit sur sa température (pollution thermique) ou sa radioactivité.

1.2.4.2. La pollution chimique

La pollution chimique est due à des substances indésirables (nitrates, phosphates) ou dangereuses (métaux et autres micropolluants), qui provoquent de profonds déséquilibres chimiques (acidité, salinité) ayant des effets biologiques.

1.2.4.3. La pollution organique

La pollution organique de l'eau, provenant des eaux usées domestiques et des industries agroalimentaires, provoque une surconsommation d'oxygène

(nécessaire à sa dégradation) et peut entraîner la mort de la vie aquatique. Elle peut également provoquer l'apparition ou la mise en solution de produits non désirables (métaux, ammoniac, sulfures).

1.2.4.4. La pollution microbiologique

La pollution microbiologique introduit dans l'eau des micro-organismes, dont certains sont des germes pathogènes (virus, bactéries).

1.3. Les polluants organiques

1.3.1. Introduction

Les polluants organiques sont classiquement regroupés en trois grandes classes : les hydrocarbures, les hydrocarbures aromatiques polycycliques et les pesticides. Chaque famille de polluants a des caractéristiques physico-chimiques différentes qui conditionnent leur comportement dans l'environnement.

1.3.2. Les chlorophénols

Les chlorophénols sont des composés organiques dans lesquels un ou plusieurs atomes d'hydrogène du noyau phénolique (1-hydroxybenzène) sont remplacés par un ou plusieurs atomes de chlore.

Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (points de fusion allant de 33 à 191°C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9°C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains, y compris le pentachlorophénol.

Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé. Leur coefficient de partage octanol-eau (K_{ow}) augmente avec le nombre d'atomes de chlore, passant de 2,15 pour le 2-chlorophénol à 5,0 pour le pentachlorophénol [1,2].

Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique.

Les chlorophénols sont très employés dans les produits phytosanitaires.

On utilise de grandes quantités de pentachlorophénol et de tétrachlorophénol comme agents de préservation du bois [4].

Les chlorophénols peuvent contaminer l'eau soit au cours de leur fabrication et de leur utilisation, à la suite de la décomposition d'autres produits chimiques (p. ex.: les acides phénoxyalcanoïques). Certains chlorophénols peuvent aussi être formés par la chloration de matières humiques ou d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution [3,4].

Leur solubilité dans l'eau, qui est faible, peut être accrue par la formation de leurs sels de sodium ou de potassium. Le pentachlorophénol est le plus rémanent des chlorophénols.

Parmi les autres sources d'exposition humaine aux chlorophénols, mentionnons les désinfectants, les révélateurs photographiques, les tissus et les produits pharmaceutiques [3]. Les bois traités au pentachlorophénol ou aux tétrachlorophénols sont également une source d'exposition pour l'homme.

1.3.3. Le pentachlorophénol

Le pentachlorophénol (PCP) est une molécule phénolique à cinq atomes de chlore (C_6Cl_5OH). C'est un fongicide de la famille des organochlorés qui a été largement utilisé dans la préparation des produits de traitement du bois. Il l'est toujours dans certains cas, il est également employé dans l'industrie textile, dans celle du cuir et dans la fabrication de certaines peintures.

Le PCP diffuse lentement dans l'atmosphère et contamine non seulement notre organisme mais également tous les objets qui se trouvent dans les pièces traitées.

Il a été détecté dans les fruits, les légumes, les viandes, l'eau et les sols et aussi dans l'urine de la population générale dans plusieurs pays et à des niveaux plus élevés dans l'urine des ouvriers aux installations de traitement en bois [1].

Le PCP est la substance la plus utilisée et la plus étudiée à tous les niveaux (toxicologie, adsorption, dégradation, etc.) [5]. Son large spectre d'utilisation fait qu'il est responsable d'une importante pollution diffuse dans la plupart des compartiments de nos écosystèmes. Le pentachlorophénol fait aussi partie des listes de polluants prioritaires publiées par l'EPA aux Etats-Unis [6] et l'organisation mondiale de la santé OMS [7].

1.3.3.1. Propriétés physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques du pentachlorophénol en font une molécule modèle pour l'étude du comportement des molécules ionisables (acide faible).

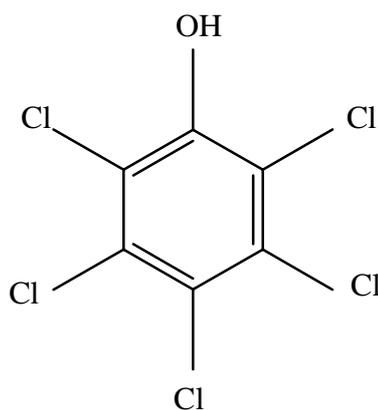


Figure 1.2 : Structure moléculaire du PCP

Son état moléculaire est lié au pH de la solution. Ainsi certaines des propriétés physico-chimiques de ce composé chlorophénolé varient en fonction de son état d'ionisation ce qui explique la variabilité des paramètres cités dans la littérature.

Les principales caractéristiques du PCP sont résumées dans le tableau 1.1 :

Tableau 1.1 : Propriétés physico-chimiques du pentachlorophénol [53]

Propriétés	PCP
Formule chimique	$C_6 Cl_5 OH$
Masse moléculaire (g/mol)	266,3
Température de fusion ($^{\circ}C$) sous $P_{atm}=1$	191
Température d'ébullition ($^{\circ}C$) sous $P_{atm}=1$	310
Masse volumique (g/cm^3) ($T=20^{\circ}C$)	1,978
Constante de Henry ($Pa \cdot m^3 / mol$) 25 $^{\circ}C$	$2 \cdot 10^{-6}$
Pression de vapeur (Pa) 25 $^{\circ}C$	$1,47 \cdot 10^{-2}$
Solubilité S dans l'eau pure (mg/l) à 25 $^{\circ}C$ et PH=3	5
Constante d'acidité pKa à 20 $^{\circ}C$	4,75
Log K_{ow} (forme neutre)	5

1.3.3.2. Acidité et solubilité aqueuse

Le PCP est un acide faible avec pour constante d'acidité :

$$K_a = \frac{[PCP^-][H^+]}{[PCP]} \quad (1.1)$$

La solubilité du PCP dans l'eau dépend essentiellement du pH [8]. Le PCP est plus soluble dans l'eau sous forme ionisée. La présence de cinq atomes de chlore rend cette molécule très hydrophobe.

Deux relations mathématiques empiriques distinctes [9] permettent de représenter l'évolution de la solubilité du PCP en fonction du pH :

- La première est applicable pour un $pH \leq pK_a$:

$$S = 3,386.10^{0,12 pH} \quad (1.2)$$

- Et la seconde pour un $pH > pK_a$:

$$S = 0,25976.10^{0,3514 pH} \quad (1.3)$$

Son état d'ionisation dépend essentiellement du pH mais aussi de la force ionique. Lorsque le pH de la solution est égal à 7, le PCP est ionisé à 99% puisque son pKa est de l'ordre de 4,75 (eq 1.1) [10].

Les propriétés physico-chimiques de ce composé varient en fonction de son état d'ionisation. Ainsi, la solubilité de la forme ionisée est plus grande que celle de la forme neutre. Par ailleurs, la solubilité du PCP dans l'eau dépend également de la température [11].

Pour résumer, la solubilité du PCP augmente considérablement avec le pH à partir de 5, tandis qu'elle est relativement constante pour des valeurs de pH inférieur à 4. Quant à la force ionique, son influence sur la solubilité aqueuse est négligeable à $\text{pH} \leq 4$. Par contre, quand le pH est supérieur au pK_a , la solubilité aqueuse du PCP augmente avec la force ionique.

1.3.3.3. Coefficient de partage octanol/eau K_{ow}

Le coefficient de partage octanol/eau (K_{ow}) est défini comme le rapport entre la concentration à l'équilibre d'une substance chimique dans l'octanol et la concentration en cette même substance dans l'eau [12]:

$$K_{ow} = \frac{[PCP]_o}{[PCP]_w} \quad (1.4)$$

Où $[PCP]_o$ et $[PCP]_w$ sont respectivement les concentrations en PCP moléculaire dans l'octanol et dans l'eau.

Pour les molécules ionisables comme le PCP, le coefficient de partage intègre les concentrations en espèce neutre $[PCP]_w$ et en espèce ionisée $[PCP^-]_w$ dans la phase aqueuse. Ce rapport est généralement appelé ratio de distribution, D_{ow} , et est exprimé par :

$$D_{ow} = \frac{[PCP]_o}{[PCP]_w + [PCP^-]_w} \quad (1.5)$$

Cette relation est établie en supposant que seule la forme neutre est présente dans l'octanol.

En combinant les équations (1.1), (1.4) et (1.5), le ratio de distribution du PCP entre l'octanol et l'eau peut être exprimé en fonction du pH selon l'équation (1.6) [13] :

$$D_{ow} = K_{ow} (1 + 10^{(\text{pH} - \text{pK}_a)})^{-1} \quad (1.6)$$

1.3.4. Comportement dans l'environnement

1.3.4.1. Milieu aquatique

Dans le milieu aquatique, les chlorophénols peuvent être solubilisés à l'état libre et sous forme complexée ou être absorbés sur des matières en suspension [5].

Le pentachlorophénol a une très forte capacité d'adsorption alors que les chlorophénols légers se fixent beaucoup plus difficilement sur les particules en suspension. Les chlorophénols peuvent être dégradés par photodécomposition mais le principal processus naturel d'élimination est la biodégradation qui peut être très rapide en présence de microorganismes adaptés.

Toutefois, la biodégradation du PCP est nettement plus difficile que celle des chlorophénols plus légers car l'adsorption limite la disponibilité du PCP dans la phase aqueuse. De ce fait, le PCP est considéré comme stable et persistant [11].

1.3.4.2. Atmosphère

Malgré sa volatilité limitée, le PCP peut migrer dans l'atmosphère. Sa volatilité s'accroît considérablement avec la température. Elle dépend également de la présence d'éventuels additifs et du substrat sur lequel il est fixé (nature du bois traité).

Compte tenu de ses caractéristiques physico-chimiques, le pentachlorophénol peut se trouver sous forme gazeuse et particulaire dans le compartiment atmosphérique. A l'état gazeux, il est facilement dégradé par réaction photochimique avec une demi-vie estimée à 29 jours. Sous forme particulaire, il est piégé par les précipitations, et retourne alors dans les compartiments terrestres et aquatiques [6].

1.3.4.3. Sols

La persistance des chlorophénols dans les sols dépend de leurs propriétés d'adsorption et de désorption. L'adsorption des chlorophénols augmente avec l'hydrophobicité du substrat. L'adsorption des molécules

ionisables dans un système sol/eau dépend évidemment du pH qui détermine leur état d'ionisation.

Bien que le pentachlorophénol puisse être dégradé par des micro-organismes dans certaines conditions, la substance doit être considérée comme difficilement biodégradable.

Le PCP est une molécule hautement chlorée et donc particulièrement toxique.

La biodégradation du PCP dépend principalement de la nature du sol. Lorsque la concentration en PCP est faible et le pH du sol est élevé, la biodégradation du polluant pourrait être relativement rapide [14] alors qu'elle est beaucoup plus lente dans les sols acides avec des concentrations élevées en PCP.

1.3.5. Effets sur la santé

Les chlorophénols peuvent être absorbés par les poumons, l'appareil digestif et la peau. La toxicité des chlorophénols dépend de leur degré de chloration, de la position des atomes de chlore, ainsi que de la pureté de l'échantillon. Les chlorophénols provoquent des irritations des yeux et de l'appareil respiratoire. Les doses toxiques de chlorophénols provoquent des convulsions, des difficultés respiratoires, le coma et finalement la mort.

Le pentachlorophénol est une molécule toxique, non seulement des organismes inférieurs, mais aussi vis-à-vis des organismes supérieurs tels que l'homme [15].

Sa production représente un réel danger pour le monde vivant, notamment en raison des impuretés qui lui sont associées lors du processus de fabrication, les dioxines et furanes (< 1%) et phénols faiblement chlorés (< 3-10%).

Les expériences sur des animaux ont montré que le pentachlorophénol avait des effets toxiques sur les embryons. Le pentachlorophénol est inscrit dans le groupe II de la classification des polluants (probablement cancérigène pour l'homme) [16].

CHAPITRE 2

LA PHOTOCATALYSE

2.1. Introduction

Durant ces deux dernières décennies, de nouvelles réglementations concernant les produits toxiques sont devenues nécessaires étant donné l'augmentation des risques sur la santé publique et sur l'environnement. Plusieurs technologies de traitement ont été alors développées dans le but de faire face à ces problèmes. Parmi ces technologies on note les Procédés d'Oxydation Avancés (POA).

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés [17,18] : chimique, photochimique biologique, électrochimique,

La particularité de ces procédés tient à la génération dans le milieu d'entités très réactives et très oxydantes, les radicaux hydroxyles OH^\cdot . En effet, le radical OH^\cdot est un oxydant plus puissant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 ou que l'ozone O_3 .

C'est pourquoi l'oxydation par OH^\cdot a été l'objet de l'attention de la plupart des chercheurs des technologies d'oxydation avancées.

Les POA peuvent être regroupés en cinq catégories :

(1) Les procédés d'oxydation homogène : Les radicaux sont générés par la réaction de Fenton, ozone à pH élevé ou $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$.

(2) La photolyse homogène UV : ces procédés emploient la photolyse UV de H_2O_2 et/ou O_3 en solution homogène pour générer les radicaux OH^\cdot .

(3) La photocatalyse hétérogène : Une source lumineuse induit des réactions photoélectrochimiques à la surface du photocatalyseur semi-conducteur tel que TiO_2 .

(4) La radiolyse : Des espèces OH^\cdot , H^\cdot , e_{aq}^- sont produites par irradiation de forte énergie (Rayon γ) des solutions à traiter.

(5) Les procédés électrochimiques d'oxydation : les radicaux sont générés dans le milieu à partir de réactifs formés par électrochimie (Electro-Fenton) ou à partir du solvant aqueux (oxydation anodique de l'eau).

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH, la température, etc.

2.2. Historique de la photocatalyse

Les recherches relatives à la photocatalyse ont été éditées en 1930 par Plotnikov dans son livre "Allgemeine photochimie" [19]. Ce n'est qu'en 1950 que la première cinétique de photo-oxydation a été reportée, et ce n'est que vingt ans plus tard que les premières réactions photocatalytiques utilisant le TiO_2 ou le ZnO sont apparues.

Donc les premières recherches ont commencé au début des années 1970 [20]. En ce qui concerne les applications dans le domaine de l'environnement, elle a tout d'abord été développée pour le traitement de l'eau.

L'engouement mondial en Europe et à l'USA pour la photocatalyse a commencé en 1973. En pleine crise énergétique mondiale, des chercheurs ont découvert que l'eau peut se décomposer en oxygène et hydrogène grâce à une réaction photoélectrochimique utilisant une anode de TiO_2 à pression atmosphérique et température ambiante [21].

Le principe a été considéré comme primordial pour une solution finale du problème énergétique de l'homme moderne. Le soleil et les océans sont des ressources inépuisables pour l'homme pour des millions d'années.

Cette technique est revenue d'actualité après les nouvelles réglementations mondiales pour la protection de l'environnement et le rejet minimum de dioxyde de carbone issu des ressources énergétiques fossiles.

De nombreuses études ont démontré l'efficacité de la méthode sur des familles de composées organiques très différentes telles que les hydrocarbures saturés ou insaturés [22,23], les composés oxygénés [22,23], les pesticides [24], les colorants [25], les acides aliphatiques [26,27], les tensioactifs [28] et divers composés aromatiques [22,23].

2.3. Définition

La photocatalyse est un phénomène dans lequel une substance, appelée photocatalyseur modifie la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière. Lors de cette réaction, le catalyseur n'est ni consommé, ni altéré.

Le terme de photocatalyse est encore sujet à beaucoup de débats. Par exemple, Suppan [29] et coll. affirment que l'idée de réaction photocatalytique est fondamentalement incorrecte. Ils expliquent que dans une réaction, la lumière est suppléante au catalyseur, lequel est toujours le réactant principal.

En réalité, le terme de photocatalyse est plus large, il ne repose pas sur une action catalytique de la lumière, mais plutôt sur une accélération de la photoréaction par la présence du catalyseur. Le terme de photoréaction est parfois remplacé par réaction photoinduite ou par réaction photoactivée [30].

2.4. La photocatalyse hétérogène

Les recherches sur la photocatalyse ont beaucoup progressé pendant les années 70. Les premiers travaux concernaient le comportement photoélectrochimique des semi-conducteurs d'oxydes métalliques à large bande gap initiés par Fujishima et Honda [21].

Ces deux auteurs se sont intéressés à la dissociation de l'eau photoinduite par des électrodes de TiO₂ rutile.

Dans le milieu des années 80, l'intérêt s'est porté sur d'autres applications des oxydes métalliques semi-conducteurs. La recherche s'est tournée vers la destruction de polluants par action photocatalytique du TiO₂ dans l'eau [31].

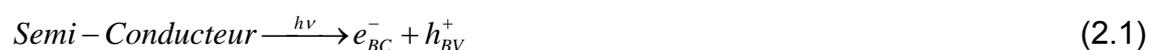
La photocatalyse hétérogène implique les photoréactions se produisant à la surface du catalyseur. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, le processus est nommé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photoexcité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photoréaction sensibilisée.

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

L'oxydation de polluants par la photocatalyse hétérogène, tel le procédé TiO₂/UV, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse [32].

2.4..1. principe de la photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène consiste à irradier, naturellement par le soleil ou artificiellement par lampe, un semi-conducteur [33]. Ce matériau subit une excitation qui permet à un électron de la bande de valence d'être éjecté dans la bande de conduction suivant la réaction suivante [30], [34,35] :



Le trou h⁺ formé peut réagir avec un groupement hydroxyle adsorbé à la surface du semi-conducteur pour former des radicaux OH[•] très oxydants. En général, le semi-conducteur utilisé est le dioxyde de titane.

Deux formes cristallines du TiO₂ ont une activité photocatalytique, l'anatase et le rutile [36]. L'anatase a une bande gap de 3,23 eV (384 nm) et le

rutile de 3,02 eV (411 nm) [37]. L'anatase a été montré comme étant la forme la plus active. Cependant, un bon rutile est souvent plus efficace qu'un mauvais anatase.

Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du TiO_2 par un rayonnement lumineux de longueur d'onde inférieure à 400 nm (figure 2.1). Un électron passe de la bande de valence à la bande de conduction, créant un site d'oxydation (un trou h^+) et un site de réduction (un électron e^-) [38] :



Les indices BC, BV et ads signifient respectivement bande de conduction, bande de valence et adsorbé.

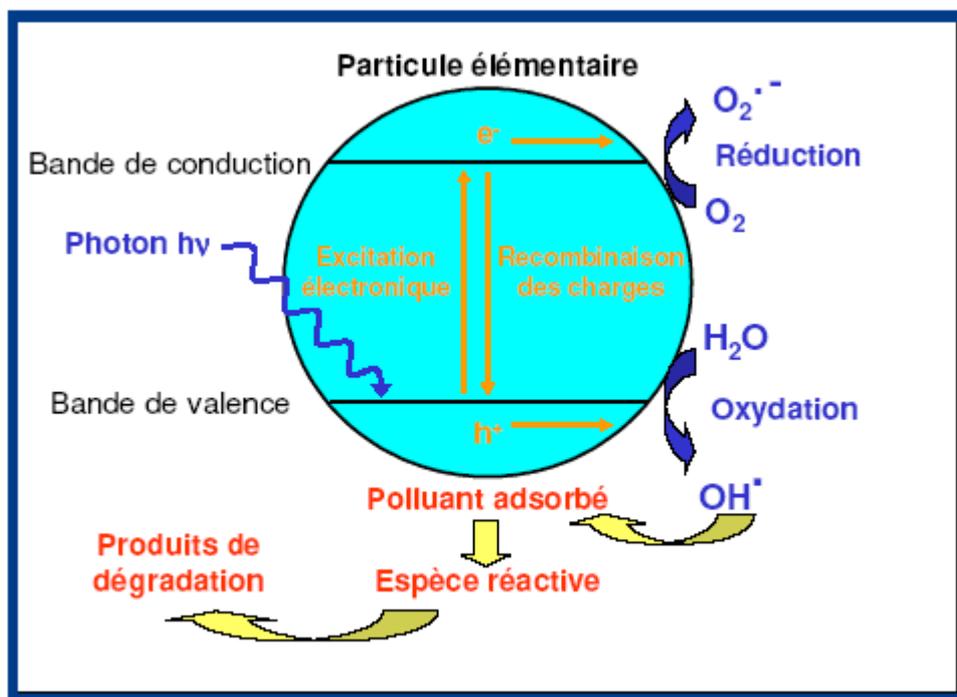


Figure 2.1 : Principe de la dégradation photocatalytique.

Les trous h^+ réagissent avec ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions OH^- adsorbés et les produits organiques R adsorbés à la surface du semi-conducteur (équations (2.4),(2.5) et (2.6)) en formant des radicaux hydroxyles [39] et R^\bullet :



Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que le dioxygène pour former des radicaux superoxydes [40]. Cette réaction limite la recombinaison des charges (2.7)

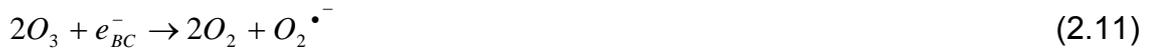


En l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, on assiste à l'annihilation trou/électron (réaction de recombinaison très rapide de l'ordre de la picoseconde [41]) :



Cette dernière réaction explique l'importance de l'eau et de l'oxygène dans le processus photocatalytique [42]. La recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode car la probabilité de recombinaison est d'environ 99,9% [43].

Il existe plusieurs solutions pour augmenter l'efficacité photocatalytique : le dopage du semi-conducteur par d'autres métaux [44] pour augmenter la gamme d'absorption vers le visible, ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène, Fe^{3+} , ...) [45,46] limitant la recombinaison des charges.



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



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

2.5. Les semi-conducteurs

Les semi-conducteurs se présentent comme un vaste groupe de solides qui occupent une position intermédiaire entre les métaux et les diélectriques (isolants).

La différence entre eux, réside avant tout dans la valeur de leur conductibilité électrique, cette différence n'est pas seulement quantitative mais aussi qualitative, sous l'influence d'un facteur donné, ces facteurs sont les impuretés, la température et le champ électrique.

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.

2.5.1. Types des semi-conducteurs

2.5.1.1. Les semi-conducteurs du type n

Les semi-conducteurs de type n possèdent des niveaux additionnels entre la bande de valence et la bande de conduction. Ces niveaux additionnels sont occupés à basse température s'il y'a une excitation énergétique convenable, alors leurs électrons peuvent passer dans la bande de conduction vide (figure 2.2) [47].

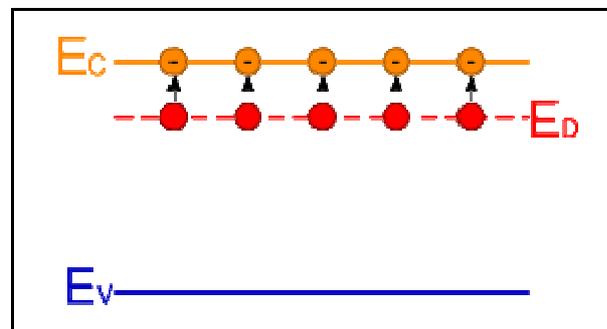


Figure 2.2 : Semi-conducteur de type n

Le dopage de type n 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. Ces oxydes métalliques existent sous un seul état d'oxydation.

2.5.1.2. Les semi-conducteurs de 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 (figure 2.3). 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 [48].

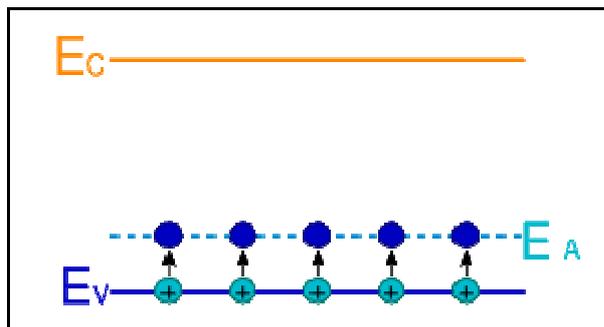


Figure 2.3 : Semi-conducteur de type p

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

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+}).

Les semi-conducteurs n et p sont classés selon leurs propriétés électroniques dans le tableau 2.1 :

Tableau 2.1 : Classification des semi-conducteurs de type n et p

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

2.6. Le dioxyde de titane

Le dioxyde de titane (TiO_2) est largement répandu comme pigment blanc pour les peintures, les plastiques, les céramiques, les médicaments... etc.

C'est un semi-conducteur utilisé comme catalyseur pour la dégradation des polluants organiques sous l'action des radiations UV.

Le TiO_2 sous forme pulvérulente est très utilisé en photocatalyse hétérogène, car il est très stable, non toxique, efficace, peu coûteux et ne libère pas de métaux lourds, ce qui permet son utilisation à l'échelle industrielle.

C'est, de plus, un excellent support pour les métaux du groupe VIII. Des catalyseurs à base de nickel et de fer déposés sur TiO_2 sont employés respectivement pour l'hydrogénation du monoxyde de carbone, et la synthèse de l'ammoniac.

Dans le domaine de la photochimie, le dioxyde de titane permet l'initiation de réactions telles que la photolyse de l'eau, la photoréduction de l'azote, et la purification d'effluents liquides et gazeux.

Ces phénomènes sont basés sur la création de paires électron-trou lorsque les photons utilisés ont une énergie supérieure à la bande interdite de TiO_2 , générant ainsi un système oxydo-réducteur [50].

Il existe plusieurs formes allotropiques du dioxyde de titane. Le TiO_2 cristallise le plus souvent en structure rutile mais l'anatase et la brookite sont notamment deux autres formes polymorphiques qui peuvent être rencontrées.

Il a été prouvé et démontré dans plusieurs cas que l'anatase est photocatalytiquement plus active que le rutile [49].

2.6.1. Les différentes structures du dioxyde de titane

2.6.1.1. Le rutile

La structure TiO_2 rutile, dont la maille élémentaire est quadratique (figure 2.4), se décrit comme un empilement hexagonal compact d'atomes d'oxygène dont un site octaédrique sur deux est occupé par un ion Ti^{4+} .

Dans sa forme stoechiométrique, le réseau de Bravais est tétragonal et contient six atomes par maille. Ses paramètres cristallins sont :
 $a = 0,45937 \text{ nm}$ et $c = 0,29581 \text{ nm}$ [50].

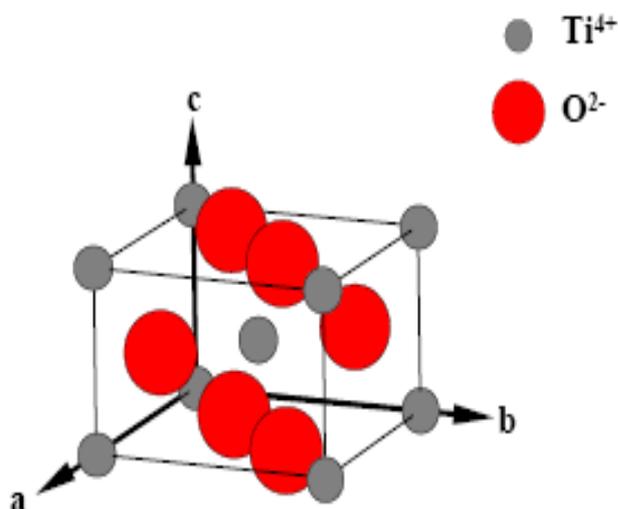


Figure 2.4 : Maille quadratique du TiO_2 rutile

C'est la forme la plus dense du dioxyde de titane, stable à hautes températures et hautes pressions. Lorsqu'il est stoechiométrique, le TiO_2 rutile est isolant avec une bande interdite d'environ 3 eV.

2.6.1.2. L'anatase

La maille de l'anatase est quadratique et contient quatre unités fondamentales TiO_2 . Ses constantes de réseau sont : $a = 0,378 \text{ nm}$ et $c = 0,951 \text{ nm}$ (figure 2.5).

En tant que matériau massif, l'anatase se transforme de façon irréversible en rutile à une température d'environ 820°C [50].

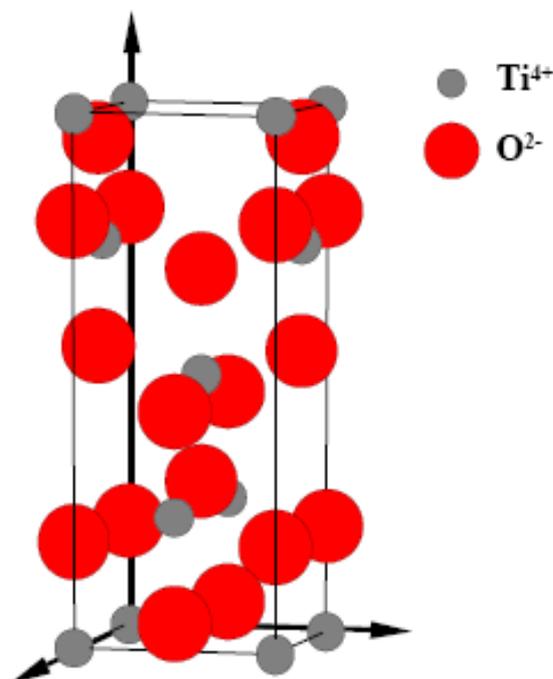


Figure 2.5 : Maille quadratique du TiO_2 anatase

2.6.1.3. La brookite

La brookite a une forme orthorhombique avec une structure plus complexe, bien que les distances Ti-O soient similaires aux autres structures, et est principalement observée à haute température.

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 .

2.7. Facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

2.7.1. La photolyse directe

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

L'absorption d'un quantum 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 [51,52].

$$\phi = \frac{r}{I_a} \quad (2.13)$$

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,

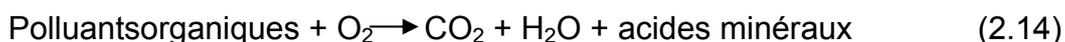
- ↪ Si $\phi = 1$: chaque photon absorbé produit une transformation chimique ;
- ↪ Si $\phi < 1$: d'autres processus de désactivation entrent en compétition avec la transformation chimique ;
- ↪ Si $\phi > 1$: une réaction en chaîne se met en place à partir d'un produit de transformation chimique.

Le domaine de longueur d'onde utilisé se situe généralement entre 200 et 700 nm (UV et visible). Les radiations dans le proche infrarouge sont, en

général, trop peu énergétiques pour amorcer des réactions chimiques. Cependant, il ne y'aura pas de dégradation.

2.7.2. Influence de l'oxygène dissous

Dans la purification de l'eau par photocatalyse hétérogène, les polluants sont généralement d'origine organique. L'équation de la réaction en présence d'oxygène peut s'écrire :



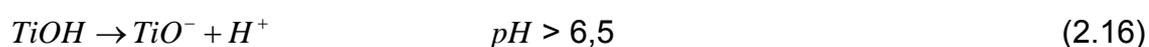
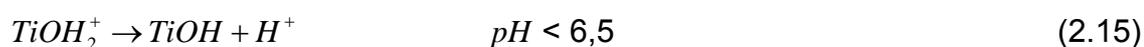
L'oxygène est nécessaire pour la minéralisation complète et ne doit pas être en compétition au niveau de l'adsorption avec d'autres espèces réactives sur le catalyseur. L'oxygène limite la recombinaison trou/électron et forme des espèces $\text{O}_2^{\cdot -}$ très réactives.

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

Une entrée d'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut être oxygénée par une vive agitation sous une pression atmosphérique.

2.7.3 Influence du pH

Le pH en solution affecte énormément l'efficacité du catalyseur TiO_2 . Il peut avoir une influence sur sa charge de surface et la taille des agrégats. Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro (pH_{PZC}). Il est de 6,5 environ pour le TiO_2 . La surface de l'oxyde est chargée positivement aux pH inférieurs au point de charge zéro et négativement aux pH supérieurs comme le montre les équations ci-dessous [53]:



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.

Le pH de la solution peut affecter la forme moléculaire d'un substrat ionisable en fonction de son pKa. Or, lorsqu'un pH donné, les molécules du substrat et la surface de TiO_2 ont des charges opposées, les interactions électrostatiques augmentent, ce qui favorise l'adsorption. Donc, la vitesse de dégradation est proportionnelle à la quantité de soluté adsorbé sur la surface.

2.7.4. 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 engagée. Cela indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine valeur de concentration en catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse en catalyseur [54,55]. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de travail du photoréacteur.

En effet, pour une quantité bien définie de TiO_2 , il est nécessaire de 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.

Pour bien caractériser un réacteur, il faut déterminer la quantité minimale de catalyseur pour laquelle la vitesse de réaction est la plus grande. Généralement, la vitesse de réaction augmente très faiblement avec la concentration en catalyseur, sauf aux faibles concentrations (inférieures à 100 mg/L) où le phénomène est plus visible. Après que la vitesse de réaction se soit stabilisée pour des concentrations plus élevées en TiO_2 , la vitesse de réaction

va diminuer. Alors, il n'est pas nécessaire d'augmenter la concentration en catalyseur.

2.7.5. Influence de la température

En principe, entre 10 et 80°C, la température n'a qu'un effet minime sur le phénomène électronique de la photocatalyse. Le système photocatalytique ne requiert pas de chaleur car il s'agit d'un processus d'activation photonique. 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. De plus, 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 exothermique des polluants est défavorisée [56].

2.7.6. Influence d'ions en solution

La présence d'ions métalliques est courante dans les eaux naturelles et dans les rejets industriels. Ces ions affectent sensiblement la vitesse et l'efficacité des réactions photocatalytiques. Ainsi, la variation de la vitesse de photodégradation a été observée pour les hydrocarbures aromatiques, les acides benzoïques, les composés phénoliques, et d'autres composés organiques en présence d'ions métalliques, essentiellement Cu^{2+} , Fe^{3+} et Ag^+ [57]. Sykora [58] et coll. ont 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. La vitesse d'annihilation

trou/électron étant réduite, la quantité de radicaux hydroxyles à la surface du TiO_2 en est augmentée.

2.7.7. 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 hydroxyles nécessaires aux réactions.

2.8. Application de la photocatalyse

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

Elle a reçu beaucoup d'attention ces dernières années en raison de son efficacité à dégrader nombre de polluants dans les eaux, et ce dans des conditions relativement douces (pas de chauffage). Plusieurs études ont évalué l'efficacité du procédé TiO_2/UV pour le traitement de mélanges de contaminants dans des eaux usées, des sols ou de l'air

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. Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le TiO_2 , des procédés solaires ont été mis en place [59].

2.9. Cinétique de la photocatalyse

Beaucoup d'auteurs affirment que, pour une faible variation, l'expression de la vitesse de photominéralisation des polluants organiques suit la loi de Langmuir-Hinshelwood (L-H). Quatre cas sont alors possibles [60] :

- La réaction a lieu entre deux substances adsorbées.
- La réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé.
- La réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution.
- La réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Dans tous les cas, l'expression de l'équation est similaire au modèle L-H. Pour les études cinétiques seulement, il n'est pas possible de déterminer si le processus a lieu à la surface du catalyseur ou en solution. Bien que l'isotherme de L-H ait été rapidement utilisée dans la modélisation, il est généralement admis que la constante de vitesse et l'ordre sont «apparents ». Ils servent à décrire la vitesse de dégradation, et peuvent être utilisés pour optimiser un réacteur, mais ils n'ont pas de réalité physique, et ne peuvent être utilisés pour identifier les réactions de surface.

Dans le traitement des données à partir du modèle L-H, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, deux situations extrêmes sont définies pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur : (i) le substrat et l'eau sont en compétition d'adsorption sur les sites actifs du catalyseur (ii) le réactant et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes sites actifs du catalyseur.

En accord avec le modèle de L-H, la vitesse de réaction (r) est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le substrat (θ_x) l'expression obtenue est la suivante [60] :

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC + K_s C_s} \quad (2.17)$$

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1 + KC} \quad (2.18)$$

Où k_r est la constante de vitesse de la réaction, K est la constante d'adsorption du réactant, C est la concentration au temps t , K_s est la constante d'adsorption du solvant et C_s la concentration en solvant (dans l'eau $C_s \approx 55,5$ M). Comme $C \ll C_s$ et C_s est pratiquement constant, la partie recouverte par l'eau est toujours identique. En intégrant l'équation précédente, on obtient :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + \frac{K}{1+k_s C_s}(C_0 - C) = \frac{k_r K}{1+k_s C_s} t \quad (2.19)$$

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) + K(C_0 - C) = k_r K t \quad (2.20)$$

Quand C_0 est très faible, l'équation peut être réduite en une équation de cinétique du premier ordre [60] :

$$\text{Ln}\left(\frac{C_0}{C}\right) = k' t \quad (2.21)$$

Ainsi, si $\text{Ln}(C_0/C)$ est tracé en fonction du temps (ou, de l'énergie accumulée), une droite est obtenue qui permet de déterminer la constante de vitesse apparente. De même, aux fortes concentrations, les équations peuvent être simplifiées pour s'adapter à l'ordre zéro. L'équation devient alors $(C_0 - C) = k_r t$.

En adoptant le modèle L-H, et en se basant sur des données expérimentales des droites sont obtenues par le principe de linéarité des équations. Dans le but d'estimer les paramètres, il est usuel d'écrire l'équation (2.18) comme suit [61] :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad (2.22)$$

Finalement, les équations (2.23) et (2.24) sont obtenues à partir des équations (2.19) et (2.20) où la concentration est la moitié de la concentration initiale ((C/C₀) = 0,5) [60]:

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)(1 + K_s C_s)}{k_r K} + \frac{0,5C_0}{k_r} \quad (2.23)$$

$$t_{1/2} = \frac{\text{Ln}(2)}{k_r K} + \frac{0,5C_0}{k_r} \quad (2.24)$$

La photo décomposition conduit à des intermédiaires qui peuvent s'adsorber à la surface du catalyseur. La concentration de ces intermédiaires varie en fonction de la vitesse de leur minéralisation. L'équation (2.18) devient alors :

$$r = \frac{k_r K C}{1 + K C + \sum_{i=1}^n K_i C_i} \quad (2.25)$$

Où i est le nombre d'intermédiaires formés durant la dégradation (le solvant est inclus dans la somme).

La connaissance des vitesses de réaction et comment la vitesse de réaction est influencée par les différents paramètres est importante pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. Les constantes de vitesses de réaction de L-H sont utilisées pour comparer les vitesses de réaction sous différentes conditions expérimentales. Une fois que les constantes k_r et K ont été évaluées, la disparition du réactant peut être estimée si tous les facteurs restent constants. Ainsi, une série de tests à différentes concentrations en substrat ont été nécessaires pour démontrer que les résultats expérimentaux peuvent être ajustés avec ce modèle.

2.10. Avantages et inconvénients de la photocatalyse

Les avantages majeurs que possède la technique photocatalytique :

- Une majorité de composés organiques et minéraux peuvent être dégradés.
- Une vaste gamme de concentrations peut être traitée.
- Il n'est pas nécessaire d'ajouter d'autres réactifs, donc pas d'additif chimique.
- La réaction photocatalytique a lieu à température ambiante et à pression atmosphérique, l'activation chimique est réalisée exclusivement par l'irradiation photonique. Des procédés opérationnels entre 20°C et 80°C environ. Ces conditions thermiques permettent d'utiliser des appareillages peut coûteux comme le plastique.
- Des sources ultraviolettes disponibles sur le marché.
- La mise en oeuvre de la photocatalyse est simple et économique ; de plus, elle ne nécessite qu'un faible encombrement ce qui la rend utilisable dans des espaces restreints.

D'un autre côté, il existe quelques inconvénients de cette technique :

- Un choix limité du photocatalyseur. Pour l'instant, seulement le dioxyde de titane est connu pour ces qualités de photocatalyseur efficace dans le traitement des eaux. Mais pour des polluants spécifiques, il serait judicieux d'avoir une palette de catalyseurs pour choisir celui qui résiste à la corrosion, le moins cher, le plus efficace.
- La récupération du photocatalyseur est difficile, une partie est soluble dans la solution et une autre partie est en suspension. L'idéale est de fixer sur des supports comme les fibres ou de l'intégrer dans la structure d'une matrice comme l'argile.

CHAPITRE 3

GENERALITES SUR LES ARGILES

3.1. Introduction

Les argiles sont définies depuis le 19^{ème} siècle comme des minéraux de petite taille. Le terme "argile" désigne non seulement une formation rocheuse et la matière première qui en résulte mais il définit aussi un domaine granulométrique comprenant des particules, dont le diamètre est inférieur à 2µm.

L'argile est généralement un mélange de phases solides de compositions diverses et de minéraux argileux responsables de ses propriétés : gonflement, plasticité et propriétés d'adsorption.

Le caractère argileux est lié à 4 types de critères (Caillère *et al*, 1982a et b) [62] [63] :

- division : les minéraux doivent présenter une faible granulométrie (< 2 µm).
- faciès : les particules dissymétriques à tendance lamellaire peuvent glisser les unes sur les autres, ce qui leur confère une certaine plasticité. Cette forme favorise également le piégeage des liquides, en particulier de l'eau.
- dispersion : ces espèces doivent pouvoir constituer des suspensions colloïdales plus ou moins stables avec l'eau. Les propriétés interfaciales doivent donc jouer un grand rôle.
- constitution chimique : ce sont des silicates car seuls ces composés semblent pouvoir être caractérisés par les propriétés qui viennent d'être évoquées. Ils sont souvent désignés par le terme de phyllosilicates.

Les minéraux argileux et les argiles sont étudiés dans de nombreux domaines, Pour les Géologues, les argiles apportent des informations sur les conditions environnementales (source, condition de formation, diagenèse...).

Les ingénieurs pétroliers déduisent les conditions thermiques des gisements (degré de maturation).

Les ingénieurs civils s'intéressent aux propriétés des argiles en tant que matériel industriel (réfractaires, matériaux de construction).

Les agronomes analysent les propriétés d'hydratation et d'adsorption des argiles pour concevoir les fertilisants.

Quelque soit la discipline, la structure cristalline des argiles est importante car elle est responsable des propriétés spécifiques du minéral [64].

3.2. Origine des minéraux argileux

Les minéraux argileux résultent soit de l'altération physique, c'est-à-dire de la désagrégation d'une roche préexistante (minéraux primaires); soit de l'altération chimique (minéraux secondaires). Dans ce cas, ils sont formés par transformation d'un minéral (minéraux transformés) ou par précipitation à partir d'une solution (minéraux néoformés) [70,71].

Il existe 3 modes de formation des minéraux argileux, issus de mécanismes différents

- sur les conditions d'altération au niveau de la région source;
- sur les conditions de transport;
- sur les conditions géochimiques environnementales [72-73].

3.3. Définition

Les argiles sont des aluminosilicates appartenant à la famille des phyllosilicates hydratés [65,67]. Leur structure cristalline conditionne leurs propriétés chimiques. Elles sont constituées d'une superposition de feuillets de 7 à 10 Å d'épaisseur. Ces feuillets sont composés de couches de tétraèdres SiO_4 (couches T) et de couches d'octaèdres AlO_6 (couches O) en alternance.

Ils sont séparés par des espaces interfoliaires dans lesquels se placent divers cations. Quatre ions principaux forment la trame structurale des feuillets (Si^{4+} , Al^{3+} , O^{2-} et OH^-). Les différentes argiles (illites, smectites, kaolinites,...) se distinguent par la structure et la composition chimique des feuillets et par les

espaces interfoliaires qui varient : espacement et nature des éléments intercalés (eau, cations divers tels que K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Les smectites se trouvent uniquement sous forme de très petites particules [65].

Le feuillet est composé de deux couches tétraédriques enserrant une couche octaédrique (T/O/T). Les tétraèdres pointent vers la couche octaédrique avec laquelle ils partagent un anion O^{2-} .

La smectite la plus abondante est la montmorillonite (Figure 3.1), sa formule est : $Si_4 O_{10} Al_{5/3} Mg_{1/3} Na_{1/3} (OH)_2$.

Dans les ouvrages de référence, il existe différentes propositions de définitions. Par exemple, Eslinger & Peaver (1988) proposent de définir les argiles comme un minéral qui domine dans la fraction fine inférieure à 2 μm des roches et des sols.

Par contre, Weaver (1989) regroupe tous les minéraux phyllosilicatés sans aucune connotation de taille et propose pour éviter les confusions d'utiliser le terme de "physils" [64,69].

La translation dans les trois dimensions de l'espace du volume élémentaire ou maille constitue le cristal, dont la symétrie est définie par les propriétés et le mode d'empilement de ces fractions simples.

Le plan d'atomes est ici défini par deux motifs structuraux : le tétraèdre et l'octaèdre. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets.

Les trois oxygènes formant la base sont mis en commun avec les trois autres tétraèdres avoisinants. L'association de plusieurs tétraèdres sur un plan forme la couche tétraédrique (Figure 3.2).

L'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyle disposés aux sommets de l'édifice.

De la même façon que les tétraèdres, l'association d'octaèdres forme la couche octaédrique (Figure 3.2). Les deux couches s'associent en mettant en commun les atomes d'oxygène des sommets.

Cette association peut avoir lieu entre une couche d'octaèdres et une ou deux couches de tétraèdres. Cette combinaison donne un feuillet élémentaire. Les forces qui associent les éléments de ce feuillet sont de natures ioniques et particulièrement stables.

Les principaux groupes de minéraux argileux sont caractérisés par un nombre constant de ces plans formant un ensemble de feuillets. L'épaisseur de celui-ci est une des caractéristiques essentielles du minéral.

L'espace interfoliaire ou distance basale est l'espace séparant 2 feuillets. Le plus souvent il contient des cations, des hydroxydes ou des groupes hydroxylés [69].

Du fait de leurs propriétés physiques et physico-chimiques, les argiles jouent un rôle fondamental dans les processus intervenant dans les sols. Ces propriétés résultent, à la fois, des caractéristiques intrinsèques aux argiles (composition chimique, structure et morphologie) et des conditions physico-chimiques dans lesquelles elles se trouvent.

De par leurs conséquences sur les phénomènes aux interfaces, la taille, la forme et la surface spécifique sont les caractéristiques morphologiques les plus importantes [66].

Elles dépendent de la granulométrie, de la structure minéralogique et de la répartition des charges. La granulométrie confère aux argiles des propriétés analogues à celles des substances colloïdales.

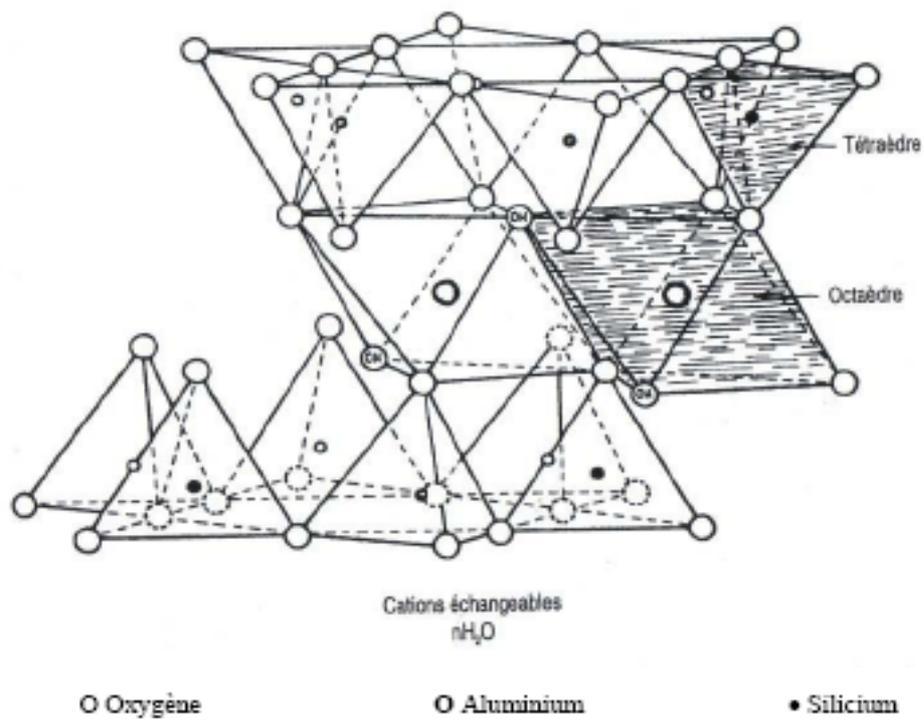


Figure 3.1 : Modèle structural de montmorillonite

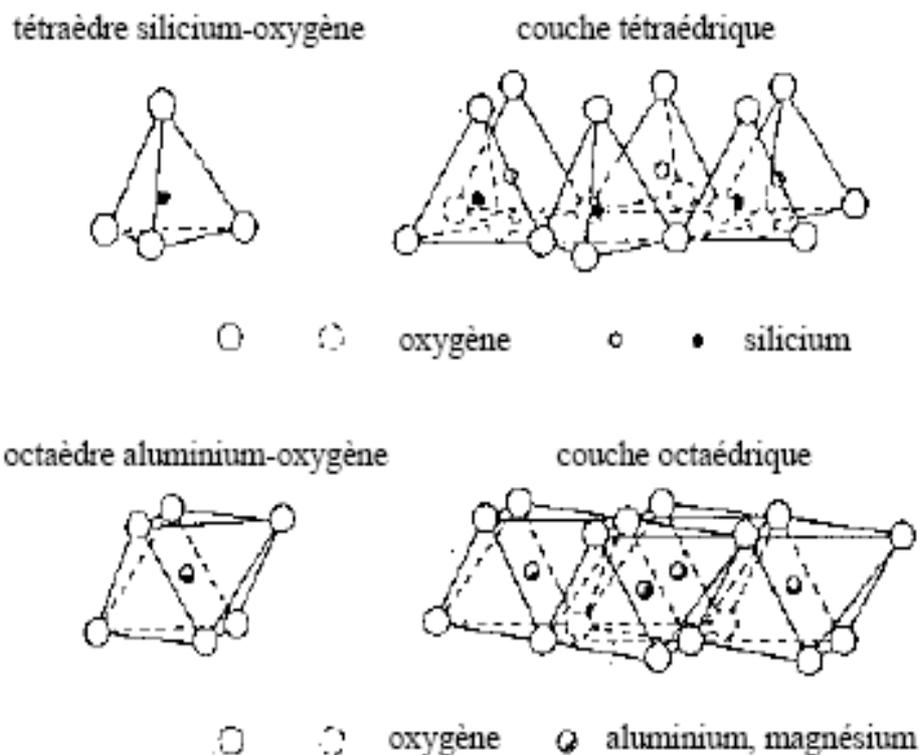


Figure 3.2 : Représentation des tétraèdres de silicium et des octaèdres d'aluminium ou de magnésium, ainsi que leur agencement en couches

La structure des argiles, organisées en feuillets et espaces interfoliaires de dimensions variables, conduit aux caractéristiques et propriétés générales suivantes :

- très grande surface spécifique [68] (somme des surfaces externes et internes) (tableau 3.1), les argiles développant les plus grandes surfaces spécifiques auront des propriétés de sorption importantes, d'où leur implication fréquente dans les études des sols,

- possibilité d'insertion dans les espaces interfoliaires d'ions métalliques, de molécules organiques et d'eau en quantité parfois importante.

La présence de charges électriques [68] va conditionner la réactivité physico-chimique des constituants avec les ions en solution ou d'autres constituants (molécules organiques ionisables).

Les minéraux argileux peuvent fixer puis relarguer des cations métalliques. Leur capacité d'échange cationique dépend du type d'argile [68] : elle est relativement faible pour les illites et la kaolinite mais importante pour les smectites (tableau 3.1).

Tableau 3.1 : Propriétés de surface de trois argiles d'après Robert [68].

argiles	Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	capacité d'échange cationique (CEC) (meq/100g)	charge de surface
Kaolinite	5 à 20 (externe)	1 à 20	variable
Smectites	800 (externe + interne)	90 à 120	fixe
Illites	100 à 200 (externe + interne)	10 à 40	fixe

3.4. Classification des argiles

Pour pouvoir classer les argiles, plusieurs facteurs ont été pris en considération tels que la composition, le type de la structure et la capacité d'échange cationique (CEC).

Selon la structure on distingue trois groupes :

- Un groupe constitué d'une couche tétraédrique et une couche octaédrique (T.O) ou 1 :1.
- Un groupe constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T.O.T) ou 2 :1.
- Un groupe constitué de deux couches octaédriques et deux couches tétraédriques (T.O.T.O) ou 2 :1 :1.

Chaque groupe est divisé en deux sous groupes suivant que les couches octaédriques sont di ou trioctaédriques (tableau 3.2)

Trois grandes familles ont été mises en évidence :

- Famille des kaolino-halloysitiques (feuillet à deux couches) 7 Å.
- Famille des montmorillonites (feuillet à trois couches) 10 Å.
- Famille des chlorites à 14 Å ou famille des minéraux.

Tableau 3.2 : La classification des principaux groupes des minéraux argileux et de leurs espèces [74]

Groupe de Minéraux argileux	Espèce Minérale	Epaisseur de feuillet (Å)	Structure T= couche de tétraèdres O= couche d'octaèdres
Kaolinites	Kaolinite	7	Minéraux à 2 couches T-O T-O
	Halloysite	7	
	Dickite	7	
Smectites	Montmorillonite	10	Minéraux à 3 couches T-O-T T-O-T
	Saponite	15	
	Beidellite	10	
	Nontronite		
Illites	Illite	10	H ₂ O, cations
Vermiculites	Vermiculite	14,5	
Micas	Muscovite		
	Biotite		
Chlorites	Chlorite	14	Minéraux à 4 couches T-O-T-O T-O-T-O
Sepiolites plygoskites	Sepiolite	12	Minéraux en lattes T-O-T T-O-T T-O-T
	(écume de mer)	12	
	Attapulgite		

3.5. La bentonite

3.5.1. Historique

A la fin du 19^{ème} siècle, un dénommé William Taylor, citoyen américain de la province du 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", le regard de Fort Benton, ville de la province du Wyoming, proche des gisements de M.Taylor.

Les bentonites sont en fait des argiles, dont la particularité principale réside dans leur haute teneur en montmorillonite. Le nom de montmorillonite provient de Montmorillon, un village du sud de la France où ce minéral aurait vraisemblablement été découvert, à l'origine.

Au début du 20^{ème} siècle, les propriétés de la bentonite ont été étudiées et exploitées, particulièrement par l'industrie américaine du pétrole (forages) qui s'est appliquée à développer des applications industrielles pour ce matériau [75].

3.5.2. Définition

La bentonite qui est formée par le vieillissement de cendres volcaniques (50-130 millions d'années) est une argile minérale aux caractéristiques d'expansion d'adsorption et de très faible perméabilité.

Son composant minéral principal avec un plus grand pouvoir d'adsorption est la montmorillonite. Parmi les autres composants de la bentonite, citons la cristobalite, le quartz, le mica, feldspath...etc.

Dans l'eau la bentonite gonfle de 10 à 15 fois son volume original et absorbe 6,5 fois son poids en eau. Il s'agit donc d'une argile à grande surface avec une capacité d'échange cationique de 80 à 150 meq/100g, une capacité d'échange anionique d'environ 25 meq/100g [75].

3.5.3. Gisements de la bentonite en Algérie

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants économiquement se trouvent dans l'Oranie (ouest Algérien). On relève en particulier la carrière de Maghnia (Hammam Bouhrara), et Mostaganem (M'zila).

La région de Hammam Bouhrara renferme plusieurs gisements, les réserves géologiques globales sont de 11 000 000 t, les réserves exploitables du gisement Roussel sont de 11000 t/an.

Pour le gisement de M'zila, les réserves géologiques sont de 1 500 000 t, les réserves exploitables sont de 700 000 tonnes [76].

3.6. Les argiles pontées

Vers la fin des années 1970, les chercheurs ont développé les argiles pontées pour la première fois. Elles sont obtenues par l'échange ionique des argiles de smectite avec les polycations en métal qui s'intercalent entre les couches d'argiles [83].

En 1984, suite au développement du raffinage du pétrole et de la production de produits chimiques, on a enregistré une nette augmentation de la consommation mondiale de catalyseurs dépassant la somme de deux milliards de dollars (CHEMICAL WEEK, june 26, 1984). Des fournisseurs de catalyseurs et même les compagnies de pétrole se sont consacrées pour le développement de nouveaux catalyseurs possédant des avantages technologiques nécessaires pour concurrencer dans le marché. En raison du coût réduit des argiles pontées d'un côté et leur activité considérable d'un autre côté, elles ont suscité l'attention considérable des ingénieurs de pétrole [84].

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 des polluants, vu leur grande capacité

d'adsorption et surface spécifique qui facilite la rétention des polluants et leurs produits intermédiaires [85-87].

On appelle argile pontée [77] une argile modifiée par intercalation des espèces organiques ou inorganiques entre les feuillets, selon le protocole général présenté dans la figure 3.3.

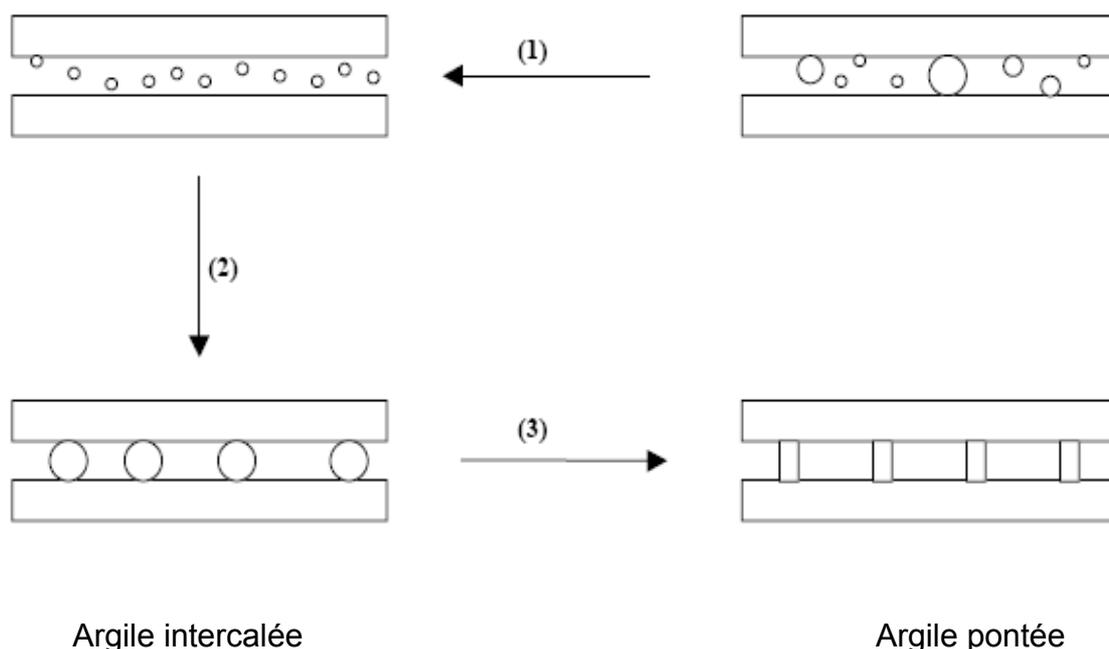


Figure 3.3 : Schéma du pontage des argiles

- (1) purification de l'argile, homoionisation sodique
- (2) intercalation de l'argile purifiée
- (3) solidification du pontage

L'argile est tout d'abord purifiée de façon à en éliminer les impuretés cristallines, à remplacer tous les cations échangeables par des ions Na^+ et à avoir des fractions granulométriques bien définies (1). Une solution pontante est préparée puis l'argile purifiée est mise en contact avec cette solution (2). La solidification du pontage par calcination permet l'intercalation irréversible de l'argile par le polycation métallique (3).

Le rapport métal/OH, la concentration finale en métal et le temps de maturation de chaque solution pontante, ainsi que le ratio solution pontante/argile modifiée influent sur la distance basale obtenue. Le fait d'insérer des piliers inorganiques (généralement des hydroxydes métalliques) permet d'écartier les feuillets et de créer un espace interfoliaire plus important, donc favorisant l'adsorption [78,79, 80] La distance basale doit donc être la plus grande possible.

Divers travaux ont permis de déterminer les paramètres optimums pour la synthèse de montmorillonite pontée à l'aluminium [80,81] ou au titane [82].

La montmorillonite pontée par le titane a été préparée pour la première fois par Sterte en 1986 et Yamanaka en 1987. Ils ont employé le $TiCl_4$, $TiSO_4$ et l'isopropoxyde de titane, en tant que réactifs primaires pour la préparation des agents de pontage [82].

Le choix du titane comme agent intercalant vise un double objectif. Il accélère le processus de photodégradation des molécules aromatiques en présence de la lumière ultraviolette et permet d'obtenir des argiles à piliers de titane très efficaces : grands espacements interfoliaires, grande acidité et un réseau microporeux très développé [89].

Il est évident que le pontage réussi entraîne deux conséquences immédiates : une augmentation de la distance basale d_{001} qui est mesurée par DRX, et une augmentation de la surface spécifique. Le terme « argile pontée » ne peut être utilisé si les deux critères ne sont pas simultanément satisfaits. Cependant, ils sont loin de suffire pour la caractérisation structurale [90].

CHAPITRE 4

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Le présent chapitre englobe les techniques de préparation et de caractérisation des différents catalyseurs à base de bentonite pontée par le dioxyde de titane et le tungstène, et leur application dans la dégradation photocatalytique du pentachlorophénol.

4.1. Produits et réactifs chimiques utilisés

- Bentonite de Roussel (Maghnia)
- Chlorure de sodium (Na Cl) 99,0 % (Panreac)
- Nitrate d'argent (AgNO₃) 99,9 % (Ampere)
- Tetra-isopropoxyde de titane Ti(OC₃H₇)₄ 97 % (Aldrich)
- Acide chlorhydrique (HCl) 37,5 % (Chiminova)
- (méta) tungsténate d'ammonium hydraté (H₂₆N₆O₄₁W₁₂ .aq)
- Hydroxyde de sodium (NaOH) 98 % (Prolabo)
- Dioxyde de titane (TiO₂) Degussa (P 25)
- Pentachlorophénol (PCP) (C₆Cl₅OH)

4.2. Appareillages

- Centrifugeuse (Eppendorf 5804)
- Etuve (MLW WS 100)
- Four micro-onde (Delonghi)
- Four (Naber D-8500)
- pH mètre (Scott gerate CG820)
- Pompe péristaltique (VEB MLW labotechnik DP2-2)
- Photoréacteur
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (8500 TECHCOMP)

4.3. Méthodes d'analyse

4.3.1. Spectrophotométrie UV-Visible

L'ultra-violet et le visible permettent le développement des spectres électroniques des molécules. La partie du spectre utilisée en chimie organique s'étend de :

- 200 à 400 nm pour l'UV.
- 400 à 800 nm pour le visible.

Le spectre d'absorption UV du pentachlorophénol a été réalisé avec un spectrophotomètre de type UV- VIS 8500 TECHCOMP à double faisceaux, piloté par un micro-ordinateur dans une cuve ou cellule en quartz d'un centimètre d'épaisseur.

L'absorption optique d'une substance en solution peut être obtenue par la loi de Beer-Lambert, qui s'exprime comme suit :

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \varepsilon.L.C \quad (4.1)$$

Avec : I_0 : intensité du faisceau incident

I : intensité du faisceau transmis

A : l'absorbance

ε : coefficient d'extinction molaire ($\text{L. mol}^{-1} .\text{cm}^{-1}$)

C : concentration (mol. L^{-1})

L : épaisseur de la cellule (cm)

Pour toutes nos expériences, nous avons préparé une solution mère de PCP de 10 ppm de concentration.

Par un balayage de la solution aqueuse du PCP dans le domaine de 180 à 400 nm, on a déterminé la longueur d'onde maximale d'absorption de ce polluant, qui est 214 nm.

A l'aide d'une série de solutions de PCP à différentes concentrations connues, nous avons tracé la courbe d'étalonnage correspondante à cette solution.

Les concentrations des solutions inconnues seront déterminées à partir de l'équation de cette courbe ($Abs = f(C)$).

4.3.2. Méthodes de caractérisation des produits argileux

4.3.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X sur un échantillon argileux. Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phases vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté.

C'est une technique largement utilisée pour la détermination des espacements basaux entre les feuillets, et par conséquent la hauteur du pilier intercalé. L'espacement basal est déterminé sur le spectre de diffraction à partir de la loi de Bragg. Celle-ci donne la relation entre l'inter distance réticulaire «d» d'un cristal ou des feuillets d'argile et l'angle d'incidence du faisceau des rayons X de longueur d'onde λ qui frappe les plans réticulaires, et est diffracté en concordance de phase, avant d'être détecté, d'où la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (4.2)$$

Où

n: nombre entier correspondant à l'ordre de la diffraction

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé

d: espace basal, entre 2 plans parallèles successifs du réseau cristallin

θ : angle de diffraction entre le faisceau incident et le réseau de plans

L'appareil utilisé est un diffractogramme de marque < PHILIPS > de type X' Pent Pro MPD, utilisant une anticatode en cuivre (radiation $\lambda_{\text{Cu } k\alpha} = 1,5405 \text{ \AA}$) complètement piloté par un ordinateur utilisant des logiciels d'analyse et d'identification.

4.3.2.2. Spectrophotométrie infrarouge (IR)

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations très importantes sur les énergies de liaisons des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons à l'intérieure d'une structure.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformateur 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 $400 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Les produits analysés sont la bentonite brute, la Mont-Na, et les catalyseurs préparés à base de titane et de tungstène.

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

4.4. Préparation des catalyseurs

4.4.1. Purification de la bentonite

L'objectif de cette partie de notre étude est la purification de la bentonite brute en éliminant les impuretés cristallines (quartz, feldspath et calcite) et la rendre homoionique sodique (Mont-Na).

Pour cela nous avons préparé une suspension de bentonite (10 %) dans l'eau distillée. Cette suspension est soumise à une agitation mécanique pendant une durée de 8 heures afin de l'homogénéiser complètement. Après décantation, on enlève le surnageant et on le remplace par une solution de chlorure de sodium (NaCl) (1 N) et le mélange est soumis de nouveau à une forte agitation pendant 4 heures afin de permettre un bon échange cationique. Cette opération est répétée 4 fois.

L'étape qui suit consiste à éliminer l'excès de NaCl grâce à plusieurs lavages répétés par l'eau distillée, jusqu'à ce que la séparation de la phase aqueuse devienne difficile. La suspension de montmorillonite est mise dans des éprouvettes de 2 litres, elle est récupérée par siphonage après une décantation de 8 h, on récupère la suspension d'une profondeur de 10 cm qui représente les particules de dimension inférieure à 2 μm .

Cette suspension récupérée par siphonage est soumise à une centrifugation pour éliminer les impuretés restantes et récupérer la Mont-Na. Dans le but d'éliminer l'excès de NaCl, on a soumis cette suspension à une dialyse en utilisant des sacs d'acétate de cellulose à l'intérieure duquel est placée cette suspension. On plonge les sacs dans des récipients remplis à l'eau distillée pendant 24 heures. Cette opération de dialyse est répétée plusieurs fois en contrôlant la migration des ions chlorures grâce aux tests de nitrate d'argent (AgNO_3).

Après cette étape, les fractions de montmorillonite symbolisées par Mont-Na sont séchées dans une étuve à 40 °C pendant 72 heures. La figure 4.1 résume les différentes étapes de la purification.

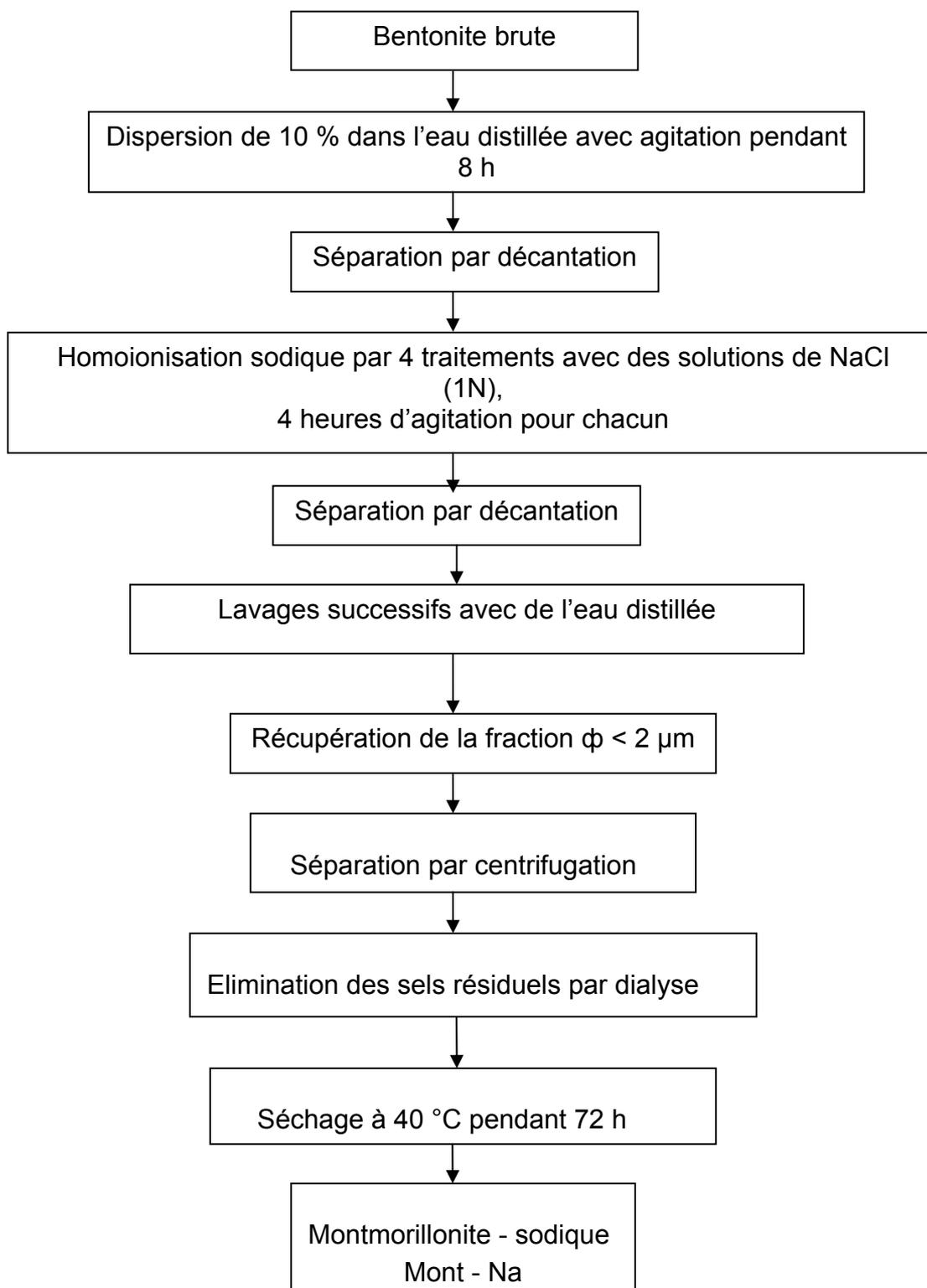


Figure 4.1 : Purification de la bentonite

4.4.2. Procédure d'intercalation

4.4.2.1. Préparation de la solution pontante

Le polymère cationique a été préparé à partir d'une solution de tetra-isopropoxyde de titane ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$) qui s'ajoute goutte à goutte sur une solution de HCl avec une forte agitation pendant 3 heures.

Cette opération a été réalisée dans les conditions opératoires suivantes :

- Le rapport molaire HCl / Ti = 4
- Une concentration de HCl = 1 mole / L
- Temps de maturation du polymère est de 3 heures

4.2.2.2. Insertion du polymère cationique dans la Mont-Na

Le polymère préparé est ajouté goutte à goutte à l'aide d'une pompe péristaltique avec un débit de 1 ml/min à 1% d'une solution de Mont-Na, 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 heures pour assurer l'insertion des polycations dans les espaces interfoliaires de la montmorillonite.

Le catalyseur ainsi obtenu est lavé plusieurs fois pour éliminer l'excès de polymère.

Le complexe inorgano-montmorillonite récupéré est calciné aux micro-ondes à puissance moyenne pendant 10 minutes.

Le catalyseur résultant est indiqué ci-après comme Mont-TiO_2 . La figure 4.2 résume le protocole d'intercalation.

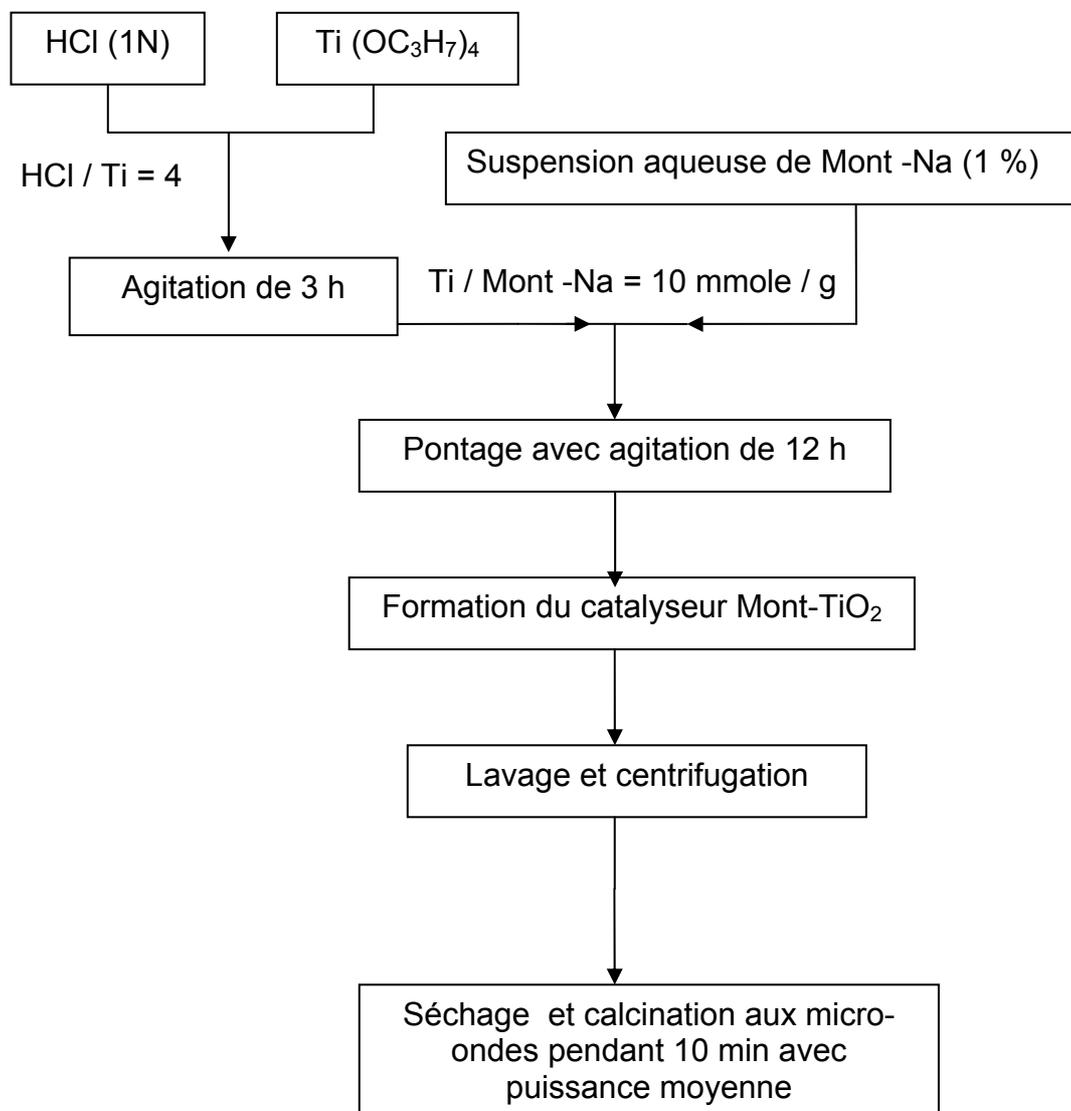


Figure 4.2 : Préparation du catalyseur Mont-TiO₂

4.4.2.3. Préparation du catalyseur à base de Mont- TiO₂ et de tungstène

Dans le but d'étudier l'influence du tungstène sur la dégradation photocatalytique du PCP, on a procédé à préparer des catalyseurs à base de Mont- TiO₂ et du tungstène.

On disperse le catalyseur Mont- TiO₂ déjà préparé dans l'eau distillée à raison de 0,5%, la solution est laissée sous agitation pendant 12 h pour avoir une bonne dispersion. La solution aqueuse de (méta) tungsténate d'ammonium hydraté (H₂₆ N₆ O₄₁ W₁₂ .aq) (0,1 M) est ajoutée goutte à goutte à cette suspension de Mont- TiO₂ avec un rapport W/Ti = 0,39%. La réaction est réalisée sous une forte agitation pendant 3 heures.

Le polymère ainsi obtenu est centrifugé, lavé plusieurs fois à l'eau distillée, puis calciné aux micro-ondes à puissance moyenne. Cette méthode de préparation est appelée dopage. Enfin, ce catalyseur est symbolisé par Mont-Ti-W. La procédure d'intercalation est schématisée sur la figure 4.3.

Une deuxième méthode de préparation d'un autre catalyseur toujours à base de Mont- Na, de tetra-isopropoxyde de titane et de tungstène, qui est appelée pontage mixte. L'intercalation a été réalisé par l'ajout goutte à goutte de polymère cationique à base de titane et de tungstène sur une solution aqueuse de Mont-Na à 0,5% sous une forte agitation durant 3 à 4 heures. Finalement le catalyseur obtenu est centrifugé, lavé et calciné aux micro-ondes. La figure 4.4 résume le protocole de préparation.

W/ Ti = 0,39 %

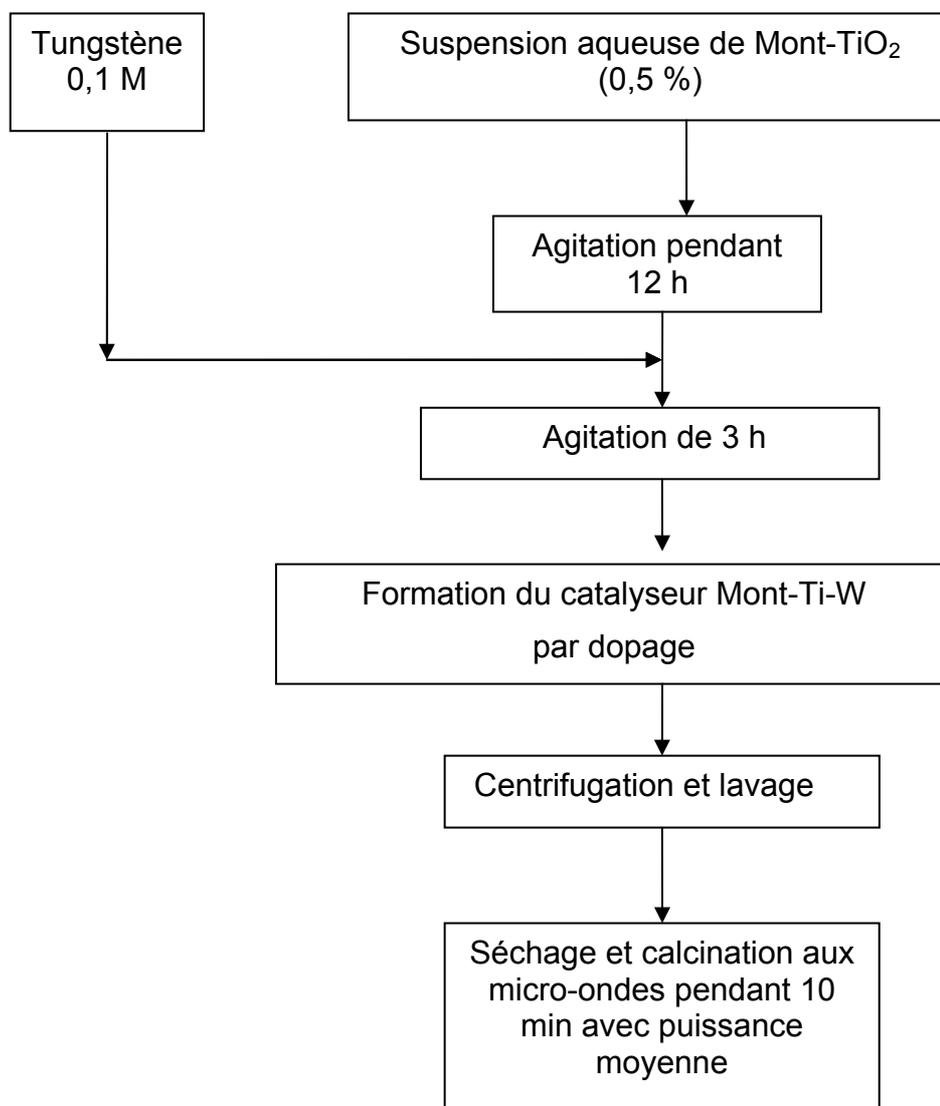


Figure 4.3 : Préparation du catalyseur Mont-Ti-W par dopage

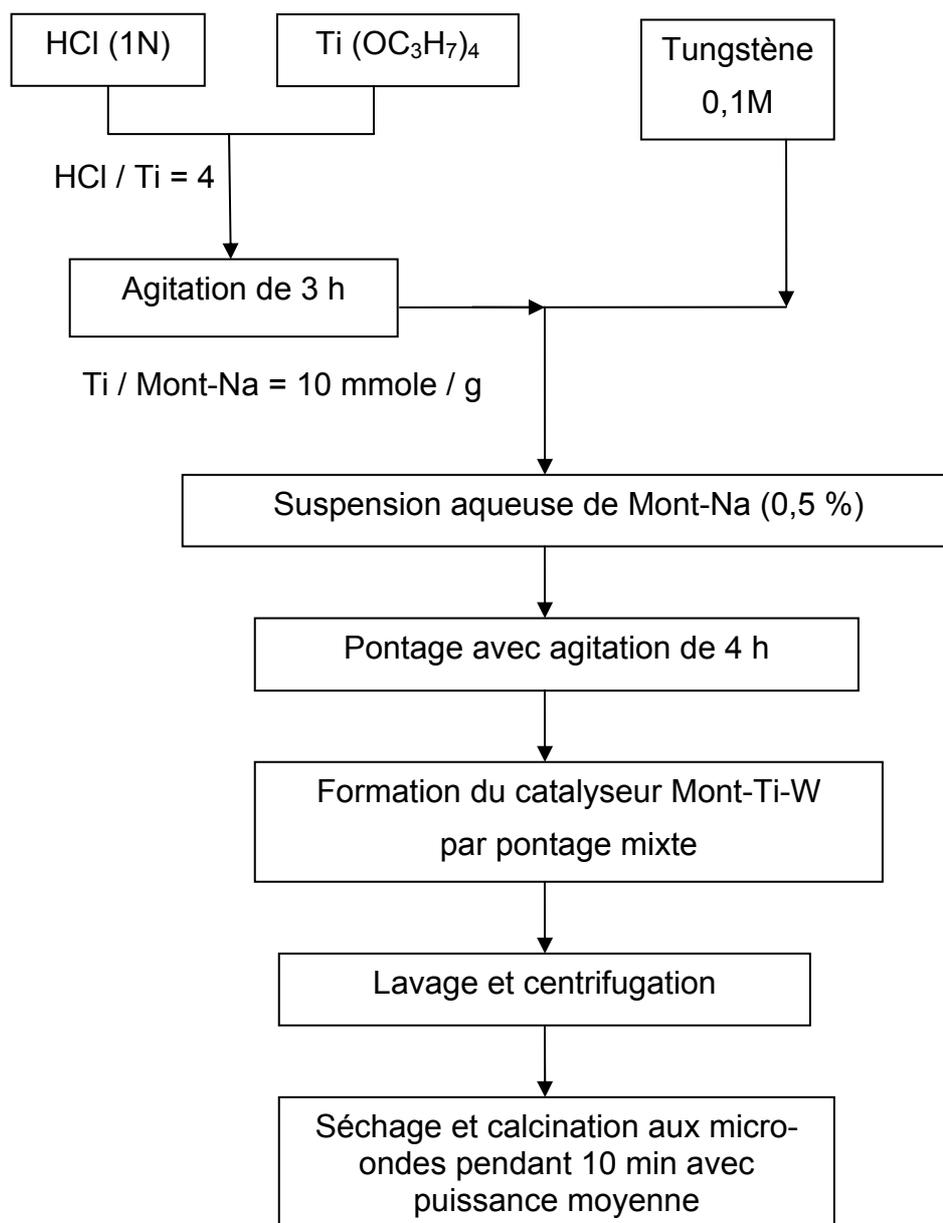


Figure 4.4 : Préparation du catalyseur Mont-Ti-W par pontage mixte

4.5. Description du photoréacteur

Les tests photocatalytiques ont été réalisés dans un photoréacteur qui est constitué de trois parties.

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

La deuxième partie est une cellule cylindrique située au dessus de la boîte d'acier, dotée de paroi 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 l'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 par un barreau magnétique à l'aide d'un agitateur placé latéralement à côté du réacteur (Figure 4.5).

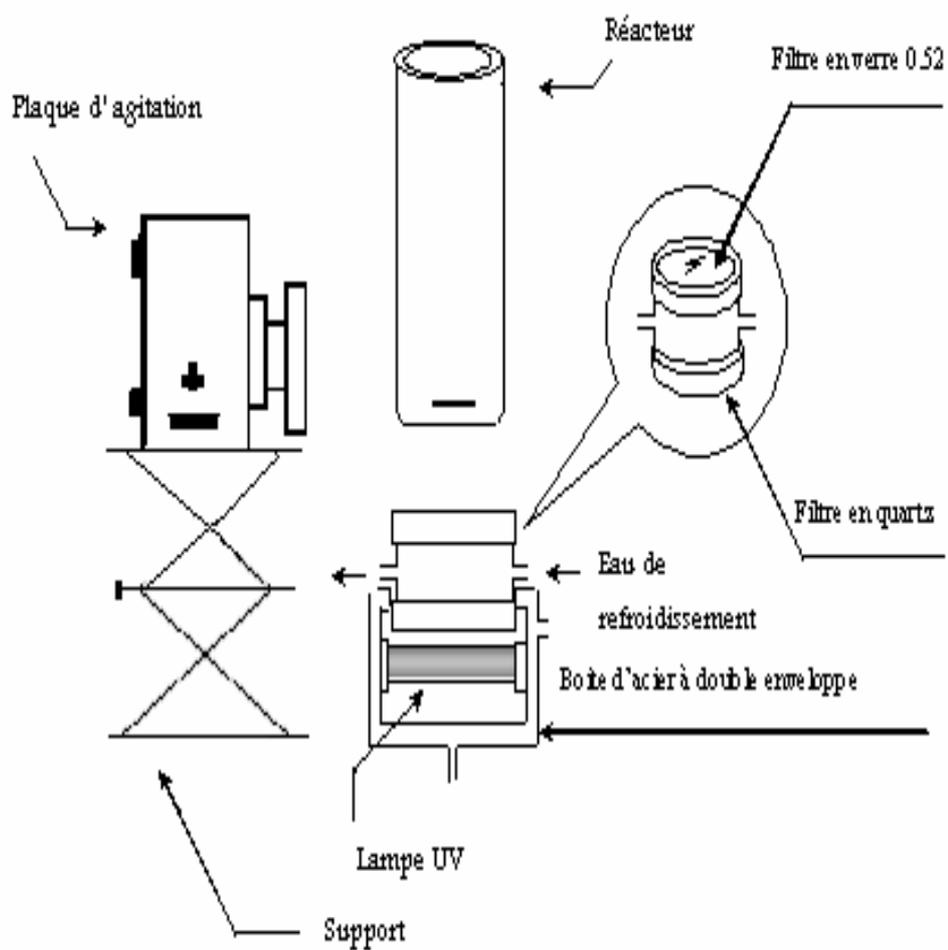


Figure 4.5 : Description schématique du photoréacteur

4.6. Mise en œuvre des réactions photocatalytiques

4.6.1. Test de photolyse du PCP

Avant d'entamer les réactions photocatalytiques, nous avons procédé à un essai de photolyse, en mettant 20 ml de la solution mère de PCP sous les radiations ultraviolettes en absence de catalyseur. Après 3 heures de réaction, on a obtenu la variation de la concentration du PCP en fonction du temps.

4.6.2. Dégradation du PCP en présence des catalyseurs préparés

La dégradation du PCP se réalise sous l'effet de la réaction photocatalytique à température ambiante, à trois valeurs de pH (pH de la solution qui est égal à 6,86 ; pH = 5 et pH = 3), et aussi à trois valeurs de concentrations en catalyseurs (1 ; 1,5 et 2,5 g/L).

Le pH de la solution du PCP a été ajusté par l'ajout de quantité appropriée d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) ou d'hydroxyde de sodium (NaOH) préparée à 0,1 N chacune.

20 ml de la solution mère de PCP et la quantité choisie de catalyseur sont introduits dans le photoréacteur. Après 15 minutes d'agitation et sans irradier, un prélèvement est effectué pour déterminer la quantité de PCP restant à l'équilibre en solution après son adsorption. Cet échantillon est centrifugé, puis filtré par un filtre de 0,45 μm , afin de séparer le catalyseur de la solution. La solution filtrée est immédiatement analysée par spectrophotométrie UV-Visible. Des échantillons de solution sont prélevés successivement pour suivre l'évolution de la concentration de PCP en fonction du temps d'irradiation, ces échantillons sont toujours centrifugés, filtrés puis analysés durant les trois heures de réaction.

4.6.3. Dégradation du PCP en présence de dioxyde de titane pur

Afin de mettre en évidence l'effet de dioxyde de titane (Degussa P25), caractérisé par 80 % d'Anatase, et 20 % de Rutile, nous avons effectué des tests photocatalytiques pour la dégradation du PCP en variant le pH de la solution (6,86; 5 et 3) ainsi que la concentration en catalyseur (2 ; 1,5 et 1 g/L). Les échantillons prélevés à différents intervalles de temps sont centrifugés, filtrés de la même manière que précédemment afin de suivre la concentration en PCP par spectrophotométrie UV-Visible.

4.7. Etude de la cinétique de dégradation photocatalytique

Pour caractériser la cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP, nous avons testé une loi cinétique du premier ordre selon laquelle :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = kt \quad (4.3)$$

C étant la concentration en PCP et k la constante cinétique apparente.

Le tracé de $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$ en fonction du temps d'irradiation aboutit à des représentations linéaires, qui confirme une cinétique du premier ordre. Les pentes de ces droites permettent de déterminer les constantes cinétique apparentes k.

CHAPITRE 5 RESULTATS ET DISCUSSIONS

5.1. Caractérisations des produits argileux

5.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

Les diffractogrammes des rayons X de la bentonite brute (figure 5.1) et purifiée (figure 5.2) indiquent la disparition ou l'atténuation de certaines raies relatives aux impuretés cristallines (quartz, feldspath, calcite...), et l'apparition et l'intensification des raies d'ordre (001) relatives à la montmorillonite, masquées initialement par ces impuretés.

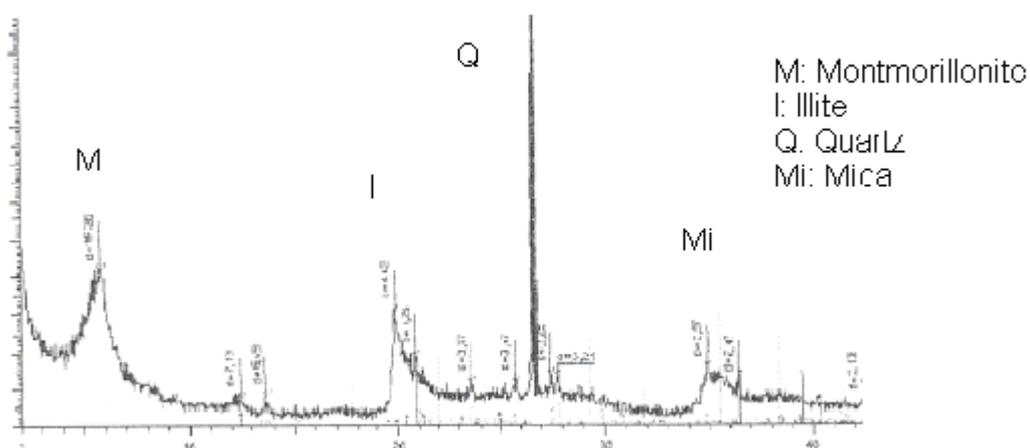


Figure 5.1 : Diffractogramme de la bentonite brute

Le pic typique de la montmorillonite calcique (Mont-Ca) situé à $2\theta = 5,76^\circ$, avec une distance basale $d_{001} = 15,343 \text{ \AA}$. Ce pic est d'assez faible intensité à cause des impuretés, en particulier cristallines, qui gênent la présence de cet élément bien qu'il soit majoritaire.

On note aussi la présence, en tant qu'impuretés deux types de minéraux argileux. Le premier est la kaolinite localisé avec un très faible pic vers $2\theta = 12,40^\circ$, avec une distance basale de $d_{001} = 7,1382 \text{ \AA}$. Le second est l'illite identifié avec le pic situé à $2\theta = 19,8^\circ$ avec $d_{001} = 4,4839 \text{ \AA}$.

De même que pour la Mont-Ca, ces minéraux argileux apparaissent avec des pics très atténués, à cause de leurs très faibles proportions et leurs moindre cristallinité (cristaux bidimensionnels), par rapport aux impuretés cristallines proprement dites. Parmi ces derniers, l'espèce la plus présente est bien le quartz (SiO_2). Celui-ci marque sa présence avec plusieurs pics très fins, le plus intense se situe à $2\theta = 26,6^\circ$ correspondant à une distance basale de $d_{001} = 3,3511 \text{ \AA}$.

Tel qu'il apparaît sur la figure 5.1, tous ces éléments font ressortir d'autres pics de plus faibles intensités attribués aux raies secondaires d_{002} , d_{003} , etc.

Le diffractogramme présenté sur la figure 5.2, relatif à la Mont-Na, fait valoir la qualité de la procédure d'homoionisation sodique et de purification de la bentonite brute. En effet, le pic relatif à la montmorillonite apparaît à $2\theta = 6,9^\circ$, ce qui correspond à une distance basale $d_{001} = 12,804 \text{ \AA}$. Celle-ci est typique de la montmorillonite sodique avec une seule couche moléculaire d'eau dans l'espace interfoliaire.

On observe des résidus de quartz et de kaolinite très tenaces, persistent encore mais avec un pic de moindre intensité pour le SiO_2 . Par contre, celui de la kaolinite est plus intense que précédemment.

La comparaison des diffractogrammes des argiles modifiées avec celui de la Mont-Na permet d'évaluer le degré d'expansion de ces nouveaux produits.

Ce paramètre permettra de dire si oui ou non il y a eu insertion des espèces désirées dans l'espace interfoliaire du minéral.

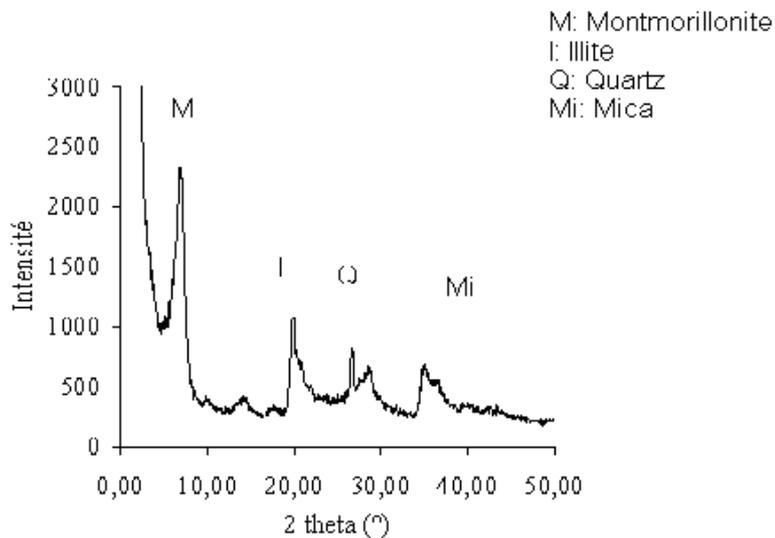


Figure 5.2 : Diffractogramme de la Mont-Na

La figure 5.3 représente le diffractogramme de l'argile pontée par le titane. Ce catalyseur présente une distance basale $d_{001} = 17,489 \text{ \AA}$ traduisant le pic localisé à $2\theta = 5,05^\circ$, ce qui confirme l'insertion du polycation du titane qui a eu lieu dans l'espace interfoliaire.

Le pic localisé à $2\theta = 25,40^\circ$ indique la prédominance de la forme cristallographique (anatase) du dioxyde de titane, qui est la plus stable. Nous observons aussi, que les impuretés cristallines sont très petites, caractérisées par des pics d'intensité très faible.

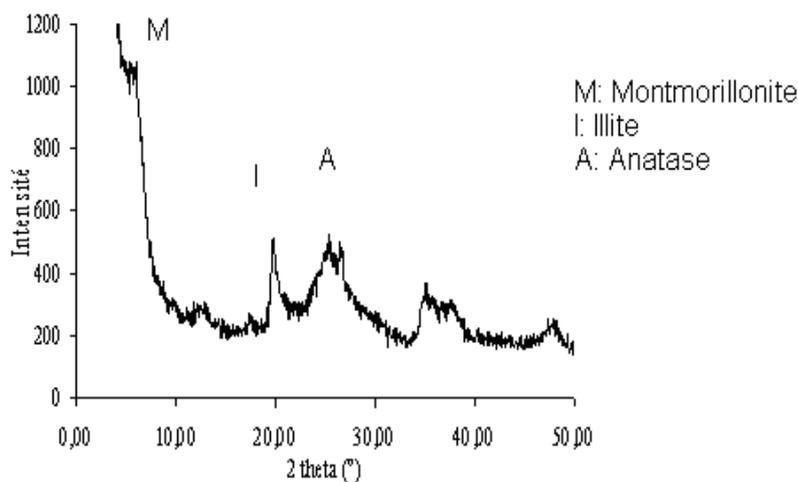


Figure 5.3 : Diffractogramme du catalyseur Mont-TiO₂

Comme le montrent les figures 5.4 et 5.5, le pontage interfoliaire réalisé permet la création de piliers thermiquement stables. Selon la nature de la solution pontante utilisée (et donc du pilier inséré), les écartements entre les feuillets vont varier et donc créer des réseaux microporeux favorables à une adsorption.

Le pic relatif au catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte) est localisé à $2\theta=5,8^\circ$ ce qui correspond à une distance basale $15,229 \text{ \AA}$. Le catalyseur Mont-Ti-W (dopage) présente une distance basale $d_{001} = 14,722 \text{ \AA}$ traduisant le pic à $2\theta = 6^\circ$.

On peut dire que lorsque les rapports Ti / Mont-Na ainsi que W / Ti sont faibles, les espacements basaux le sont aussi. Nous expliquons ceci de la manière suivante :

En traitant la suspension Mont-Na par la solution pontante en excès, tous les ions Na^+ facilement échangeables sont remplacés complètement par des polycations. Par contre, lorsque la même quantité de la suspension est traitée par une solution pontante de concentration plus faible, les sites d'échange ne

sont que partiellement occupés par les polycations et l'espace interfoliaire est donc hétérogène.

Dans ce cas où la quantité des polycations est insuffisante, la Mont-Na n'adsorbe que ce qui lui est offert comme polycations métalliques. Le reste des sites interlamellaires demeure occupé par les ions Na^+ .

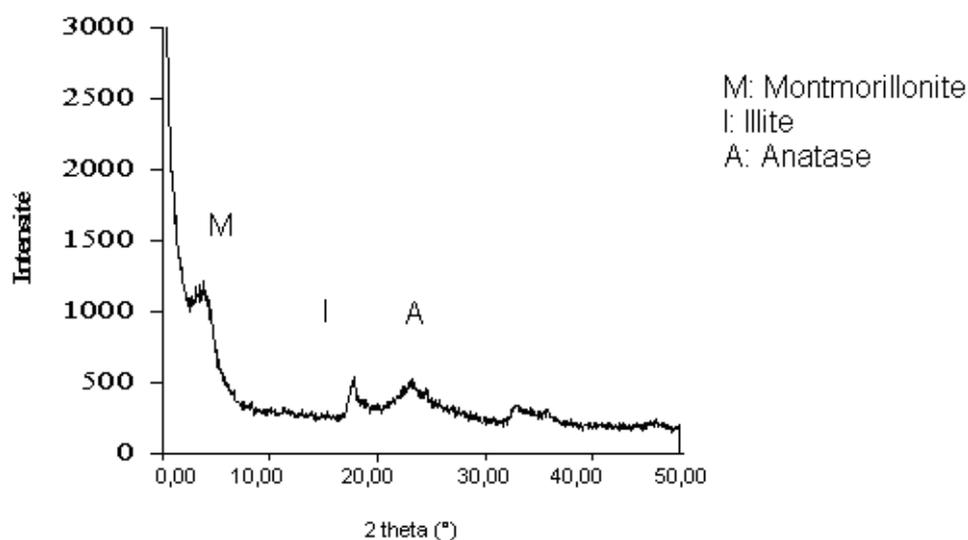


Figure 5.4 : Diffractogramme du catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte)

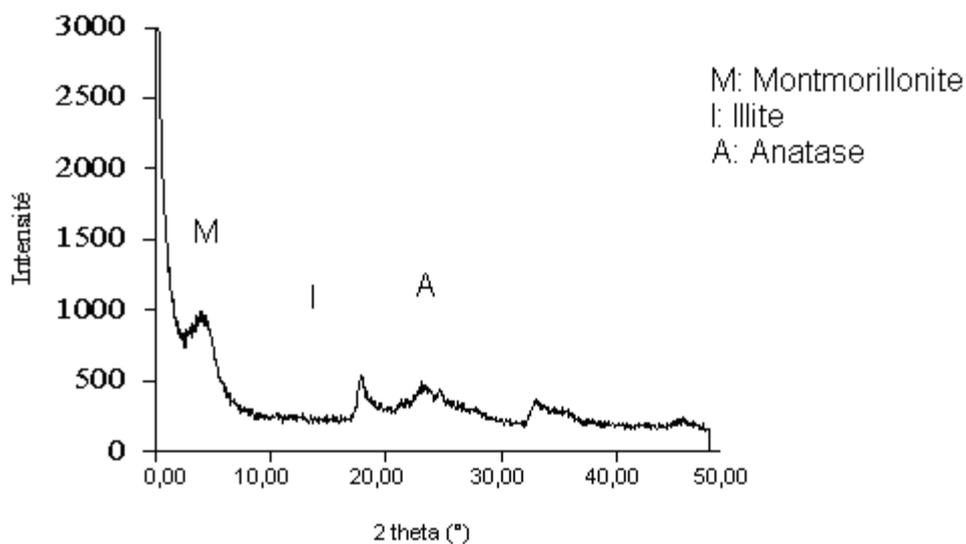


Figure 5.5 : Diffractogramme du catalyseur Mont-Ti-W (dopage)

5.1.2. Spectrophotométrie infrarouge IR

Nous représentons par les figures 5.6 à 5.10 les spectres infrarouges de la bentonite brute, la montmorillonite sodique et les catalyseurs préparés.

On remarque que les spectres IR des différents catalyseurs préparés présentent les mêmes bandes d'absorption caractéristiques de la phase smectique avec des modifications apportées lors du pontage.

La bande d'absorption située entre $3300-3800\text{ cm}^{-1}$ avec des épaulements à $3452,34$ et $3625,92\text{ cm}^{-1}$ caractérisant la montmorillonite, correspond aux vibrations d'élongation des groupements OH de la couche octaédrique coordonnée à 2 Al.

Les vibrations de déformation de l'eau adsorbée entre les feuillets sont caractérisées par la bande $1631,67\text{ cm}^{-1}$.

La bande intense située entre $900 - 1200\text{ cm}^{-1}$ et centrée vers $1037,63\text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence de la liaison Si-O. Dans la bentonite brute et la Mont-Na, elle est située vers $1029,92\text{ cm}^{-1}$. Les vibrations de déformation OH se manifestent à $918,05\text{ cm}^{-1}$.

Elles concernent des modes de vibrations dans la plan d'un OH coordonné à 2 Al^{3+} . Les bandes restantes concernent essentiellement les vibrations de déformation. Si-O-Al apparaît à $520,74\text{ cm}^{-1}$ et Si-O-Mg à $466,74\text{ cm}^{-1}$.

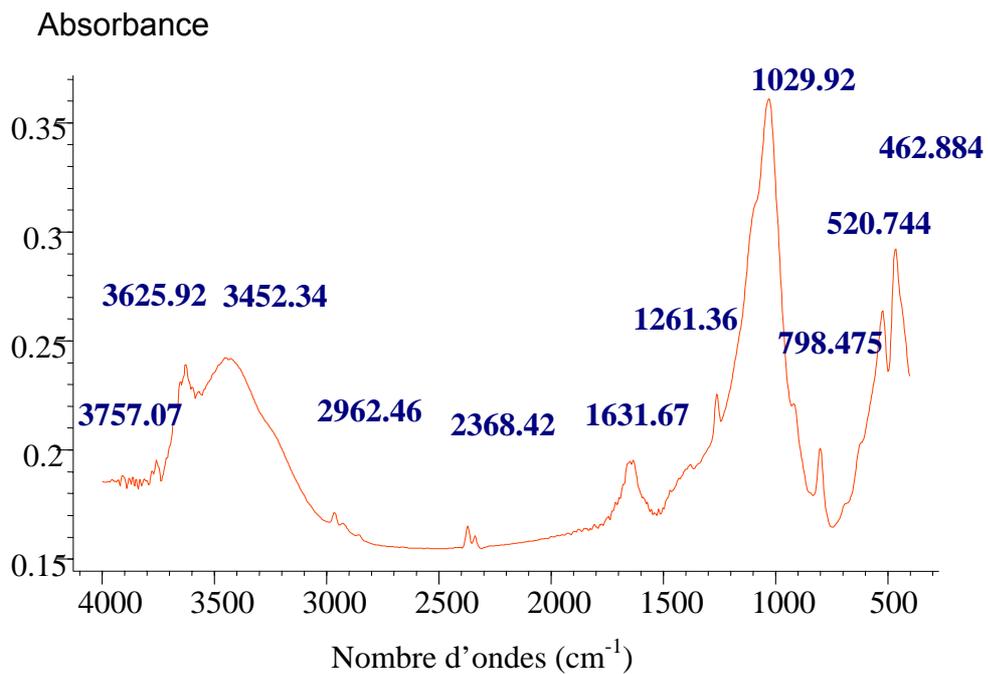


Figure 5.6 : Spectre infrarouge de la bentonite brute

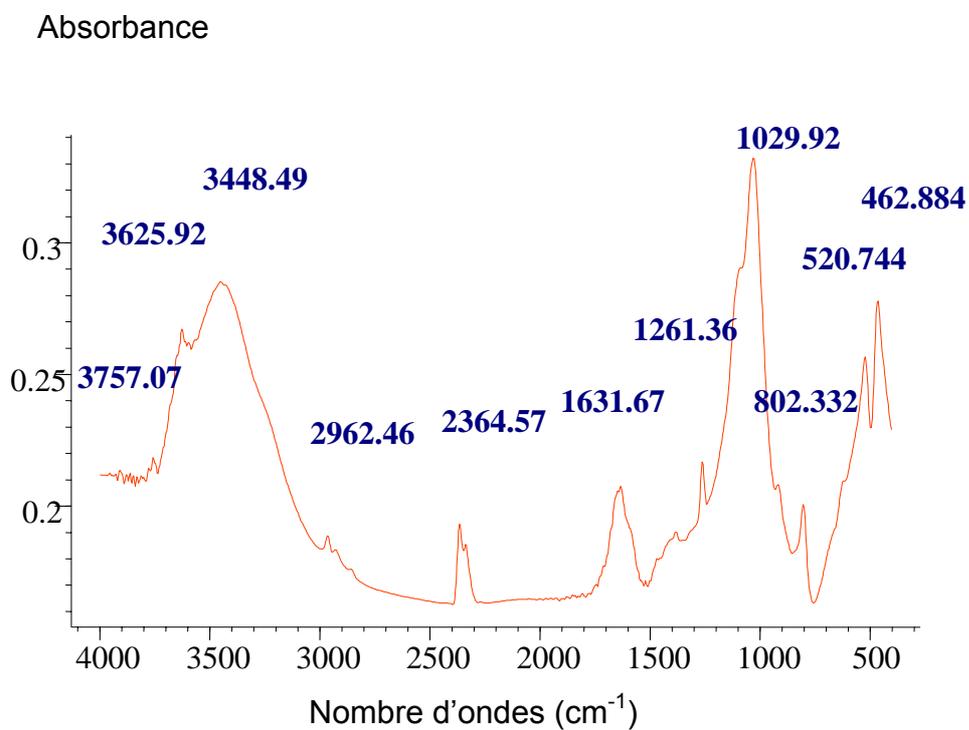


Figure 5.7 : Spectre infrarouge de la Mont-Na

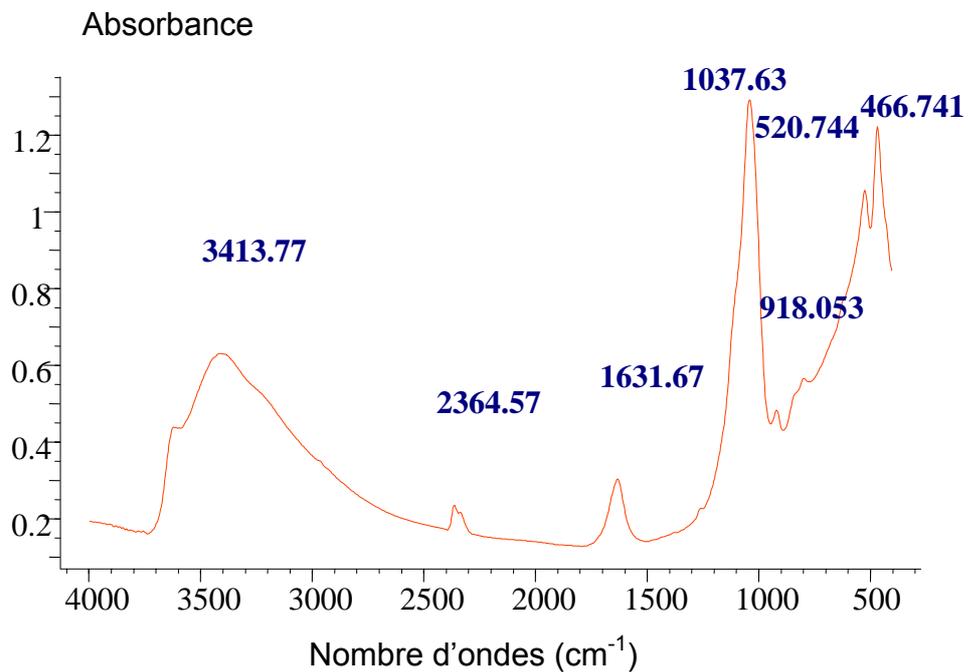


Figure 5.8 : Spectre infrarouge du catalyseur Mont-TiO₂

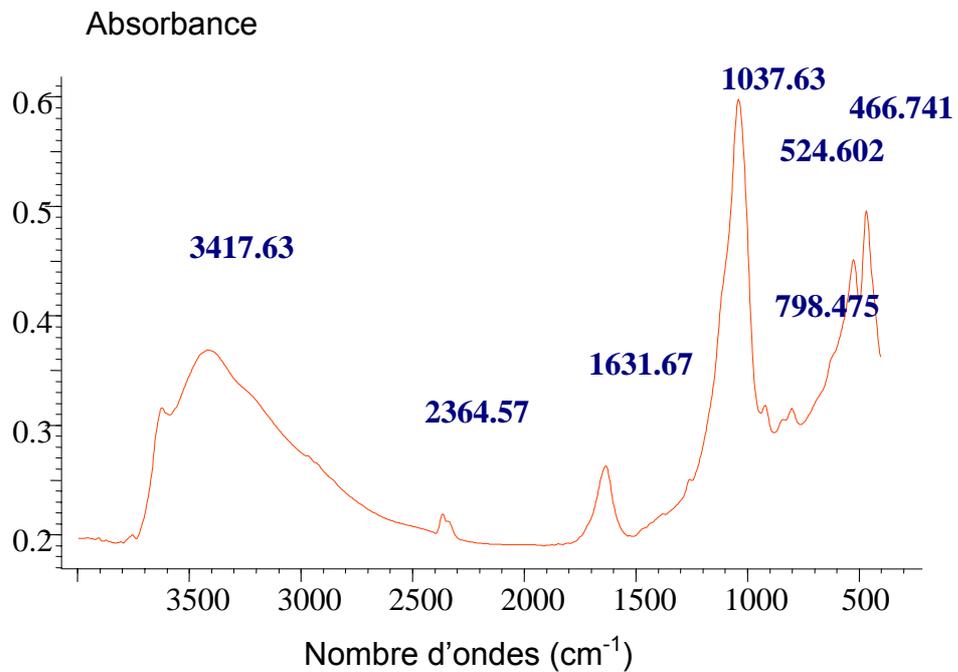


Figure 5.9 : Spectre infrarouge du catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte)

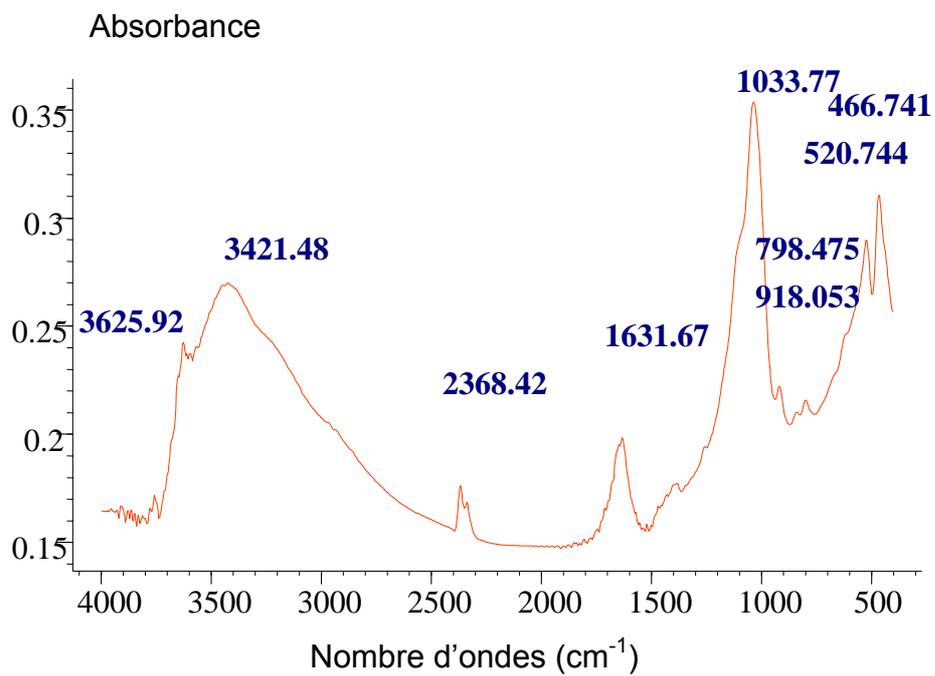


Figure 5.10 : Spectre infrarouge du catalyseur Mon-Ti-W (dopage)

5.2. Tests préliminaires

5.2.1. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage du pentachlorophénol avec une longueur d'onde maximale d'absorption $\lambda_{\max} = 214 \text{ nm}$ est présentée ci-dessous :

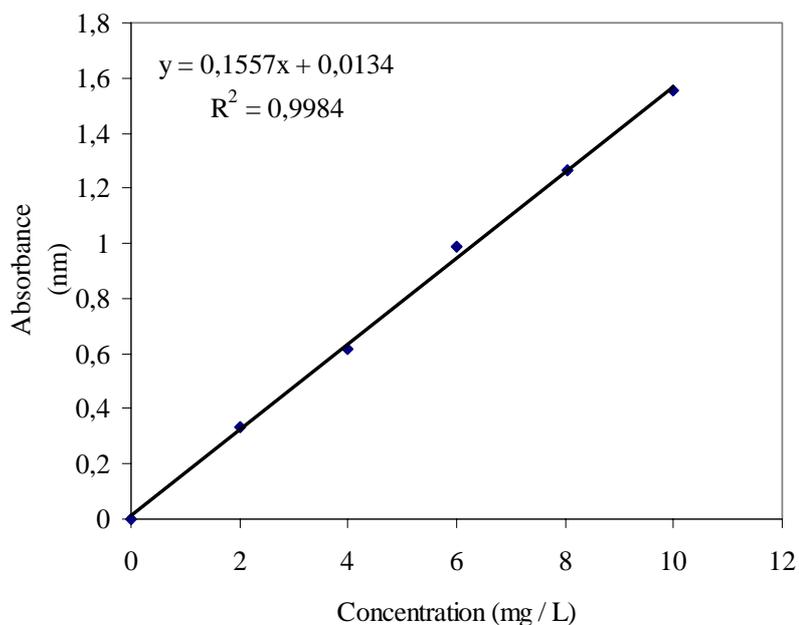


Figure 5.11: Courbe d'étalonnage du pentachlorophénol

5.2.2. Test de photolyse

Les résultats du test de photolyse du PCP sous irradiation en absence du catalyseur sont présentés sur la figure 5.12.

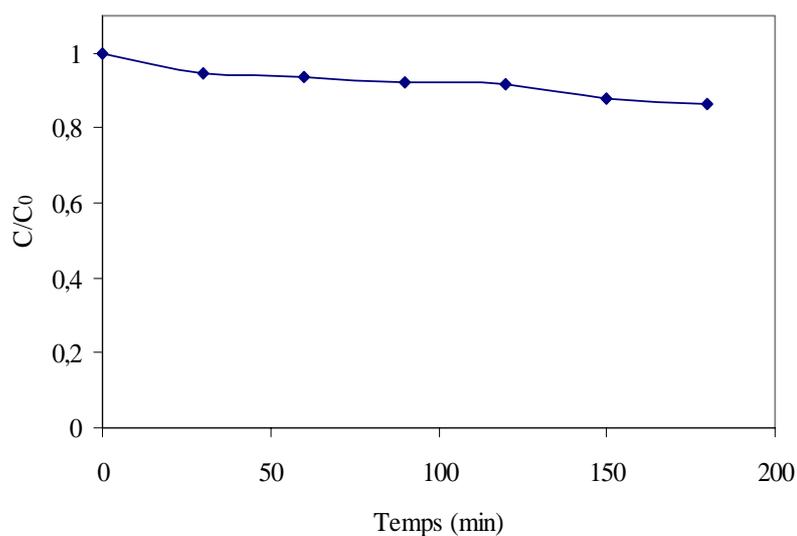


Figure 5.12 : Photolyse du pentachlorophénol

D'après ces résultats, on constate que le taux de dégradation du PCP n'est que de 13,5 % au bout de 3 heures d'irradiation. On peut dire que l'effet des radiations lumineuses est faible et n'est pas suffisant pour la décomposition de la molécule du PCP.

De ce fait, on doit introduire un catalyseur adéquat afin d'augmenter la vitesse de dégradation.

5.2.3. Tests d'adsorption

Nous représentons l'adsorption du PCP en présence des trois catalyseurs et en absence de la lumière sur les figures 5.13, 5.14, et 5.15.

D'après les résultats obtenus, on constate que les rendements d'adsorption sont faibles, l'équilibre d'adsorption est atteint au bout d'une heure. On peut dire, que le catalyseur seul n'arrive pas à dégrader le polluant, donc les rayonnements lumineux sont nécessaires pour aboutir à la dégradation du PCP.

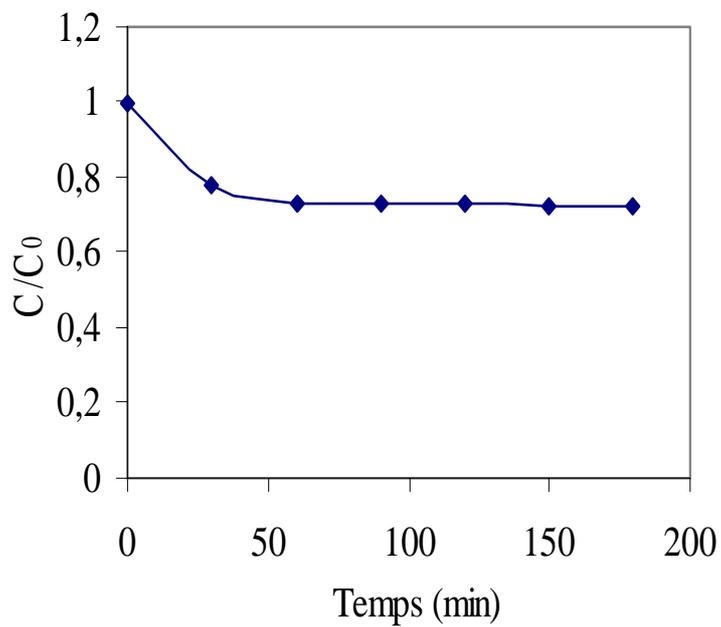
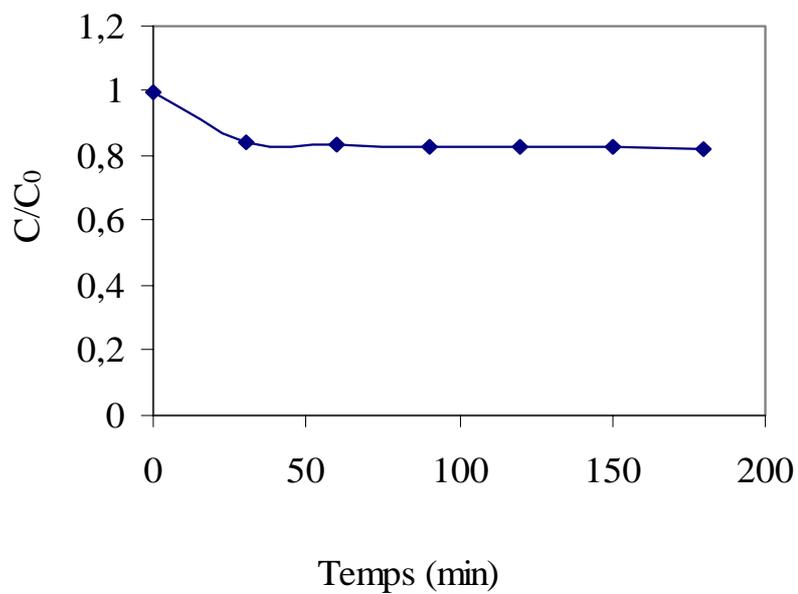
Figure 5.13 : Adsorption du PCP par Mont-TiO₂

Figure 5.14 : Adsorption du PCP par Mont-Ti-W (dopage)

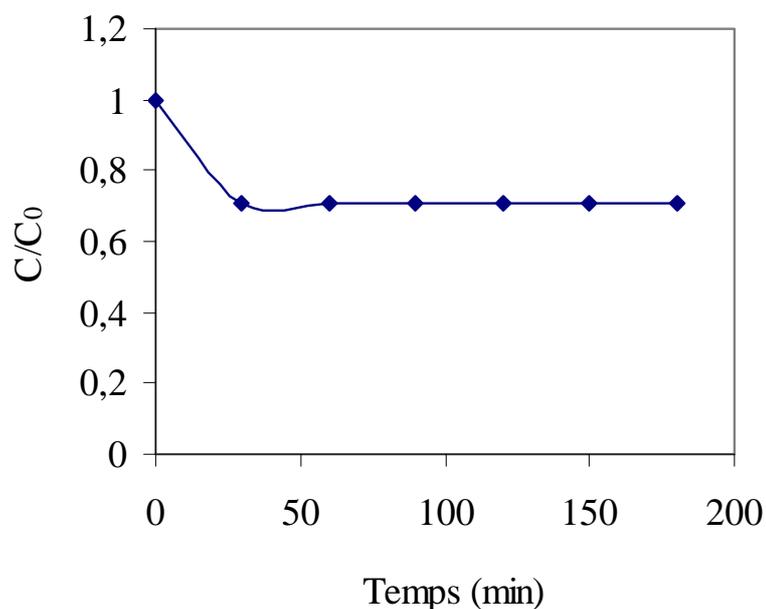


Figure 5.15 : Adsorption du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte)

5.3. Dégradation photocatalytique du PCP par les différents catalyseurs

5.3.1. Effet de la concentration en catalyseur

Pour étudier l'effet de la concentration des différents catalyseurs sur la dégradation photocatalytique, des solutions de PCP à différentes concentrations sont irradiées à pH 6,86.

L'évolution de la concentration du PCP en fonction du temps d'irradiation aux différentes concentrations en catalyseur est représentée sur les figures (5.16-5.18)

D'après ces résultats, nous pouvons constater que, quelque soit le type de catalyseur, l'allure des courbes est identique. Par contre la dégradation du PCP avec le catalyseur Mont- TiO₂ est plus rapide plus complète après trois heures de réaction.

on remarque que la concentration de 2,5 g / L pour les trois catalyseurs a donné les taux de dégradation les plus élevés, on a 90,9 %, 54,5 % et 58,8 % pour les catalyseurs Mont-TiO₂, Mont-Ti-W (dopage) et Mont-Ti-W (pontage mixte) respectivement pendant trois heures d'irradiation (tableau 5.1). Alors que les taux de dégradation du PCP avec les deux autres concentrations 1 et 1,5 g / L sont moins élevés pour tous les catalyseurs.

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

Dans le but d'améliorer l'activité photocatalytique du catalyseur Mont-TiO₂ nous avons procédé au dopage et au pontage de celui-ci par le tungstène. D'après le tableau 5.1, on constate qu'en absence du tungstène, le PCP est dégradé jusqu'à 90 % après 3 heures d'irradiation, et pour les catalyseurs Mont-Ti-W (pontage mixte) et Mont-Ti-W (dopage) les taux de dégradation sont respectivement 58,8 % et 54,5 %.

On peut dire que l'ajout du tungstène dans le catalyseur Mont-TiO₂ n'a pas influencé sur l'activité photocatalytique du PCP, c'est dû probablement au faible rapport de W /Ti que nous avons utilisé. On remarque aussi que le pourcentage de dégradation du PCP avec le catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte) est plus élevé qu'avec le catalyseur Mont-Ti-W (dopage), on peut expliquer cette légère augmentation par la différence en distance basale des deux catalyseurs, tel que le catalyseur du pontage correspond à une distance basale de 15,229 Å et du dopage à 14,722 Å, d'où l'augmentation de la distance basale favorise l'activité photocatalytique.

Martin et Solana [91] ont montré que le rapport $W / Ti = 0,4\%$ n'augmente pas l'activité photocatalytique du 4-nitrophénol. Ce phénomène peut être expliqué, en tenant compte que l'espèce de tungstène pourrait agir en tant que centre de recombinaison pour la création des paires électron (e^-) / trou (h^+). Par contre le rapport $W / Ti = 2\%$ a donné des résultats satisfaisants pour la dégradation photocatalytique du 4-nitrophénol.

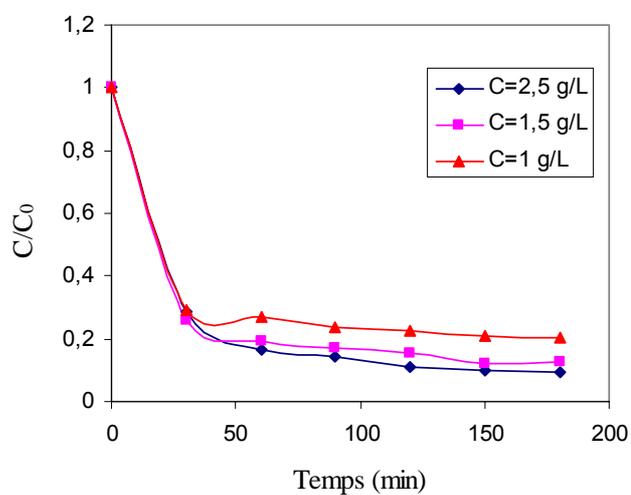


Figure 5.16 : Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO₂
Variation de la concentration en catalyseur

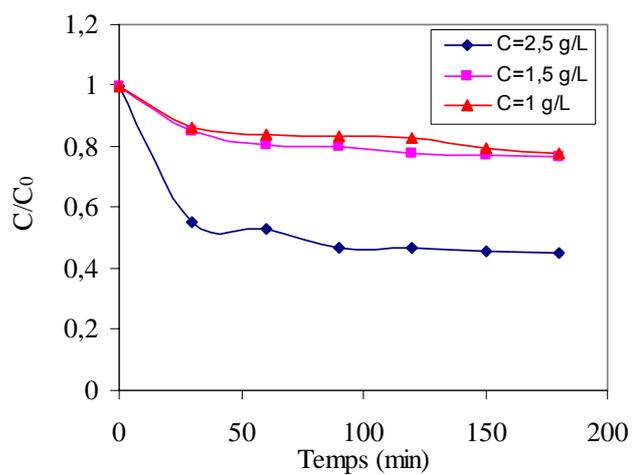


Figure 5.17 : Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage)
Variation de la concentration en catalyseur

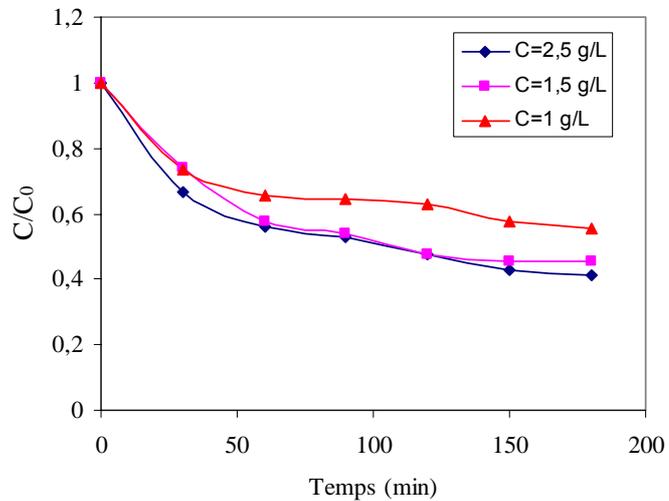


Figure 5.18 : Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W
(Pontage mixte) Variation de la concentration en catalyseur

Tableau 5.1 : Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP
Variation de la concentration en catalyseur

	Taux de dégradation du PCP		
	C = 2,5 g / L	C = 1,5 g / L	C = 1 g / L
Mont-TiO ₂	90,9 %	87,6 %	79,9 %
Mont-Ti-W (pontage mixte)	58,8 %	54,7 %	44,5 %
Mont-Ti-W (dopage)	54,5 %	23,5 %	22,5 %

5.3.2. Effet du pH de la solution

Dans cette partie nous étudions la dégradation du PCP à trois conditions de pH : 6,86 ; 5 et 3. La concentration en catalyseur est fixée à 2,5 g / L. Ces résultats montrent que le pH de la solution a une influence remarquable sur la dégradation photocatalytique du PCP. On constate que le taux de dégradation du PCP augmente avec la diminution du pH pour les trois catalyseurs (tableau 5.2). Les résultats de l'influence du pH sur la dégradation photocatalytique du PCP sont représentés sur les figures (5.19 – 5.21).

Dans notre cas, un meilleur rendement de la dégradation photocatalytique est obtenu à pH = 3 pour les trois catalyseurs.

Plusieurs auteurs ont montré qu'un pH basique diminuait l'efficacité de la dégradation photocatalytique [92].

Wang et al [92] ont montré que la décomposition du 2-chlorophénol est de 95 % dans les conditions acides et neutres, tandis qu'elle est seulement de 60 % à pH 11.

Pour comprendre l'effet du pH, il faut prendre en compte l'adsorption des molécules de PCP sur les particules de TiO_2 . Le point de charge nul du TiO_2 est de 6,5. Pour des valeurs de pH plus élevés, la surface de l'oxyde est chargée négativement (TiO^-).

D'autre part, plus de 99 % du PCP (pKa 4,75) est ionisé à pH 11. De ce fait, à ce pH, la majorité des sites surfaciques de l'adsorbant catalyseur TiO_2 et des molécules de PCP sont chargés négativement. Il y a probablement des répulsions électrostatiques entre les particules de TiO_2 et les molécules ionisées de PCP. Il est donc normal d'obtenir une baisse de l'adsorption du PCP sur le TiO_2 , ce qui provoque une diminution de sa vitesse de dégradation [26].

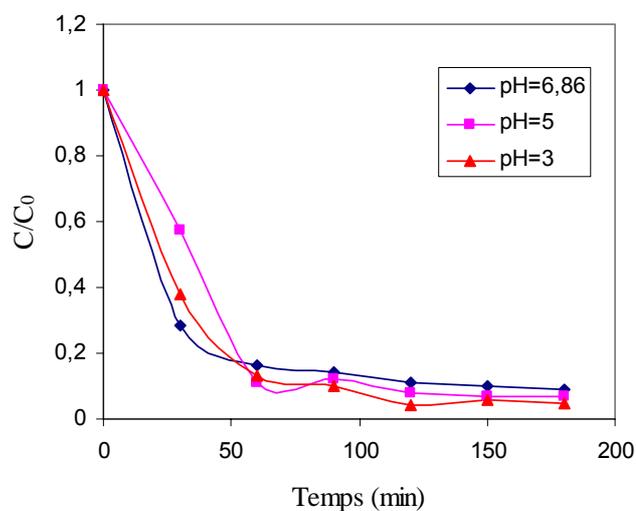


Figure 5.19 : Dégradation photocatalytique du PCP par Mont- TiO_2
Variation du pH

En ce qui concerne les catalyseurs de Mont-Ti-W (pontage mixte) et de Mont-Ti-W (dopage), nous remarquons que les rendements de dégradation augmentent avec la diminution du pH. Pour le catalyseur Mont-Ti-W (pontage mixte) le rendement à $\text{pH} = 6,86$ était de 58,8 %, alors qu'à $\text{pH} = 3$ le

rendement est égal à 70,7 %. Et de même pour le catalyseur Mont-Ti-W (dopage), le rendement a augmenté de 54,5 % à 62,3 %. On constate aussi que ces taux sont inférieurs au taux de dégradation du catalyseur de Mont-TiO₂ qui est égal à 95,1 %. En comparant les distances basales des 3 catalyseurs, on trouve que la distance basale la plus grande c'est celle du catalyseur de Mont-TiO₂, c'est ce qui explique cette différence en taux de dégradation du PCP.

En général, les rendements des trois catalyseurs augmentent avec la diminution du pH, ce qui confirme l'influence de la variation du pH sur la dégradation photocatalytique du PCP.

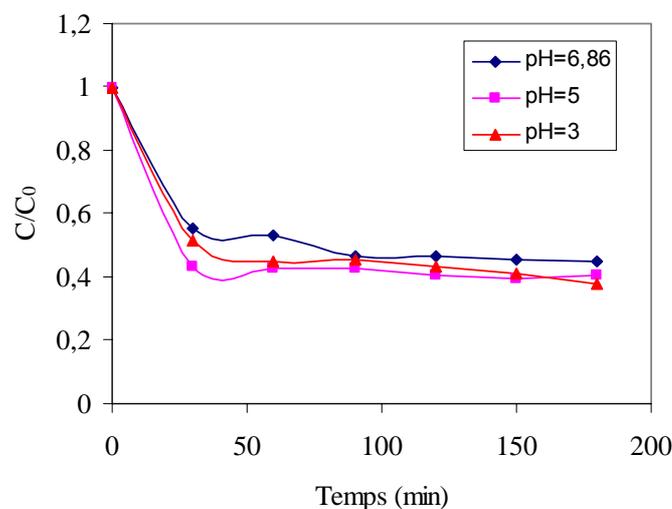


Figure 5.20 : Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage)
Variation du pH

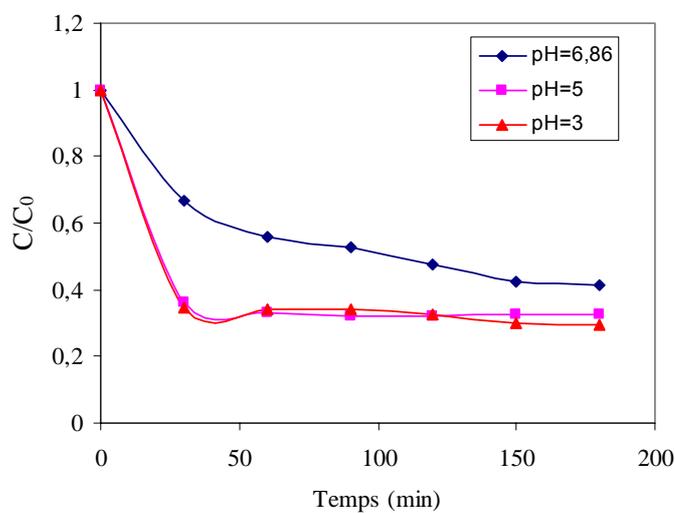


Figure 5.21 : Dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte) Variation du pH

Tableau 5.2 : Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP Variation du pH

	Taux de dégradation du PCP		
	pH= 6,86	pH=5	pH=3
Mont-TiO ₂	90,9 %	93 %	95,1 %
Mont-Ti-W (pontage mixte)	58 ,8 %	67,5 %	70,7 %
Mont-Ti-W (dopage)	54,83 %	59,43 %	62,3 %

5.3.3. Dégradation photocatalytique du PCP avec le dioxyde de titane pur

5.3.3.1. Effet de la concentration

L'utilisation du TiO_2 pur comme photocatalyseur pour la dégradation du PCP a permis d'obtenir un rendement de 97,7 % pour une concentration de 2 g / L et une durée d'irradiation de 3 heures (tableau 5.3).

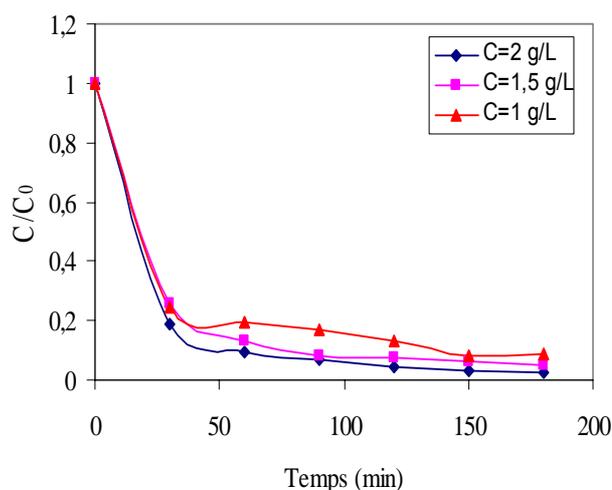


Figure 5.22 : Dégradation photocatalytique du PCP par TiO_2 pur
Variation de la concentration en catalyseur

Nous avons déjà montré, dans le cadre d'un polluant en solution, que la concentration en photocatalyseur joue un rôle important sur la cinétique de dégradation.

Ainsi, une augmentation de la concentration en catalyseur favorise en général l'adsorption du polluant à la surface, ce qui entraîne une augmentation de la cinétique de dégradation. Toutefois, une trop grande concentration en catalyseur affecte la diffusion de la lumière dans la solution à traiter impliquant une diminution de la cinétique de dégradation.

Tableau 5.3 : Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP
avec TiO₂ pur

Variation de la concentration en catalyseur

	Taux de dégradation du PCP		
	C = 2 g / L	C = 1,5 g / L	C = 1 g / L
TiO ₂ pur	97,7 %	94,7 %	90,9 %

5.3.3.2. Effet du pH de la solution

Les résultats illustrés sur la figure 5.23 montrent l'influence de la variation du pH dans la dégradation photocatalytique du PCP.

D'après ces résultats, on constate que plus le pH diminue, plus le taux de dégradation du PCP augmente (tableau 5.4). En effet, en milieu basique, la charge de surface du TiO₂ est négative et, si le pH est supérieur au pKa du PCP, on a la forme ionisée de cet acide. Il y a donc une répulsion entre les particules de TiO₂ et les molécules ionisées de PCP.

Tableau 5.4 : Pourcentage de dégradation photocatalytique du PCP
avec TiO₂ pur

Variation du pH

	Taux de dégradation du PCP		
	pH= 6,86	pH=5	pH=3
TiO ₂ pur	97,7 %	98,1 %	98,15 %

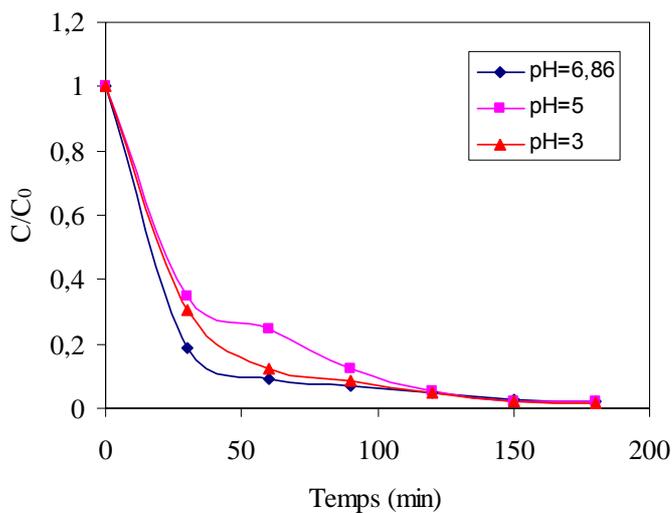


Figure 5.23 : Dégradation photocatalytique du PCP par TiO_2 pur
Variation du pH

En présence d'eau, les particules de TiO_2 sont recouvertes par des groupements hydroxydes. Cependant, si le pH varie, ces groupements OH sont capables de donner ou d'arracher des protons :

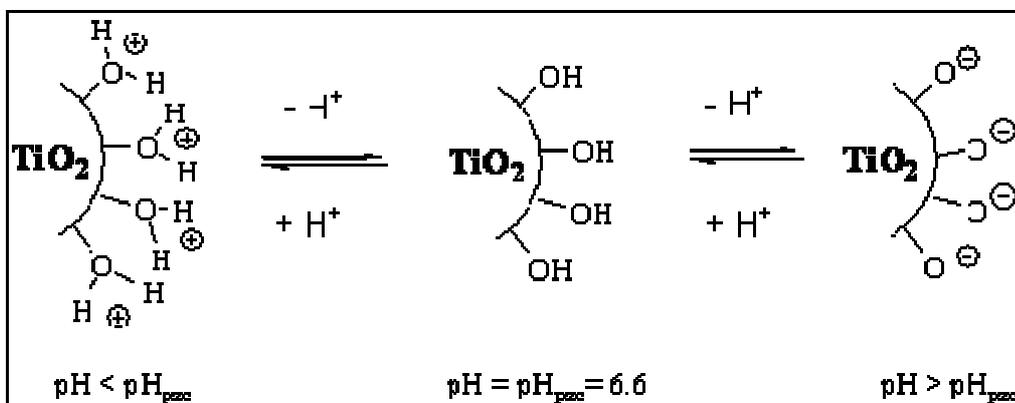


Figure 5.24 : Modification de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH

Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique.

On peut remarquer que la cinétique de photodégradation du PCP est inversement proportionnelle au pH de la solution.

Plusieurs composés chlorés comme le 2- ou 4-chlorophénol, le pentachlorophénol ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules.

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont en effet démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés [93]. La minéralisation complète a toutefois été atteinte. La minéralisation de ces composés organochlorés par photocatalyse commence par l'hydroxylation du cycle aromatique puis aboutit à l'ouverture du cycle et à la formation de composés aliphatiques.

5.4. Cinétique de la dégradation photocatalytique

Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps nous a donné des représentations linéaires comme le montrent les figures 5.25 à 5.32 pour tous les catalyseurs, et sous les différentes conditions de concentration et de pH. Donc, on peut dire que ces résultats confirment le modèle de L-H.

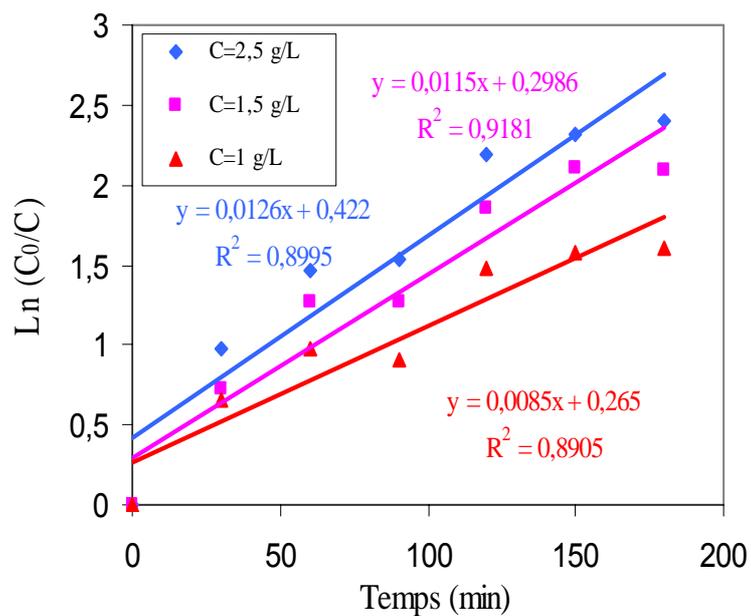


Figure 5.25 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO₂

Variation de la concentration en catalyseur

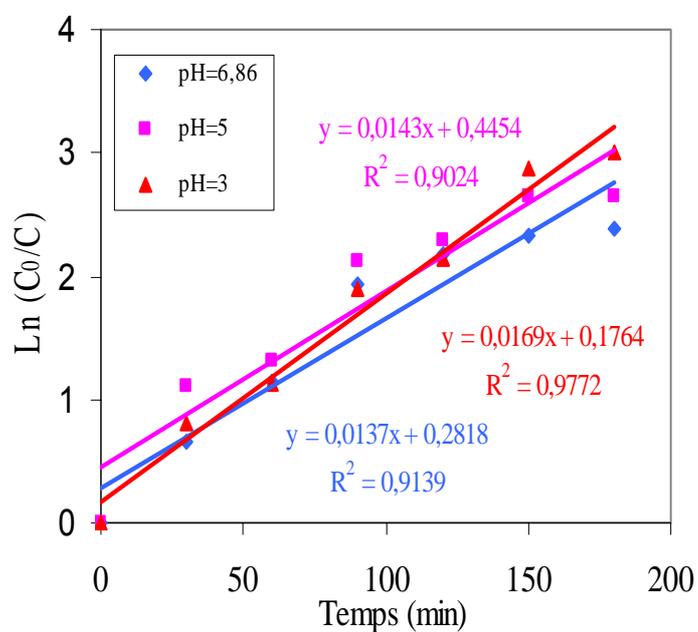


Figure 5.26 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-TiO₂

Variation du pH

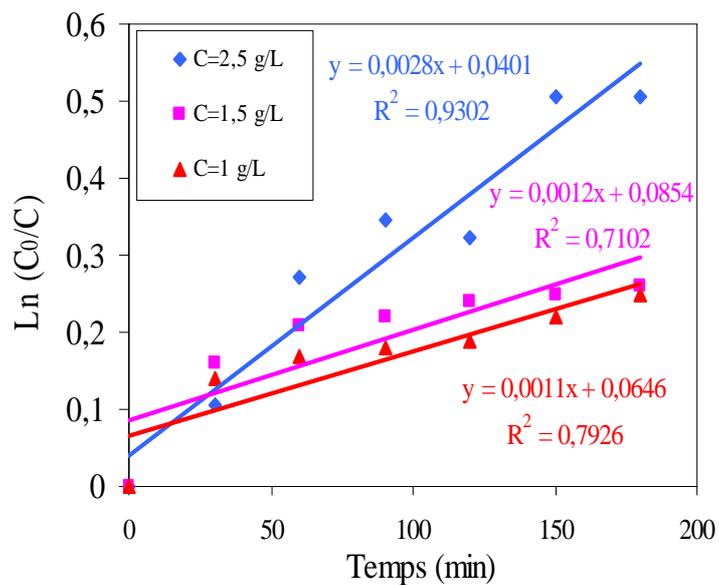


Figure 5.27 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage)
Variation de la concentration en catalyseur

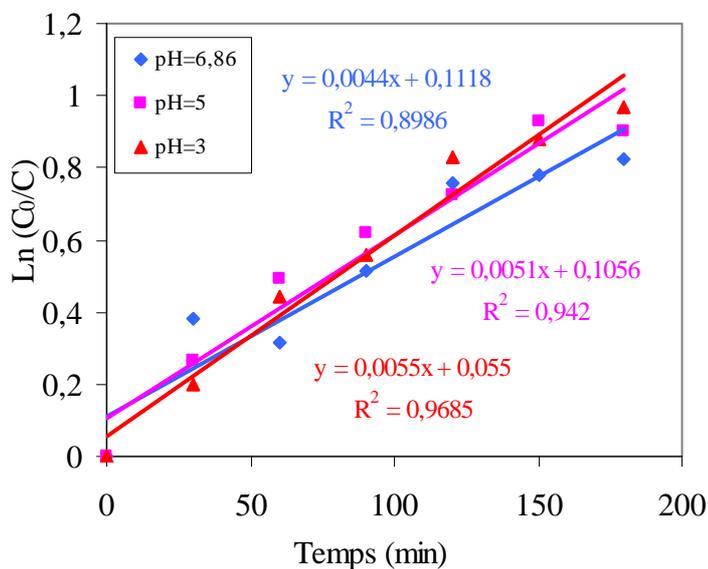


Figure 5.28: Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (dopage)
Variation du pH

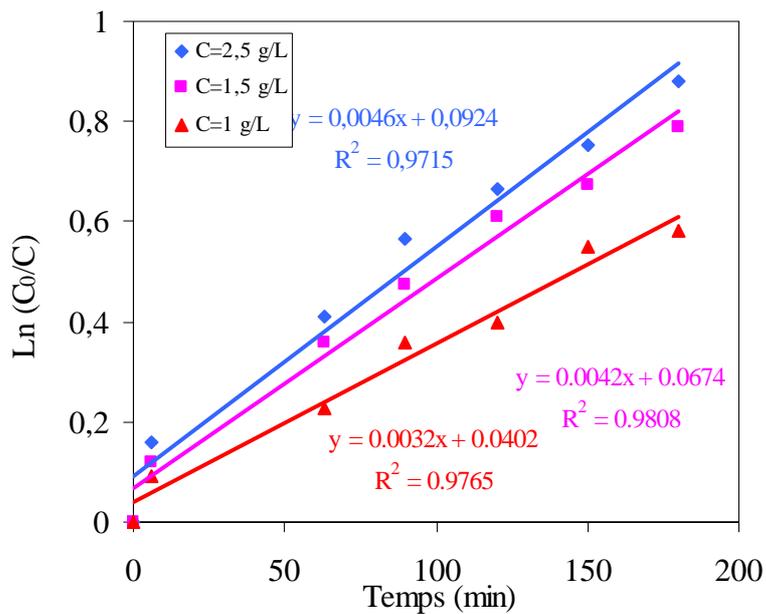


Figure 5.29 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte)

Variation de la concentration en catalyseur

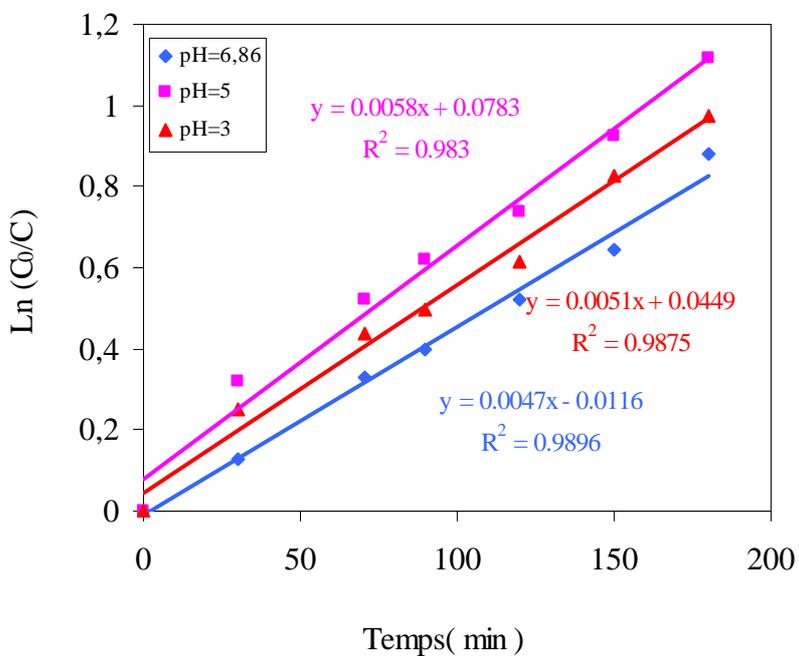


Figure 5.30 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par Mont-Ti-W (pontage mixte)

Variation du pH

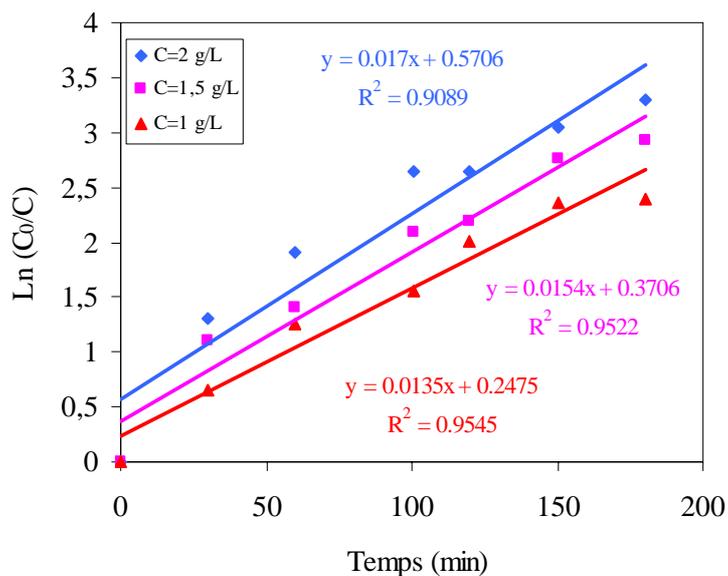


Figure 5.31 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par TiO₂ pur
Variation de la concentration en catalyseur

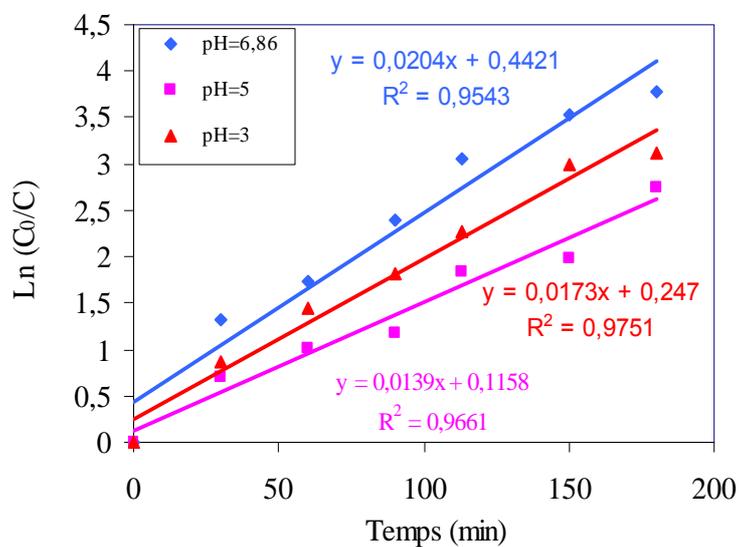


Figure 5.32 : Cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP par TiO₂ pur
Variation du pH

Conclusion

Cette recherche avait pour objectif principal la dégradation photocatalytique du pentachlorophénol en utilisant la bentonite algérienne modifiée. Les photocatalyseurs utilisés ont été synthétisés à base d'argile, de dioxyde de titane et de tungstène.

La caractérisation des solides obtenus par DRX et IR a pu confirmer l'efficacité du traitement de la bentonite et le procédé d'intercalation des ions métalliques. Les catalyseurs préparés Mont-TiO₂, Mont-Ti-W par dopage et Mont-Ti-W par pontage mixte ont donné respectivement des distances basales d_{001} de l'ordre 17,489 Å, 14,722 Å et 15,229 Å.

Les tests d'adsorption et de photolyse ont montré que les taux de dégradation du PCP sont faibles, ce qui nécessite le recours à un catalyseur adéquat avec l'intégration des rayonnements lumineux pour atteindre la minéralisation du polluant.

L'influence des paramètres tels que, la concentration du catalyseur, le pH de la solution et la durée du traitement sur la dégradation photocatalytique a été étudiée. Les résultats obtenus indiquent que le catalyseur Mont-TiO₂ a un pouvoir photocatalytique intéressant sur le PCP. En général, et pour tous les catalyseurs, le milieu acide à pH= 3 et la concentration de 2,5 g/ L ont donné les taux les plus élevés de la dégradation photocatalytique du PCP.

Afin d'augmenter l'activité photocatalytique du PCP, nous avons procédé à préparer d'autres photocatalyseurs à base de bentonite, de dioxyde de titane et de tungstène. Les résultats obtenus montrent que ces photocatalyseurs donnent un meilleur rendement de 70,7 % sur l'activité photocatalytique du PCP.

Les résultats des tests de dioxyde de titane pur montrent qu'il est toujours le meilleur catalyseur utilisé pour la photocatalyse.

Une étude de la cinétique de la dégradation photocatalytique du PCP a été faite. Nous avons testé une loi cinétique du premier ordre. Les résultats obtenus représentent la linéarité des courbes, ce qui confirme une cinétique du premier ordre selon le modèle de L-H.

Les résultats de cette étude ont apporté de nouvelles connaissances concernant l'adsorption et la dégradation du PCP par les différents catalyseurs utilisés. L'efficacité du catalyseur de la Mont-TiO₂ a été démontrée. C'est un résultat encourageant pour le développement de procédés photocatalytiques de traitement d'eau.

De futures recherches pourront être consacrées exclusivement à l'optimisation des teneurs de tungstène, et à étudier les conditions opératoires telles que : l'intensité du rayonnement lumineux, la concentration initiale du polluant, ainsi que d'autres conditions. En fin, nous pouvons dire que la photocatalyse dispose d'avantages non négligeables (faible coût du catalyseur, facilité de mise en œuvre) et l'existence d'un procédé simple, fiable et efficace.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

A	: Absorbance
A°	: angstrom
C _i	: Concentration des intermédiaires à temps t
C	: Concentration du réactif
C ₀	: Concentration initiale
D _{ow}	: Ratio de distribution
DRX	: Diffraction des rayons X
E _a	: L'énergie d'activation apparente
I ₀	: intensité du faisceau incident
I	: intensité du faisceau transmis
IR	: Infrarouge
K _{ow}	: Coefficient de partage octanol/eau
L	: épaisseur de la cellule
L-H	: Langmuir – Hinshelwood
Mont-Na	: Montmorillonite sodique
Mont-TiO ₂	: Montmorillonite pontée par le titane
Mont-Ti-W	: Montmorillonite pontée par le titane et le tungstène
O	: Octaèdre
OMS	: Organisation mondiale de la santé
PCP	: Pentachlorophénol
POA	: Procédé d'oxydation avancé
pKa	: Constante d'acidité
pH _{PZC}	: Point de Charge Zéro

p_{O_2}	: pression en oxygène
T	: Tétraèdre
UV	: Ultra violet
W	: Tungstène
d_{001}	: Distance basale
k_r	: Constante de vitesse de la réaction
nm	: nanomètre
t	: Temps d'irradiation
Φ	: Le rendement quantique
ε	: Coefficient d'extinction molaire
λ_{max}	: Longueur d'onde maximale

REFERENCES

1. Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol. Supplément. Version préliminaire, 31 juillet (1986).
2. Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for pentachlorophenol. Version préliminaire, 19 mars (1986).
3. Santé et Bien-être social Canada. Chlorophenols and their impurities: a health hazard evaluation. Rapport préliminaire, Bureau des dangers chimiques (1986).
4. Exon, J.H. A review of chlorinated phenols. *Vet. Hum. Toxicol.*, 26(6): 508 (1984).
5. U S. environmental protection agency. Fate and impact of pentachlorophenol in freshwater ecosystem, Report No. EPA/600/3-78-063. Athens, Georgia U.S. Environmental Protection Agency. Environmental Research Laboratory.
6. U.S. environmental protection agency. Ambient water quality criteria for chlorinated phenols. EPA-440/5-80-032, NTIS Publ. No. PB 81-117434, Office of water Regulations and Standards. U.S. Environmental Protection Agency, 1980.
7. HOOS, R. A. W. Patterns of pentachlorophenol usage of Canada: An overview in: pentachlorophenol chemistry, pharmacology, and environmental toxicology. NEW YORK: Plenum press, 1978, pp. 3-15.
8. Fabre, B. Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquences pour la pollution des nappes souterraines. Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences Fondamentales et Appliquées, Poitiers. 1990, 124 p.

9. Alary, J., Bardin, R., and Benoit- Guyot, J.L. Devenir des produits chimiques dans l'environnement. Mise au point d'une méthodologie transposable. Vol : Devenir dans les sols. Exemple du pentachlorophénol. Rhône Poulenc Interservices, rapport LTHE, n° R 92-007, Amsterdam, 1992.
- 10 Stapleton. MG, Sparks DL, Dentel SK. Sorption of pentachlorophenol to HDTMA-clay as a function of ionic strength and pH. Environ. Sci. Technol., 1994, vol. 28, pp.2330-2335.
11. Schellenberg K., Leunberger C. And Schwarzenbak, R. P. Sorption of chlorinated phenols by natural sediments and aquifer materials. Environ. Sci. Technol., 1984, vol. 18, n°9, pp. 652-657.
12. Johnson C. A. And Westall J.C. Effect of pH and potassium chloride concentration on the octanol-water distribution of methylanilines. Environ. Sci. Technol, 1990,vol.24, n°12, pp. 1869-1875.
13. Kaiser L. E. K. Valdmanis I. Apparent octanol/water coefficients of pentachlorophenol as a function of pH. Can. J. Chem., 1982, vol.60, pp. 2104-2106.
14. Bellin, C. A., O'connor, G. A. & Jin, Y. Sorption and degradation of pentachlorophenol in Sludge-Amended Soils. J. Environ. Qual., 1991,vol.19, pp. 603-608.
15. Crosby, D. G., Beynou, K. L., Greve, P. A., Korte, F., Still, G. G., and Vonk, J.M. Environmental chemistry of pentachlorophenol. Pure and appl. Chem., 1981, vol.53, pp. 1051-1080.
16. Schwetz, B. A., Quast, J.F., Keeler, P.A., Humiston, C. G. et Kociba, R. J. Results of two year. Toxicity and reproduction studies on pentachlorophenol in rats. In: pentachlorophenol: chemistry, pharmacology and environmental toxicology. K, Rao (dir. de publ.) New york, N Y: plenum press, 1978. p. 301.
17. Andreozzi R, Caprio V, Insola A, and Marotta R. Advanced oxidation process (AOP) for water purification and recovery. Catal Today, 1999, 53, 51-59.
18. Dussert B.W. Advanced oxidation. UK : Industrial wastewater, 1997.

19. J. Plotnikov, "Allgemeine photochimie", 2nd ed., Water de Gruyter, West Berlin, 362- 369, 1936.
20. M. Formenti, P. Juillet, S. Meriaudeau, S. J. Teichner, Chemtech, 1971, 1, 680.
21. A. Fujishima et K. Honda, Nature, 236-238, 37, 1972.
22. J. Bahnemann, J. Cunningham, M. A. Fox, P. Pichat, N. Serpone, Aquatic and Surface, Photochemistry, eds. Hetz G.R., Zepp R.G., Crosby D.G., Lewis Publ., 1994, 21, 216-316.
23. P. Pichat, Handbook of Heterogenous Catalysis, eds Ertl G., Knozinger H. Weitkamp J., Wiley-VCH, 1997, 4, 2111-2122.
24. S. Malato, J. Blanco, C. Richter, M. I. Maldonado, Appl. Catal. B: Environ., 2000, 25, 31.
25. L. B. Reutergadh, M. Langphasuk, Chemosphere, 1997, 35 (3), 585.
26. J-M. Herrmann, M-N. Mozzanega, P. Pichat, J. Photochem., 1983, 22 (4), 333-9 C.
27. Minero, V. Maurino, L. Campanella, C. Morgia, E. Pelizzetti, Environ. Technol. Lett., 1989, 10, 301.
28. H. Hidaka, K. Nohara, S. Horikoshi, N. Tanaka, T. Wanatabe, J. Zhao, N.J. Serpone, Jpn Oil Chem. Soc., 1996, 45, 21.
29. P. Suppan, Chemistry and Light, Royal Society of Chemistry, Cambridge, 5, (1994).
30. Matatov-Meytal Y., Sheintuch M., Catalytic abatement of water pollutants, Ind. Eng. Chem. Res., 37, 309-326, (1998).
31. Mills A., LE Hunte S., An overview of semiconductor photocatalysis, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 108, 1-35, (1997).
32. Hoffmann M.R., Martin S.T., Choi W., et Bahnemann D.W. (1995) « Environmental applications of semiconductor photocatalysis ». Chem. Rev., 95, 69-96.
33. Horikoshi S. Serpone N., Yoshizawa S., Knowland J., Hidaka H., Photocatalyzed degradation of polymers in aqueous semiconductor suspensions, Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry, 120, 63-74, (1999).

34. Ohtani B., Organic syntheses by semiconductor photocatalytic reaction, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 3, 531-539, (1994).
35. Matthews R., Photocatalysis in water purification : possibilities, problems and prospects, *Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air*, Elsevier Science Publishers, (1993).
36. Blake D. M., Maness P. C., Huang Z., Jacoby W. A., application of the photocatalytic chemistry of TiO_2 to disinfection and the killing of cancer cells, *Separation and Purification Methods*, 28 (1), 1-50, (1999).
37. Rajeshwar K., Photoelectrochemistry and the environment; *Journal of Applied Electrochemistry*, 25 (12), 1067-1082, (1995).
38. Ameta S. C., Ameta R., Vardia J., Ali Z., Photocatalysis : a frontier of photochemistry, *Journal of India Chemistry Society*, 76, 281-287, (1999).
39. Yamazaki S., Matsunaga S., Hori K, Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO_2 pellets, *Water Research*, 35(4) 1022-1028, (2001).
40. Tanaka K., Capule M., Hisanaga T., Effect of crystallinity of TiO_2 on its photocatalytic action, *Chemical Physics Letters*, 187(1,2), 73-76, (1991).
41. Rasaiah J., Hubbard J., Rubin R., Lee S. H., Kinetics of bimolecular recombination processes with trapping, *Journal of Physical Chemistry*, 94, 652-662, (1990).
42. Yuksel I., Photocatalytic degradation of malonic acid in aqueous suspensions of TiO_2 : an initial kinetic investigation of CO_2 photogeneration, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 96, 175-180, (1996).
43. Rothenberger G., Moser J., Gratzel M., Serpone N., Sharma D. K., Charge carrier trapping and recombination dynamics in small semiconductor particles, *Journal of American Chemical Society*, 107, 8054-8059, (1985).
44. J. Cunningham, P. Sedlak, Interrelationships between pollutant concentration, extent of adsorption, TiO_2 sensitized removal, photon flux and levels of electron or hole trapping additives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 77, 255-263, (1994).

45. V. Brezova, A. Blazkova, Phenol decomposition using M^{n+}/TiO_2 photocatalysts supported by the sol-gel technic on glass fibers, *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 109, 177-183, (1997).
46. Hachem C., Bocquillon F., Zahraa O., Bouchy M., Decolorization of textile industry wastewater by the photocatalytic degradation process, *Dyes and Pigments*, 49, 117-125, (2001).
47. S.E. Chitour. *Chimie de surface, introduction à la catalyse*, 2^{ème} Edition OPU, 1981.
48. Fauquembergue, R.; "Sciences des Matériaux. Physique des Composants", Cours Poly technique de Lille, (2005).
49. Litter, M.L., "Heterogeneous photocatalysis Transition metal ions in photocatalytic systems"; *Journal of Applied Catalysis B: Environmental*, V. 23, (1999), 89-114.
50. Guillot Jérôme., "Couches minces d'oxynitruure de titane: la réactivité comme moyen original de caractérisation physico-chimique", Thèse de Doctorat, (09 Octobre 2002), Ecole Doctoral Carnot.
51. Schiavello M., Augugliaro V., Loddo V., Palmisano L., Quantum yield of heterogeneous photocatalytic systems : further application of an experimental method for determining the absorbed photon flow, *Research Chemical Intermed.*, 25(2), 213-227, (1999).
52. Augugliaro V., Loddo V., Marci G., Palmisano L., Photocatalytic oxidation of cyanides in aqueous TiO_2 suspensions, *Journal of Catalysis*, 166, 272-283, (1997).
53. Khalil Hanna., "Etude de faisabilité de l'utilisation de molécules 'cage' dans la dépollution des sols : Solubilisation et extraction de polluants organiques par les cyclodextrines" , Thèse de Doctorat, (18 Novembre 2004) , Ecole Doctoral : Chimie de Lyon.
54. Dionysiou D., Suidan M., Bekou E., Baudin I., Laine, J., Effect of ionic strength and hydrogen peroxide on the photocatalytic degradation of 4-chlorobenzoic acid in water, *Applied Catalysis B : Environmental*, 26, 153-171, (2000).

55. Muneer M., Theurich J., Bahnemann D., Formation of toxic intermediates upon the photocatalytic degradation of the pesticide diuron, *Res. Chem. Intermed.*, 25(7), 667-683, (1999).
56. Laplanche, A., "La photocatalyse, une technique prometteuse en émergence", *Revue Ecrin Tano*, n° 60, (Mai 2005), 20-26.
57. Litter M. I., Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, *Applied Catalysis B : Environmental*, 23, 89-114, (1999).
58. Sykora J., Photochemistry of copper complexes and their environmental aspects, *Coordination Chemistry Reviews*, 159, 95-108, (1997).
59. 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).
60. Kormann C., Bahnemann D., Hoffmann M. R., Photolysis of chloroform and other organic molecules in aqueous TiO₂ suspensions, *Environmental Science Technology*, 25, 494-500, (1991).
61. Mehrvar, M., Anderson, W.A., Young, M.M., Reilly, P.M., "Non-linear parameter estimation for a dynamic model in photocatalytic reaction engineering", *Chemical Engineering Science*, V. 55, (2000), 4885-4891.
62. Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982a) *Minéralogie des argiles 1. Structure et propriétés physico-chimiques*, INRA-Masson, Paris.
63. Caillère S., Hénin S., Rautureau M. (1982b) *Minéralogie des argiles 2. Classification et nomenclature*, INRA-Masson, Paris.
64. Eslinger and Peaver, 1988. *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, SEPM short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.
65. Calvet, R. *Le sol, propriétés et fonctions. Tome 1 : Constitution et structure, phénomènes aux interfaces*, Dunod, Paris, 2003.
66. Morel, R. *Les sols cultivés*, Lavoisier, Tec. & Doc., Paris, 1989.
67. Sposito, G. *The chemistry of soils*, Oxford University Press, New York, 1989.
68. Robert, M. *Le sol : interface dans l'environnement, ressource pour le développement*, Masson, Paris, 1996.

69. Weaver, 1989. Clay, muds, and shale. Developments in sedimentology 44, Elsevier.
70. Lambert A. (déc 1997-avril 1998) L'argile, petites particules, grands effets, Cédra informe n°31, 6-18.
71. Velde, 1995. Origin and mineralogy of clays. Clays and the environment. Springer.
72. Charlet L. & Schlegel M., (1999), La capacité d'échange des sols. Structure et charges à l'interface eau/particule, C.R. Acad. Agric. Fr., Vol. 85 (2), pp 7-24.
73. Foucault A. & Raoult J.F., (1992), Dictionnaire de géologie, 3ème édition, Masson, Paris.
74. Jasmund K. & Lagaly G. (Edit.) (1992), «Ton-minerale und Tone. Strukturen, Eigenschaften, Anwendung und Einsatz in Industrie und Umwelt», Steinkopff Verlag, Darmstadt.
75. Gaboriau.H; propriétés des bentonites. INSA Tech.Paris, P 15, 1998.
76. ENOF «entreprise nationale des produits miniers non ferreux et les substances utiles». 2004.
77. Schoonheydt R.A., Pinnavaia T., Lagaly G., Gangas N. (1999) Pillared clays and pillared layered solids, Pure Appl. Chem., 71, 2367-2371.
78. Vengris T., Binkiene R., Sveikauskaitė A. (2001) Nickel, copper and zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Appl. Clay Sci.*, 18, 183-190.
79. Bouras O., Khalaf H., Berrezeg A., Ghribi D. (1998) Synthèse, caractérisation et application d'une montmorillonite pontée à base de polycations de titane et de tensio-actif, *J. Soc. Alg. Chim. (JSAC)*, 8, 57-66.
80. Khalaf H., Bouras O., Perrichon V. (1997) Synthesis and characterization of Al-pillared and cationic surfactant modified Al-pillared Algerian bentonite, *Microporous Mater.*, 8, 141-150.
81. Kloprogge J.T., Evans R., Hickey L., Frost R.L. (2002) Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia), *Appl. Clay Sci.*, 20, 157-163.

82. Sterte J. (1986) Synthesis and properties of titanium oxide cross-linked montmorillonite, *Clays Clay Miner.*, 34, 658-664.
83. Michot, L.J., Villieras, F., Lambert, J.F., Bergaoui, L., Grillet, Y. and Robert, J.L., "Surface Heterogeneity in Micropores of pillared Clays: The Limits of Classical Pore- Filling Mechanisms", *J. Phys. Chem. B*, V. 102, n° 18, (1998), 3466-3476.
84. Ocelli, M.L., "New routes to the preparation of pillared montmorillonite catalysts", *Journal of Molecular Catalysis*, V. 35, (1986), 377-389.
85. 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.
86. 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).
87. P. Pichat, H. Khalaf, D. Tabet, M. Houari, M.Saidi., " Ti- montmorillonite as photocatalyst to remove 4- chlorophenol in water and methanol in air" *Environmental Chemistry Letters*, Volume 2(4), 191-195 (2005)
88. 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).
89. Bouras, O., "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation", *Thèse de Doctorat*, (31 Janvier 2003), Université de Limoges (France).
90. Lambert, J.F. and Poncelet, G., "Acidity in pillared clays: origin and catalytic manifestations", *Topics in Catalysis*, V. 4, (1997), 43-56.
91. C. Martin, G.Solana et V. Rives., G.Marci, Palmisano et A. Sclafani " Physico-chemical properties of WO₃ / TiO₂ systems employed for 4-nitrophenol photodegradation in aqueous medium" 1997, vol. 49, pp. 235-243.

92. Wang J. M., Marlowe, E M., Miller R., Brusseau M. L. Cyclodextrin – enhanced biodegradation of phenanthrene – Environ. Sci- Technol., 1998, vol. 32, pp. 1907 – 1915.
93. Raphaël Huchon., “ Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (Medias) , application à la conception d’un photoréacteur pilote”, Thèse de Doctorat, (21 Décembre 2006), Université Claude Bernard- Lyon 1.