



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID - TLEMCEM

MEMOIRE

Présenté à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE CHIMIE

Pour l'obtention du diplôme de :

MASTER EN CHIMIE

Spécialité : Chimie Appliquée

Par :

M^r BELHADJ KACEM Imad Eddine
M^r CHEMLOUL Mohammed Yassine

Sur le thème

Modification d'une Argile pour la Purification des Eaux Usées de l'Usine SOITINE

Soutenu le 22 juin 2022 à Tlemcen devant le jury composé de :

M^r Choukchou-Braham Abderrahim
M^{me} REKKAB Ilhem
M^{me} BENDAHOU Karima

Professeur Université de Tlemcen Président
Professeure Université de Tlemcen Encadrante
Professeure Université de Tlemcen Examinatrice

Dédicaces

Je dédie ce projet marquant de ma vie

A ma chère mère

A mon cher père

Qui n'ont jamais cessé de formuler des prières à mon égard, de me soutenir et de m'épauler
pour que je puisse atteindre mes objectifs

A mes chères sœurs DOUNIA, MANEL, NADJET et à mon frère ISLAM

A ma chère tante FATY et son mari MOURAD

Pour leurs soutiens moraux et leurs conseils précieux tout au long de mes études.

A mes grands-parents

Je leur souhaite une longue vie et une bonne santé

A mon cher binôme BELHADJ-KACEM IMAD-EDDINE

Pour son entente et son sympathie

A mes chers amis RACIM, FARES, AKRAM, ABDOU et DJAWED

Pour leurs indéfectibles soutiens et leurs patiences infinies

A ma très chère amie Benzerdjeb NIHEL AHLEM

Qui a été toujours là pour moi dans les moments difficiles

A mes chers frères RAOUF et MALEK et leurs familles

Pour les moments inoubliables qu'on a passé ensemble

YASSINE

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

A ma grand-mère « BIDA » Allah yarhamha qui m'a soutenu dans mes études.

Ma chère mère, que je ne cesserai de remercier pour tout ce qu'elle m'a donné. Elle m'a supporté 9 mois dans son ventre et a fait de moi l'homme que je suis aujourd'hui.

Mon Cher papa, qui a toujours cru en moi et a mis à ma disposition tous les moyens nécessaires pour que je réussisse dans mes études.

Que dieu le récompense pour tous ces bienfaits.

A mon frère et mes sœurs pour leur patience et pour me permettre d'atteindre cette étape de ma vie avec toute ma tendresse.

A ma grand-mère « MIMA » Allah ychafiha, qui a toujours cru en moi et encouragé.

A mes proches amis et mes frères : Charaf , Amine , Namerica

A mon binôme Chemloul yassine et sa famille.

A tous ceux qui me sont chers.

A tous ceux qui m'aiment.

A tous ceux que j'aime.

Que dieu les garde tous et les protège.

IMAD

Remerciement

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique LCSCO de l'université de Tlemcen.

Nous adressons nos sincères remerciements à **Mr Noureddine CHOUKCHOU-BRAHAM**, professeur à l'Université de Tlemcen de nous avoir accueilli au sein du laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique.

Nous voudrions dans un premier temps remercier notre encadrante **M^{me} Ilhem REKKAB**, pour sa patience, sa disponibilité, ses encouragements et ses précieux conseils pour la réalisation de ce mémoire. Sa compétence et son dynamisme ont suscité une grande admiration et un profond respect. Ses qualités professionnelles et humaines nous ont servi d'exemple. Veuillez croire à l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre grand respect.

Nous remercions vivement, **Mr Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM**, professeur à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté la présidence de ce jury.

Nous remercions chaleureusement, **M^{me} Karima BENDAHOU**, professeure à l'Université de Tlemcen, d'avoir accepté d'examiner et de participer à ce jury.

Nous sommes également reconnaissants à l'ensemble des membres du complexe SOITINE de nous avoir accueilli et mettre à notre disposition tous les moyens nécessaires pour la réussite de cette recherche.

Nos vifs remerciements s'adressent aux membres du jury d'avoir accepté de juger notre travail.

Nous tenons à remercier aussi les doctorants du LCSCO Mounir, Nihel, Chaimaa pour leurs aides, leurs conseils et leurs soutiens.

Sommaire

Introduction générale.....	1
<u>Chapitre I : Étude bibliographique</u>	
I. Généralités sur les argiles.....	4
1. Origine des argiles	4
2. Structure des argiles.....	4
3. Classification des argiles.....	5
4. Bentonite.....	6
a- Définition	6
b- Structure de la bentonite_	6
c- Propriétés de la bentonite	7
5. Les argiles pontées	8
II. Les colorants	8
1. Généralité sur les colorants	8
2. Classification des colorants	9
3. Colorants dispersés.....	10
Références	12
<u>Chapitre II : Partie expérimentale</u>	
I. Introduction.....	13
I.1. Préparation des catalyseurs	13
a. Purification de l'argile	13
b. Intercalation de l'argile au titane	13
b.1. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de l'isopropanoate de titane dans HCl.....	13
b.2. Intercalation de la solution pontante de titane dans l'argile	14
II. Caractérisation des catalyseurs.....	14
II.1. Diffraction des rayons X (DRX)	14
II.2. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET)	15
II.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	16
II.4. Spectroscopie Raman.....	17
II.5. Spectroscopie UV/Visible	17
III. Phénomène d'adsorption.....	18
IV. Principe de la Photocatalyse	18
a. Photocatalyse UV	19
b. Photocatalyse solaire.....	19
c. Courbe d'étalonnage.....	19
Références.....	20
<u>Chapitre III : Résultats et discussions</u>	
1- Mesure par Adsorption –désorption de l'azote	21
2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge	23
3- Caractérisation par spectrométrie Raman	24
4- Diffraction des Rayons X	27
II. Test catalytique	28
1. Adsorption du colorant bleu dispersé.....	28
2. Photocatalyse (UV/catalyseur).....	28
3. Photocatalyse (Solaire/catalyseur)	30
4. Photolyse (sans catalyseur)	31
5. Photocatalyse de l'eau épurée.....	32
Références.....	33

Sommaire

Conclusion générale

Conclusion générale.....	35
--------------------------	----

Sommaire

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Représentation d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique.....	4
Figure I.2 : Représentation d'un octaèdre et d'une couche octaédrique.....	4
Figure I.3 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité inter-stratifiée...	5
Figure I.4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (bentonite).....	6
Figure I.5 : Méthode de préparation des argiles pontées.....	8

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Principe de la diffraction des rayons X.....	15
Figure II.2 : Appareil de diffraction des rayons X.....	15
Figure II.3 : Appareil d'adsorption/désorption d'azote micromeritics 3DFlex.....	16
Figure II.4 : Appareil de spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 series.....	16
Figure II.5 : Spectroscopie Raman HORIBA Scientific (LabRAM HR Evolution	17
Figure II.6 : Principe de la photocatalyse.....	18
Figure II.7 : Courbe d'étalonnage et spectre Visible du bleu dispersé	20

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote et distribution des pores des matériaux préparés	21
Figure III.2 : Spectres IR des matériaux préparés.....	24
Figure III.3 : Spectres Raman de l'argile brute et purifiée Mont.....	25
Figure III.4 : Spectre Raman de l'argile intercalée Ti-Mont.....	27
Figure III.5 : Diffractogrammes des matériaux préparés.	27
Figure III.6 : Cinétique d'adsorption du colorant bleu dispersé sur l'argile brute.....	28
Figure III.7 : Cinétique de dégradation par UV du colorant bleu dispersé sur l'argile brute et intercalée au titane.....	29
Figure III.8 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ durant le procédé photocatalyse.....	29
Figure III.9 : Cinétique de dégradation solaire du colorant bleu dispersé sur l'argile brute et intercalée au titane.....	30
Figure III.10 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ durant le procédé photocatalyse solaire	31
Figure III.11 : Photolyse UV et solaire du colorant bleu dispersé.....	31
Figure III.12 : Photodégradation de l'eau épurée par UV et solaire.....	32
Figure III.13 : Dégradation UV et solaire du colorant bleu dispersé.....	33

Sommaire

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante.....	9
Tableau I.2 : Classification chimique des colorants textiles.....	9
Tableau I.3 : Différentes applications photocatalytiques des argiles.....	11

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II.1 : Conditions pour l'intercalation de l'argile au titane.....	14
--	----

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.1 : Caractéristiques texturales déterminées par l'adsorption-désorption d'azote. ...	22
Tableau III.2 : Affectation des bandes Raman de l'argile purifiée.....	26
Tableau III.3 : Constantes de vitesse apparente de dégradation du colorant durant le procédé photocatalyse en présence des catalyseurs.....	29
Tableau III.4 : Constantes de vitesse apparente de dégradation du colorant durant le procédé photocatalyse solaire en présence des catalyseurs.....	31

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE:

L'eau couvre près des trois quarts de la surface de la Terre et se répartit dans cinq réservoirs interconnectés qui forment ensemble l'hydrosphère. Cependant, 97 % de l'eau de la Terre se trouve dans les océans sous forme d'eau salée ; 3 % finissent sous forme d'eau douce dont 2,1 % de celle-ci vont dans les glaciers (Figure 1). Alors, l'homme a l'accès à seulement 0,9% de l'eau disponible sur la terre pour l'usage humain sous forme d'eau de pluie, de sources, de rivières, de lacs, de puits, etc [1].

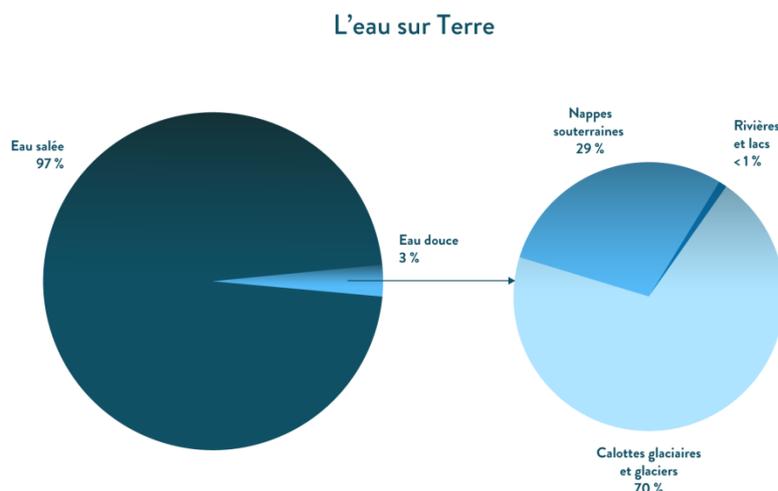


Figure 1 : Répartition de l'eau sur la terre [2]

Par ailleurs, avec la révolution industrielle du XIX^{ème} siècle, l'écosystème aquatique est devenu des réservoirs de diverses formes de polluants dont la présence dans l'eau nuit gravement à la qualité de celle-ci, causant de graves problèmes environnementaux. En effet, lorsque les eaux usées industriels sont déversés dans le terrain naturel sans traitement préalable, la capacité naturelle d'épuration des cours d'eau récepteurs est débordée et polluée. La problématique du traitement des eaux usées se situe donc au cœur des préoccupations de notre société. De ce fait, plusieurs chemins de dépollution des eaux ont vu le jour dans le souci non seulement de préserver l'environnement, mais aussi de produire une eau de bonne qualité pour la réutilisation future. Dans ce contexte, la mise en œuvre des procédés « propres » de traitements des eaux résiduaires industrielles constitue l'un des domaines de recherche en plein développement [3], le véritable défi consiste à trouver des moyens d'obtenir une purification de l'eau efficace et efficiente qui soit non seulement bon marché mais surtout respectueuse de l'environnement.

Par le passé, des méthodes de traitements conventionnels ont été mises en œuvre tels que l'oxydation chimique (dioxyde de chlore, chlore, ozone, etc.), la biodégradation, l'adsorption

INTRODUCTION GENERALE:

sur différents solides (charbon actif, argiles, etc.) et la floculation/coagulation. Sauf que ces traitements sont la plus par du temps insuffisants pour supprimer un grand nombre de molécules résistantes très stables et ne font que transférer la pollution d'une phase à une autre. Très récemment, les Procédés d'Oxydation Avancées (POA) émergent comme une nouvelle technologie alternative et prometteuse dans le domaine de la dépollution des eaux usées [4]. Ces procédés reposent sur la formation in situ des radicaux hydroxyles OH^\bullet qui possèdent un pouvoir oxydant supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que Cl_2 , ClO_2 , ou O_3 . Ces radicaux sont capables de décomposer les molécules organiques les plus récalcitrantes en molécules dégradables ou en composés minéraux tels que CO_2 et H_2O . Parmi ces procédés, l'oxydation photocatalytique hétérogène est considérée comme la technique la plus efficace dans la production des radicaux hydroxyles très réactifs OH^\bullet et par conséquent la plus appropriée dans le domaine de la dépollution des eaux usées [5, 6].

Les minéraux argileux sont les matériaux les plus considérés en raison de la possibilité de leur modification et/ou leur fonctionnalisation [7, 8] ainsi que de leurs propriétés d'adsorption et de rétention des polluants [9, 10]. Les méthodes de fonctionnalisation des argiles sont des techniques assez récentes qui font actuellement l'objet d'efforts soutenus pour une transposition industrielle. L'Algérie a un potentiel énorme en argiles, et tente de produire de nouveaux matériaux argileux à haute valeur ajoutée susceptibles de conduire à des applications innovantes. L'objectif de cette étude s'inscrit dans le cadre des efforts que nous entreprenons en collaboration avec nos partenaires de la Soitine de Nedroma pour la valorisation des argiles naturelles algériennes en explorant les possibilités de leur fonctionnalisation par TiO_2 , et ce en vue de l'élaboration de matériaux photocatalyseurs intercalés capables de dégrader efficacement des colorants textiles en milieux aqueux.

En plus de l'introduction et la conclusion générales, le présent mémoire s'articule autour de trois chapitres détaillés ci-dessous:

Le chapitre I est dédié à une étude bibliographique sur les minéraux argileux ainsi que leur modification et/ou leur fonctionnalisation, sur les colorants et sur la photocatalyse hétérogène respectivement.

Le chapitre II décrit dans un premier temps, les procédures de purification et modifications des argiles par TiO_2 puis expose les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation, et les tests de photocatalyse.

Dans le chapitre III, nous exposons d'abord les résultats obtenus des différentes caractérisations, puis les résultats d'évaluation des activités photocatalytiques.

INTRODUCTION GENERALE:

Références :

- [1] D. B. Brooks, *Eau: Gérer localement*, Centre de Recherches pour le Développement International, Ottawa, Canada, 2002.
- [2] A. T. Djowe, *Thèse de doctorat*, Université catholique de Louvain (2014).
- [3] A. Berez, *Thèse de doctorat*, Université de Strasbourg (2015).
- [4] D. Robert, S. Malato, *Sci. Total Environ.* 291 (2002) 85-97.
- [5] P. K-J. Robertson, *J. Cleaner Prod.* 4 (1996) 203-212.
- [6] M. Nieto-Suárez, G. Palmisano, M. L. Ferrer, M. Concepción Gutiérrez, S. Yurdakal, V. Augugliaro, M. pagliaro, F. del Monte, *J. Mater. Chem. A* 19 (2009) 2070-2075.
- [7] M. Houari, M. Saidi, D. Tabet, P. Pichat, H. Khalaf, *Am. J. Appl. Sci.* 2 (2005) 1136-1140.
- [8] T. An, J. Chen, G. Li, X. Ding, G. Sheng, J. Fu, B. Mai, K.-E. O'Shea, *Catal. Today* 139 (2008) 69-76.
- [9] L. Bouna, B. Rhouta, M. Amjoud, A. Jada, F. Maury, L. Daoudi, F. Senocq, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 527-530.
- [10] Z. Boubberka, A. Khenifi, F. Sekrane, N. Bettahar, Z. Derriche, *Chem. Eng. J.* 136 (2008) 295-305.

CHAPITRE I :
ETUDE
BIBLIOGRAPHIQUE

I. Généralités sur les argiles

1- Origine des argiles :

Généralement, le terme argile fait référence à un matériau naturel terreux à grain fin qui devient plastique lorsqu'il est mélangé avec une quantité limitée d'eau. L'analyse chimique des argiles montre qu'il s'agit essentiellement de silice, d'alumine, de sulfures, d'oxyde et d'hydroxyde de fer, d'oxyde de manganèse, de matière organique,...,[1] donc l'argile est un sol naturel. Il s'agit plutôt d'une roche de sol à texture très fine, imperméable lorsqu'elle est sèche et malléable lorsqu'elle est mouillée [2]. La fraction argileuse fine est définie comme étant la fraction formée de minéraux argileux de différentes natures et dont la taille des particules est inférieure à 2 μm . Elle est principalement composée de minéraux Silicates d'aluminium spécifiques, généralement plus ou moins hydratés [3].

2- Structure des argiles :

Généralement, les argiles brutes sont constituées de composants minéraux basiques (kaolinite, montmorillonite, etc...) et appartiennent à la famille des phyllosilicates à structure feuilletée. Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches : des couches tétraédriques et des couches octaédriques [4, 5].

- Couche tétraédrique [T]:

Elle est composée par un enchaînement de tétraèdres TO_4 dont les sommets sont occupés par des oxygènes et les centres par des ions de Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} (Figure I.1).

- Couche octaédrique [O]:

Elle est constituée par un enchaînement d'octaèdres, dont les centres sont occupés par les atomes Al^{3+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} et Fe^{2+} et les sommets par des atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles (Figure I.2).

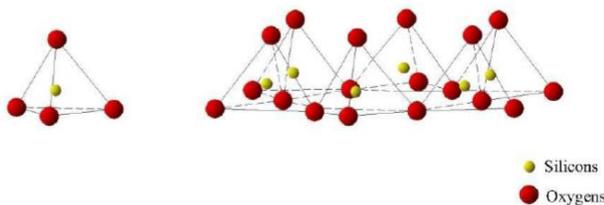


Figure I.1 : Représentation d'un tétraèdre et d'une couche tétraédrique

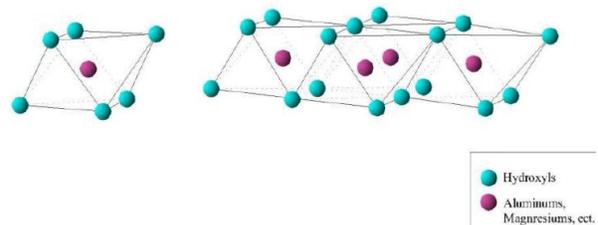


Figure I.2: Représentation d'un octaèdre et d'une couche octaédrique

Cet enchaînement est caractérisé par [6]:

- ✓ Un caractère dioctaédrique : deux sites octaédriques sur trois sont remplis par des cations trivalents.
- ✓ Un caractère trioctaédrique : trois sites octaédriques sur trois sont remplis par des cations divalents.

3- Classification des argiles :

Il existe différentes classifications des argiles. Le plus classique repose sur l'épaisseur et la structure du Feuillet. On distingue ainsi quatre groupes [7, 8]:

➤ **Groupe de minéraux à 7 Å de type 1:1 ou T-O**

Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 7 Å.

➤ **Groupe de minéraux à 10 Å de type 2:1 ou T-O-T**

Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Son épaisseur est d'environ 10 Å

➤ **Groupe de minéraux à 14 Å de type 2 :1:1 ou T-O-T-O**

Ce type de minéraux est analogue au type 2 :1 mais l'espace interfoliaire est occupé par une couche d'octaèdre, son épaisseur est d'environ 14 Å.

➤ **Minéraux inter-stratifiés [9]**

Les minéraux interstratifiés sont formés par l'empilement de deux types différents de feuillets réguliers ou irréguliers. Un minéral inter-stratifié régulier est formé par l'accumulation régulière de différents types de feuilles minérales argileuses simples dans une séquence répétitive. Si l'empilement des couches est aléatoire, les minéraux interstratifiés sont considérés comme irréguliers (Figure I.3).

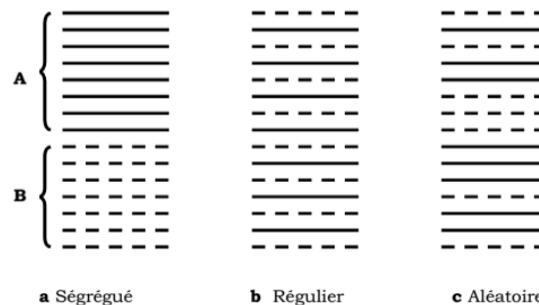


Figure I.3 : Différents modes de succession des feuillets au sein d'une unité inter-stratifiée [10]

4- Bentonite :

a- Définition :

La bentonite est un minéral argileux dont le nom vient de Fort Benton dans le Wyoming aux Etats-Unis. Connue aussi sous le terme de terre de foulon, elle est considérée comme une smectite, principalement composé de montmorillonite (~80 %), de composition chimique : SiO_2 , Al_2O_3 , CaO , MgO , Fe_2O_3 , Na_2O , K_2O . Il s'agit d'un aluminosilicate 2:1 avec une structure monocouche constituée de feuillets octaédriques Al^{+3} entre deux feuillets tétraédriques Si^{+4} [11, 12].

La bentonite a une large gamme d'applications, notamment en tant que catalyseur de plusieurs procédés chimiques dans les secteurs industriels, pétroliers, cosmétiques, pharmaceutiques et céramiques [13].

b- Structure de la bentonite :

La montmorillonite est l'argile la plus étudiée en catalyse. Elle se présente sous forme d'un empilement de feuillets unitaires. La structure de montmorillonite se compose d'une couche octaédrique d'alumine entre deux couches tétraédrique de silice sous forme d'un sandwich [14].

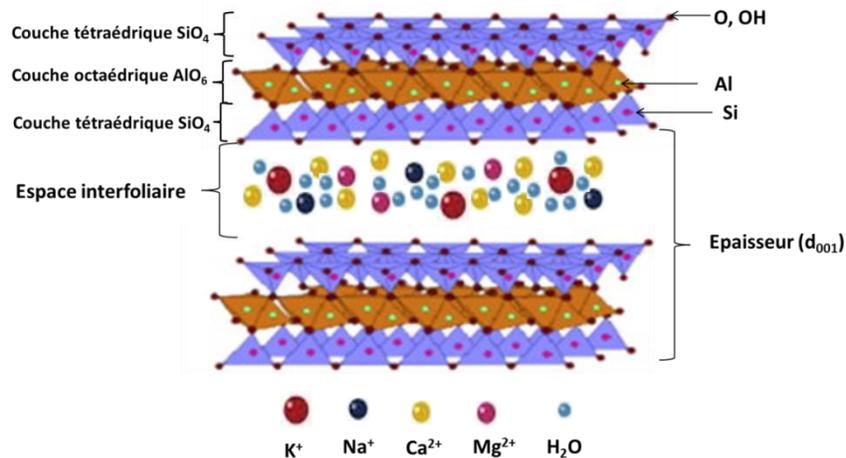
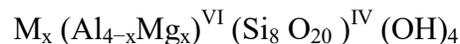


Figure I.4 : Représentation schématique d'un feuillet de phyllosilicate 2:1 (bentonite)

La formule générale de la maille élémentaire de la montmorillonite est [15]:



Où

M : représente les cations échangeables,

VI : désigne la couche octaédrique

IV : désigne la couche tétraédrique

Les valeurs moyennes de la projection horizontale de la maille d'une montmorillonite sont :

$$\bullet a = 5,2 \text{ \AA} \quad , \quad 8,8 \text{ \AA} \leq b \leq 9,2 \text{ \AA} \quad , \quad 95^\circ \leq \beta \leq 100^\circ$$

c- Propriétés de la bentonite:

✓ **Propriétés de gonflement** : [16]

La principale propriété de la bentonite est qu'elle gonfle au contact de l'eau en formant une masse collante. La montmorillonite possède les propriétés gonflantes les plus intéressantes de tous les minéraux de la famille des phyllosilicates. D'un point de vue commercial, lorsque l'argile entre en contact avec l'eau, elle gonfle cinq fois son volume initial, qui est reconnu comme bentonite et classé comme bentonite. Le phénomène de gonflement est essentiellement dû à l'absorption d'eau par sa structure moléculaire, qui se fait en écartant les feuilles les unes des autres. L'adsorption de l'eau par la bentonite est un processus exothermique, qui se manifeste par la formation de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et l'hydratation des groupements hydroxyles de la montmorillonite et des cations échangeables. Le gonflement de la bentonite au contact de l'eau est réversible. Autrement dit, la bentonite expansée peut être réexpansée à des températures modérées après séchage, à condition que l'eau adsorbée soit pure et exempte d'impuretés.

✓ **Etat colloïdal** :

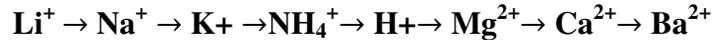
L'état colloïdal de la bentonite se définit par une stabilité due, absolument, à la taille de ses particules (2 environ μm) et aussi à sa charge négative. En effet, les particules de la bentonite sont pourvues de charges négatives importantes. Pour cette raison, en flottant dans l'eau, elles se repoussent les unes des autres et résident en mouvement régulier, c'est le mouvement Brownien. Ainsi, elles s'entourent d'un certain nombre de charges différentes et se disposent dans l'espace, de manière constante, en constituant une double couche de matière pour maintenir l'électroneutralité du système. Les ions de charge positifs s'accumulent autour de la particule solide, chargée négativement et se divisent en deux couches : [17]

- une couche fixe à épaisseur faible, associée au solide,
- une couche diffuse et mobile formant un genre de nuage.

✓ **Capacité d'échange cationique** : [18]

Autrefois, les argiles étaient connues pour leur capacité à retenir les cations. Ces propriétés d'échange dépendent de la structure des minéraux argileux et les particules des interfoliaires existant

entre les feuillets. Les argiles peuvent immobiliser presque tous les cations; généralement, tant que la valence et la masse molaire de ces cations sont élevées, l'argile a une plus grande affinité pour ces derniers. Les cations communs peuvent être classés par affinité croissante comme suit :



Dans le cas de la montmorillonite, les cations compensateurs peuvent être échangés par d'autres cations du milieu dans lequel se trouve l'argile. Cette propriété est quantifiée par la capacité d'échange cationique. Elle est exprimée en milliéquivalents pour 100 grammes d'argile. Pour la Montmorillonite CEC varie entre 80 et 120 meq/100g d'argile [19].

5- Les argiles pontées

Les potentialités d'utilisation des argiles à l'état naturel sont en dessous des possibilités offertes par leurs diverses propriétés. Les minéraux argileux peuvent acquérir des fonctionnalités intéressantes via la modification chimique de leurs structures. Les argiles à piliers d'oxydes métalliques connues sous le nom en anglais Pillared Interlayered Clays « PILC » sont obtenues par le procédé dit de pontage qui consiste à échanger en première étape les cations interfoliaires du minéral argileux avec des polycations de métal suite à l'hydrolyse de l'élément métallique et par la suite à calciner, à température élevée pour transformer les polycations en piliers d'oxydes métallique.

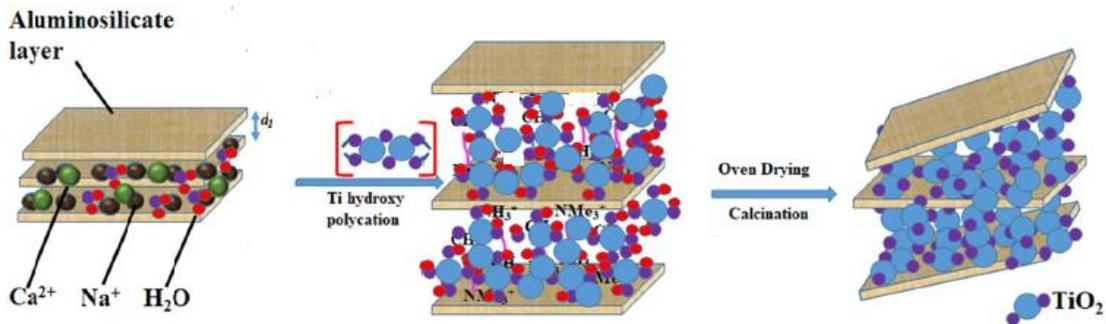


Figure I.5 : Méthode de préparation des argiles pontées [20]

II. Les colorants :

1- Généralité sur les colorants :

Un colorant est une molécule organique aromatique utilisée pour conférer une couleur à un objet ou à une solution, soit en raison de l'adsorption du colorant sur l'objet, soit en raison de la réflexion du colorant. A l'heure actuelle, des milliers de colorants sont utilisés dans de nombreux

domaines (papier, plastifiant, textile, aliment, cosmétique etc...). Leur utilisation doit répondre à des critères bien définis, tels que la résistance thermique ou chimique.

Les molécules de colorants possèdent dans leur structure des groupements chromophore et auxochrome qui interagissent avec ; soit la fibre, soit le milieu dispersant. La fixation se fait par différents types de liaisons (covalentes, ioniques, hydrogènes, ou de Van der Waals) ou simplement par incorporation en masse dans le matériau. **Le Tableau I.2** répertorie quelques chromophores et pigments auxiliaires.

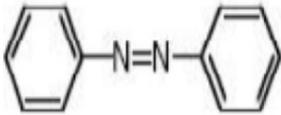
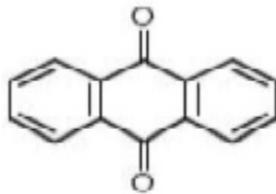
Tableau I.1 : Groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [21]

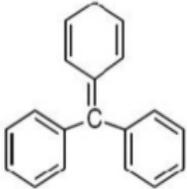
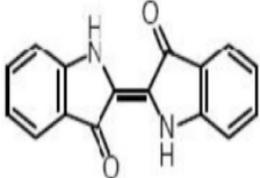
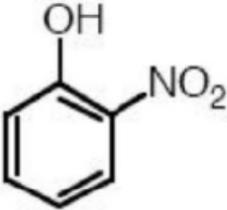
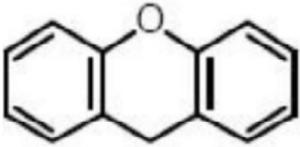
Groupes chromophores	Groupes auxochromes
N = N : groupe azoïque	NH ₂ : Amino
N = O : groupe nitro	NHCH ₃ : Methylamino
C = O : groupe cétonique ou carbonyle	N(CH ₃) ₂ : Demethylamino
C=C : groupe vinyl	OH: Hydroxyle
C = S : groupe thio carbonyle	OR: Alcoxyle
C=S : Sulfure	Groupes donneurs d'électrons

2- Classification des colorants:

La classification des colorants se fait selon 3 critères : chimique, tinctoriale, commerciale. La plus fréquente est la classification selon la constitution chimique (Tableau I.2)

Tableau I.2 : Classification chimique des colorants textiles [22].

Colorants		Exemples
azoïques	Le groupe azo (N=N) est le groupement chromophore des colorants azoïques qui relie entre deux noyaux benzéniques, on distingue 3 groupes selon le groupement (N=N): les mono-azoïques, les bis-azoïques et les poly-azoïques.	
Anthraquinonique	Sont les plus utilisés après les colorants azoïques. La formule générale est dérivée de l'anthracène et le chromophore est un noyau quinonique sur lequel on peut trouver des groupes amino (NH) ou hydroxyles(OH).	

Triphénylméthane	Ils sont des dérivés de triphénylméthane, ce dernier est un hydrocarbure qui possède trois cycles phényle liés à un atome carbone central. Cette structure est présentée dans un grand nombre de composés organiques colorés.	
Indigoïdes	Les colorants indigoïdes dérivent de l'indigo. Des effets hypochromes avec des couleurs pouvant aller de l'orange au turquoise sont provoqués par les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo.	
Nitrés et nitrosés	Ils sont souvent utilisés vu leur prix très modéré lié à leur structure moléculaire simple caractérisée par la présence d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) et d'un groupe nitro (-NO ₂) en position ortho.	
Xanthènes	Les colorants xanthènes dérivent de la fluorescéine halogénée. Ils ont une utilisation comme un colorant en cosmétique, alimentaire, impression et textile.	

3- Colorants dispersés

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles, sont des molécules polaires contenant des groupes anthraquinone ou azoïques. On estime que 85 % des colorants dispersés sont des colorants azoïques ou anthraquinoniques. Ces colorants sont appliqués, à haute température, sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils diffusent dans les fibres synthétiques puis s'y fixent. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester.

Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de diffuser à l'intérieur des fibres synthétiques [23].

Différents travaux se sont intéressés à la dégradation photocatalytique des colorants contenus dans les rejets industriels textiles en utilisant un large éventail de matériaux. Le Tableau I.3 résume quelques recherches publiées.

Tableau I.3 : Différentes applications photocatalytiques des argiles

Auteur	Catalyseur	Application	Dégradation (%)	Conditions
M. O. Miranda et al. [24]	Ti- Palygorskite Zr- Palygorskite	Dégradation photocatalytique du bleu de remazol	98	UV Lampe Hg P= 125 watts
I. Fatimah et al. [25]	Ti-Saponite	Dégradation photocatalytique du bleu de bromophénol	95	UV
J. Gogoi et al. [26]	Graphite-Mont	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	87	UV
L. R. dos Santos et al. [27]	TiO ₂ -argile	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	82	Visible Lampe Hg/Xe P= 700 watts
H. Bel Hadjltaief et al. [28]	ZnO-TiO ₂ /argile tunisienne	Dégradation photocatalytique du vert de méthyle	100	UV $\lambda=365$ nm P= 100 watts
I. Fatimah et al. [29]	Fe/Ti-Mont	Dégradation photocatalytique du bleu de méthylène	80	UV
H. Bel Hadjltaief et al. [30]	ZnO/argile tunisienne	Dégradation photocatalytique vert de malachite (VM) et le rouge congo (RC)	(VM) : 97 (RC) : 100	UV $\lambda=365$ nm P= 100 watts
K. Sahel et al. [31]	Ag/Ti-Beidellite	Dégradation photocatalytique du noire de ramazole	54	UV $\lambda=300$ nm P= 125 watts
R. Djellabi et al. [32]	Ti/ Mont	Dégradation photocatalytique de : crystale violet, bleu de méthylène, rhodamine B, méthyle orange et rouge congo	(CV) : 97 (BM) : 93 (RB) : 80 (MO) : 36 (RC) : 22	UV $\lambda=365$ nm P= 100 watts

Références :

- [1] N. Belaidi, Magister, Université de Tlemcen (2010).
- [2] N. Kafī, Mémoire de Master, Université de Ouargla (2013).
- [3] A. Dali, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [4] M. F. Brigatti, E. Galan, B. K. G. Theng, *Dev. Clay Sci.* 1 (2006) 19-86.
- [5] G. Brown, P. Nadeau, L. Fowden, R. M. Barrer, P. B. Tinker, *Philos. T. R. Soc. A* 311 (1984) 219-432.
- [6] B. Makhoukhi, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2008).
- [7] M. Dondi, M. Raimondo, C. Zanelli, *Appl. Clay Sci.* 96 (2014) 91-109.
- [8] C. E. Weaver, *Clays, Muds, and Shales*, Ed: Elsevier (1989) 837.
- [9] N. Jozja, Thèse de doctorat, Université d'Orléans (2003).
- [10] F. Elssas, J. Sodron, M. Robert, *Clays Clay Miner.* 45 (1997) 390-403.
- [11] U. Hofmann, K. Endell, D. Wilm, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 86 (1933) 340-348.
- [12] S.B. Hendricks, *J. Geol.* (1942) 276-290.
- [13] P. C. Wright, *J. Geol. Soc. Australia* 15 (1968) 347-350.
- [14] Y. Zhang , Y. Zhao, Y. Zhu , H. Wu , H. Wang, W. Lu, *J. Environ. Sci.* 24 (2012) 1525-1532.
- [15] C.E. Marshall, *Z. Kristallogr. Cryst. Mater.* 91 (1935) 433-449.
- [16] C. S. Ross, E. V. Shannon, *J. Am. Ceram. Soc.* 9 (1926) 77-96.
- [17] M. H. Baik, S. Y. Lee, *J. Ind. Eng. Chem.* 16 (2010) 837-841.
- [18] G. Pédro, *Les minéraux argileux, 2-Constituants et propriétés du sol.* Eds. Duchaufour Ph. et Southier B. Masson, Paris (1994) 47-64.
- [19] M. Onal, *Appl. Clay Sci.* 37 (2007) 74-80.
- [20] M. C. Dlamini, M. anoko S. Maubane-Nkadimeng, J. A. Moma, *J. Environ. Chem. Eng.* 9 (2021) 106546.
- [21] S. Hammami, Thèse de doctorat, Universités Paris-Est et Tunis El Manar (2008).
- [22] A. Seyewetz, P. Sisley, *Chimie des matières colorantes artificielles*, ed: Masson et Cie (1896).
- [23] F. Dieval, J. F. Fafet, *Tech. ing.* (2021).
- [24] M. O. Miranda, B. Cruz Viana, L. M. Honório, P. Trigueiro, M. G. Fonseca, F. Franco, J. A. Osajima, E. C. Silva-Filho, *Minerals* 10 (2020) 132-146.
- [25] I. Fatimah, R. Nurillahi, I. Sahroni, O. Muraza, *Appl. Clay Sci.* 183 (2019) 105302.
- [26] J. Gogoi, A. D. Choudhury, D. Chowdhury, *Mater. Chem. Phys.* 232 (2019) 438-445.
- [27] L. R. dos Santos, A. J.S. Mascarenhas, L. A. Silva, *Appl. Clay Sci.* 135 (2017) 603-610.
- [28] H. Bel Hadjtaief, M. Ben Zina, M.E. Galvez, P. Da Costa, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 315 (2016) 25-33.
- [29] I. Fatimah, I. Sumarlan, T. Alawiyah, *Int. J. Chem. Eng.* (2015) 1-9.
- [30] H. Bel Hadjtaief, S. Ben Ameer, P. Da Costa, M. Ben Zina, M. E. Galvez, *Appl. Clay Sci.* 152 (2018) 148-157.
- [31] K. Sahel, M. Bouhent, F. Belkhadem, M. Ferchichi, F. Dappozze, C. Guillard, F. Figueras, *Appl. Clay Sci.* 95 (2014) 205-210.
- [32] R. Djellabi, M.F. Ghorab, G. Cerrato, S. Morandi, S. Gatto, V. Oldani, A. Di Michele, C.L. Bianchi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 295 (2014) 57-63.

CHAPITRE II :
PARTIE EXPERIMENTALE

I. Introduction :

Dans ce chapitre, nous présenterons les méthodes de préparation des matériaux, les techniques d'analyses utilisés et les tests photocatalytiques par irradiation UV et solaire.

I.1. Préparation des catalyseurs :

a. Purification de l'argile :

Le produit de départ dans cette opération initiale est la bentonite naturelle de Maghnia (Hammam Boughrara-ouest d'Algérie), la purification de cette argile passe généralement par les 4 étapes suivantes :

- Concassage des roches de bentonite en morceaux.
- Tamisage de la poudre de bentonite (tamis de 50-60 μm).
- Sédimentation successive d'une suspension d'argile.

Mode opératoire :

Prétraitement physico-chimique des argiles ou ce qu'on appelle la purification d'argile est faite pour éliminer toutes les impuretés organiques et minérales qu'on peut trouver dans l'argile naturelle. Cette opération s'effectue en plusieurs étapes successives :

- Broyage l'argile dans le broyeur en une poudre fine.
- Tamisage de la poudre d'argile obtenue.
- Séparer les fines particules d'argile (2 μm) par sédimentation : 10 grammes d'argile sont dispersés dans un litre d'eau distillée en agitant pendant 2 heures. Le filtrat est versé dans une éprouvette de 1 L et conservé à température ambiante. Les particules de bentonite inférieures à 2 μm sont localisées à 10 cm de la surface et séparées par siphonage. La bentonite purifiée est obtenue après centrifugation à 4000 rpm puis séchée dans une étuve à 80°C. Le produit ainsi préparé est broyé dans un mortier pour obtenir de fines particules de taille uniforme [1, 2]

b. Intercalation de l'argile au titane :

b.1. Préparation des argiles pontées au titane par l'hydrolyse de l'isopropanoate de titane dans HCl :

Le mode opératoire est comme suit :

Une solution d'isopropanolate de titane $\text{Ti} [\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ de concentration (1,5 M) est ajoutée goutte à goutte, à l'aide d'une burette, à une solution d'acide HCl (6 M). Le mélange reste sous agitation pendant 1 h. Par la suite, nous ajoutons de l'eau distillée pour régulariser les concentrations finales en titane de 0,25 M et en HCl de 1 M afin d'obtenir un rapport $\text{H}^+ / \text{Ti} = 4$ [3]

La première étape consiste à préparer une solution de polycations de titane par hydrolyse de sels de titane en présence d'acide. Cette étape dépend de plusieurs paramètres :

le rapport acide/titane (H⁺/Ti), la nature de la source de titane, la nature de l'acide utilisé, la vitesse d'addition de la solution de titane et le temps de vieillissement de la solution.

b.2. Intercalation de la solution pontante de titane dans l'argile :

Pour obtenir 5 mmol de Ti/g d'argile, nous avons titré la solution d'argile goutte à goutte avec une quantité de solution de pontage (1 g d'argile purifiée dans 150 mL d'eau distillée). Le mélange obtenu a été agité pendant 24 heures. Les solides ont ensuite été isolés par centrifugation, lavés plusieurs fois avec de l'eau distillée, et finalement séchés dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Après ce prétraitement, une calcination a été effectuée à 400 °C pendant 4 heures avec une montée en température de (5 °C/min). Les solides obtenus sont indicés : Ti- Mont. Le Tableau II.1 regroupe les conditions de préparation

Tableau II.1 : Conditions pour l'intercalation de l'argile au titane

Rapport (H ⁺ /Ti)	Source de titane	Acide d'hydrolyse	Temps de vieillissement	Rapport Ti/argile	Vitesse d'ajout	Température de calcination
4	Isopropyl de titane	HCl	1 h	5	3 gouttes /seconde	400 °C

II. Caractérisation des catalyseurs :

II.1. Diffraction des Rayon X :

La Diffraction des Rayons X (DRX) est l'une des techniques d'analyse qui nous permet d'étudier les différentes phases de matières et matériaux cristallins. Elle permet d'accéder à plusieurs informations contenues dans l'arrangement, même des éléments au sein d'un matériau. L'analyse qualitative par Diffraction aux Rayons X permet ainsi d'identifier les composés cristallisés présents dans un matériau ainsi que leurs formes cristallographiques.

Le principe de la DRX est de diffracter les rayons X sur un échantillon (qu'il soit en masse, sédiments ou poudre) avec une longueur d'onde de valeur λ connue, les rayons X sont envoyés vers l'échantillon où ils sont diffusés par les atomes. Les faisceaux diffractés interfèrent les uns avec les autres, et émettent un signal fort dans certaines zones spécifiques de l'espace. Le signal sera collecté par le détecteur, qui va le traduire par un diffractogramme qui présente des pics à des angles bien spécifiques de diffraction. La taille moyenne des cristaux peut être estimée à partir de la relation de Scherrer :

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

d : taille moyenne des cristallines en Å.

θ : L'angle d'incidence des rayons X (°).

n : Nombre entier.

λ : Longueur d'onde du faisceau incident. [4]

L'identification des phases cristallographiques a été réalisée par un diffractomètre RX de marque Rigaku de modèle miniflex 600 du laboratoire LCSCO.

Schéma explicatif et appareil utilisé

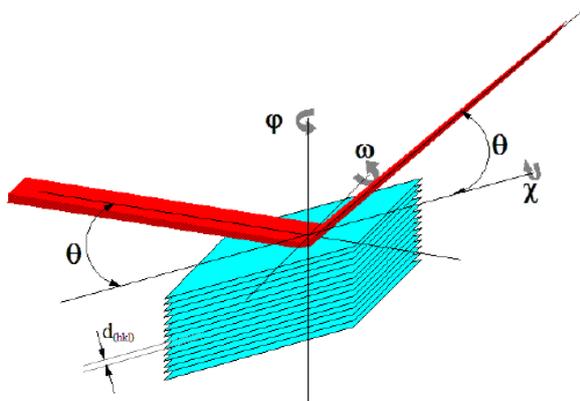


Figure II.1 : Principe de la diffraction des rayons X

Figure II-2 : Appareillage de diffraction des rayons X.

II.2. Mesure de la surface spécifique et le volume poreux (BET) :

La surface spécifique d'un échantillon sous forme d'une poudre peut être estimée à partir de la quantité d'azote adsorbée en relation avec sa pression à la température de l'azote liquide (77 K) et sous une pression atmosphérique normale. Les informations sont interprétées selon le modèle de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET) et l'aire spécifique S de l'échantillon est estimée selon la relation suivante :

$$S = \frac{V_m \times N_A \times S'}{V_M \times m}$$

S : surface spécifique (m^2 / g).

V_m : volume du gaz adsorbé correspondant à une monocouche (m^3).

N_a : nombre d'Avogadro ($N_a = 6,023.10^{23} \text{ mol}^{-1}$).

S' : surface occupée par une molécule de gaz (pour N_2 , $S' = 16,2.10^{-20} \text{ m}^2$).

V_M : volume molaire de l'azote (m^3 / mol)

m : masse de l'échantillon en (g).[5]

Les mesures sont réalisées sur l'appareil micromeritics 3DFlex du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen (Figure II.3)



Figure II.3 : Appareil d'adsorption/désorption d'azote micromeritics 3DFlex

II.3. Spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) :

La spectrométrie infrarouge est la technique d'analyse qui vise les énergies de vibration des liaisons moléculaires. Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) repose sur l'absorption de la lumière par la plupart des molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et convertir cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde.

Le domaine infrarouge est composé de 3 parties :

- ✓ Proche infrarouge $\lambda=0.8\mu\text{m}$ à $2,5\mu\text{m}$.
- ✓ Moyen infrarouge : $\lambda=2,5\mu\text{m}$ à $25\mu\text{m}$.
- ✓ Lointain infrarouge $\lambda=25\mu\text{m}$ à $1000\mu\text{m}$ [6]

L'appareil utilisé est spectromètre infrarouge à transformer de Fourier (IR-FT ; Perkin Elmer), Agilent Technologies Cary 600 series du laboratoire LCSCO de l'université de Tlemcen.

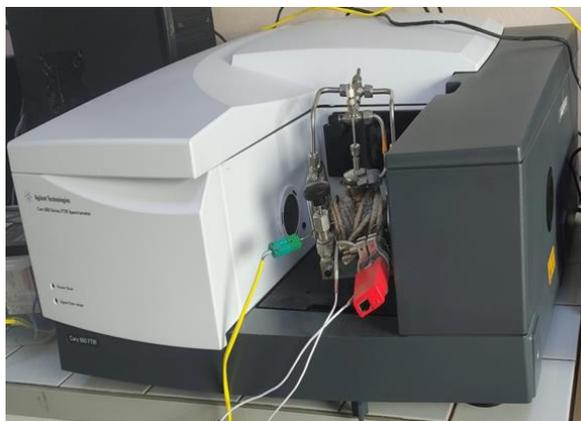


Figure II.4 : Appareil de spectroscopie infra-rouge a transformée de Fourier Agilent Technologies Cary 600 series.

II.4. Spectroscopie Raman :

La spectroscopie Raman est une technique d'analyse chimique non destructive qui fournit des informations détaillées sur la structure chimique, la phase et la polymorphie, la cristallinité et les interactions moléculaires. C'est une technique de diffusion de la lumière, par laquelle une molécule diffuse la lumière incidente d'une source de lumière laser à haute intensité.

Principe : Lorsqu'on soumet un milieu (gaz, liquide ou solide) à une onde électromagnétique monochromatique, la majeure partie du faisceau incident est transmise, mais une petite partie de la lumière est diffusée, c'est-à-dire qu'il y a des rayons qui change de direction de propagation sans obéir aux lois de l'optique géométrique

Ces rayons diffusés seront capté par des détecteurs spécifiques pour nous donner le spectre d'analyse [7]



Figure II.5 : Spectroscopie Raman HORIBA Scientific (LabRAM HR Evolution)

II.5. Spectroscopie UV/Visible:

La spectroscopie d'absorption dans l'UV et le visible est une technique basée sur la propriété des molécules d'absorber des radiations lumineuses de longueur d'onde qui se situent dans le domaine ultra-violet/visible (200-800 nm). Elle permet de déterminer la présence et la quantité des substances grâce à la loi de Beer-Lambert.

$$A = \log (I_0/I) = \epsilon l C$$

A : La capacité d'une espèce chimique à absorber une lumière (comprise entre 0 et 2).

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

L : La largeur (épaisseur) de la cuve en cm (1 cm)

Le spectrophotomètre UV/visible utilisé est un appareil de type SPECORD 200 PLUS piloté par un logiciel Win ASPECT PLUS de l'université de Tlemcen. Lorsque la solution est placée

dans la cuve l'appareil (1 cm), elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0 . Une partie de cette lumière est absorbée par le milieu et l'autre partie restante, noté I , est transmise. La fraction de la lumière incidente absorbée (I_0/I) par une substance de concentration $[C]$ contenue dans la cuve de longueur l , est donnée par la loi de Beer-Lambert.

III. Phénomène d'adsorption

Afin que le phénomène d'adsorption n'interfère pas avec le phénomène de photocatalyse, il est convenable d'étudier la capacité d'adsorption de nos matériaux.

L'étude d'adsorption du colorant bleu dispersé sur l'argile brute a été effectuée, à la température ambiante, dans un bécher de 250 mL parfaitement agité pendant 2 h. En l'absence de lumière, la solution de colorant ($V= 100$ mL) de concentration de 65 ppm est mise en contact avec 50 mg de catalyseur choisi. Des prélèvements de 2,5 mL sont effectués chaque 10 min avec une seringue munie d'un filtre (0,45 μm).

IV. Principe de la Photocatalyse :

La photocatalyse consiste à irradier des semi-conducteurs, en utilisant un rayonnement ultraviolet généré naturellement par la lumière du soleil ou artificiellement en utilisant des lampes ultraviolettes. Les électrons du semi-conducteur peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction lorsque le catalyseur est irradié avec des photons d'énergie au moins égale à l'énergie de la bande interdite entre les bandes de valence et de conduction. Des sites d'oxydation (trous h^+) sont alors créés au niveau de la bande de valence et des sites de réduction (électrons e^-) sont créés au niveau de la bande de conduction. Les charges résultantes (h^+ et e^-) migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec H_2O et O_2 adsorbés pour former des radicaux OH^\bullet , qui vont réagir avec les polluants jusqu'à minéralisation ($CO_2 + H_2O$) [8] (Figure II.6).

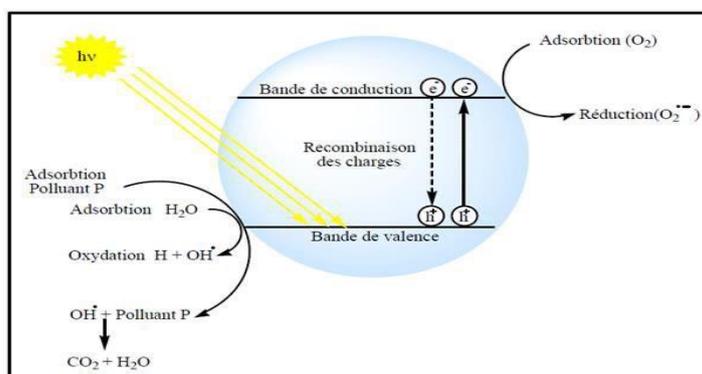


Figure II.6 : Principe de la photocatalyse.

Protocole : [9]

a- Photocatalyse UV :

Réalisée au laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique, dans un ballon tricol, nous introduisons 50 mg de catalyseur dans 100 mL de solution du colorant bleu dispersé de concentration 65 ppm. Le montage est laissé sous agitation à température ambiante et dans l'obscurité. Après 60 min d'absorption, l'ensemble est soumis sous irradiation UV à l'aide d'une lampe de puissance électrique de 10 W et longueur d'onde $\lambda = 254$ nm. La dégradation du colorant bleu dispersé est suivie pendant 2 h avec des prélèvements effectués chaque 5 min durant la première demi-heure, puis toutes les 30 minutes après cette durée. Les solutions récupérées à l'aide d'une seringue, sont filtrées avec d'un filtre de porosité égale à 0,45 μm . Les mesures de l'absorption sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde maximum d'absorption du colorant bleu dispersé ($\lambda_{\text{max}} = 574$ nm).

b- Photocatalyse solaire :

Effectuée ai sein de la société Soitine de Nedroma, dans un bécher, nous introduisons 50 mg de catalyseur dans 100 mL de solution du colorant bleu dispersé de concentration 65 ppm. Le montage est laissé sous agitation à température ambiante et dans l'obscurité. Après 60 min d'absorption, l'ensemble est soumis au rayonnement solaire. Le flux solaire est mesuré à l'aide de l'application Luxmètre. La dégradation du colorant bleu dispersé est suivie pendant 2 h avec des prélèvements effectués chaque 5 min durant la première demi-heure, puis toutes les 30 minutes après cette durée. Les solutions récupérées à l'aide d'une seringue, sont filtrées avec d'un filtre de porosité égale à 0,45 μm . Les mesures de l'absorption sont réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre UV Visible à la longueur d'onde maximum d'absorption du colorant bleu dispersé ($\lambda_{\text{max}} = 574$ nm).

c- Courbe d'étalonnage :

Mode opératoire : Une solution mère est préparée avec une masse $m = 31$ mg de colorant bleu dispersé dans une fiole de 0,5 L ou une concentration de 62 ppm est obtenue. À partir de cette dernière nous avons préparé des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage par visible avec la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 574$ nm (**Figure II.7**). Tous les prélèvements sont de 2,5 mL et la filtration est faite à l'aide d'une seringue muni d'un filtre de 0,45 μm .

Les activités d'adsorption et photocatalytique sont déterminés à partir des expressions suivantes :

Le pourcentage d'adsorption du colorant :

$$\text{AD \%} = \frac{C_0 - C_{60}}{C_0} \times 100$$

Le pourcentage de dégradation du colorant a été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Taux de dégradation (\%)} = \frac{C_{60} - C_t}{C_{60}} \times 100$$

✓ C_0 : Concentration initiale du colorant.

- ✓ C_{60} : Concentration du colorant après le processus d'adsorption à $t= 60$ min.
- ✓ C_t : Concentration du substrat lors processus de dégradation au temps t .

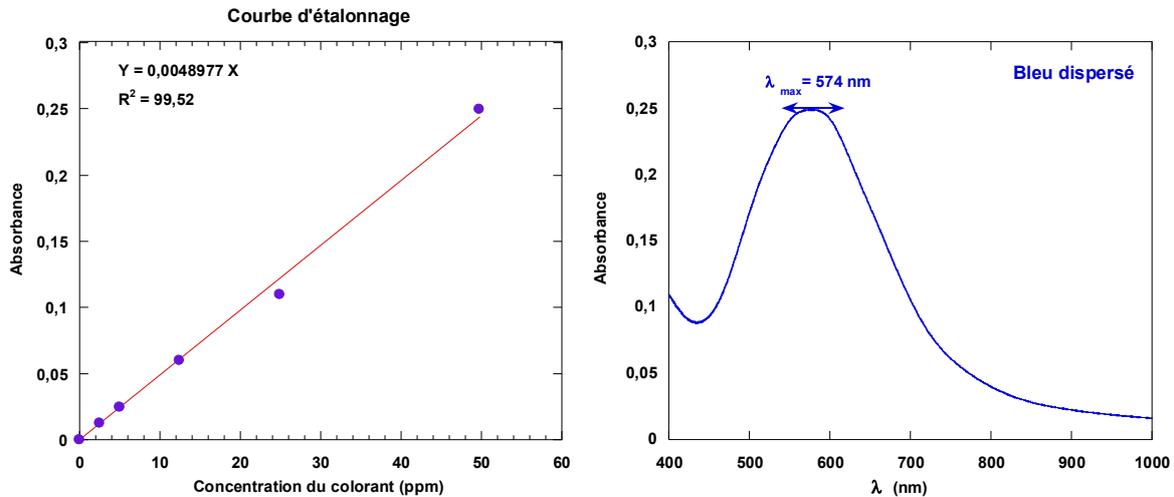


Figure II.7 : Courbe d'étalonnage et spectre Visible du bleu dispersé

Références :

- [1] N. Belmerabet, M. Hanieche, Mémoire de Master, Université de Jijel (2021).
- [2] N. Belaidi, Magister, Université de Tlemcen (2010).
- [3] J. Arfaoui, L.K. Boudali, A. Ghorbel, Appl. Clay Sci. 48 (2010) 171-178.
- [4] R. Guinebretière, l'actualité chimique 387 (2014) 114-120.
- [5] S.Hamza Reguig, Thèse de doctorat, Université de Tlemcen (2013).
- [6] V. Mouillet, J. Kister, D. Martin, J.P. Planche, C. Scramoncin, C. Saury, Bull. Labor. Ponts et Chaussées 220 (1999) 13-19.
- [7] S. Drissi, I. Anajar, Mémoire de Master, Université de Ouarzazate (2017).
- [8] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, l'actualité chimique 308 (2007) 79-93.
- [9] G.P. Atheba, Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine-Metz, 2009 (2009).

CHAPITRE III :

RESULTATS ET DISCUSSIONS

1- Mesure par Adsorption –désorption de l’azote :

Cette technique consiste à déterminer l’isotherme d’adsorption de l’azote gazeux à une température voisine de son point d’ébullition (- 195 °C) ou Les échantillons subissent préalablement une désorption sous flux d’azote, à une température égale à 200 °C pendant 2 heures pour retirer l’eau adsorbée et que les surfaces soient accessibles aux molécules d’azote. Toutes les mesures obtenues sont réalisées à la température de l’azote liquide (- 195 °C).

La Figure III.1 montre les différentes isothermes d’adsorption et de désorption du N₂ des trois échantillons suivants : argile brute, argile purifiée (Mont) et argile intercalée au titane Ti-Mont (5 mmole/g) ainsi que la distribution des pores déterminée à partir de la branche de désorption de l’isotherme d’adsorption de N₂ en appliquant la méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH).

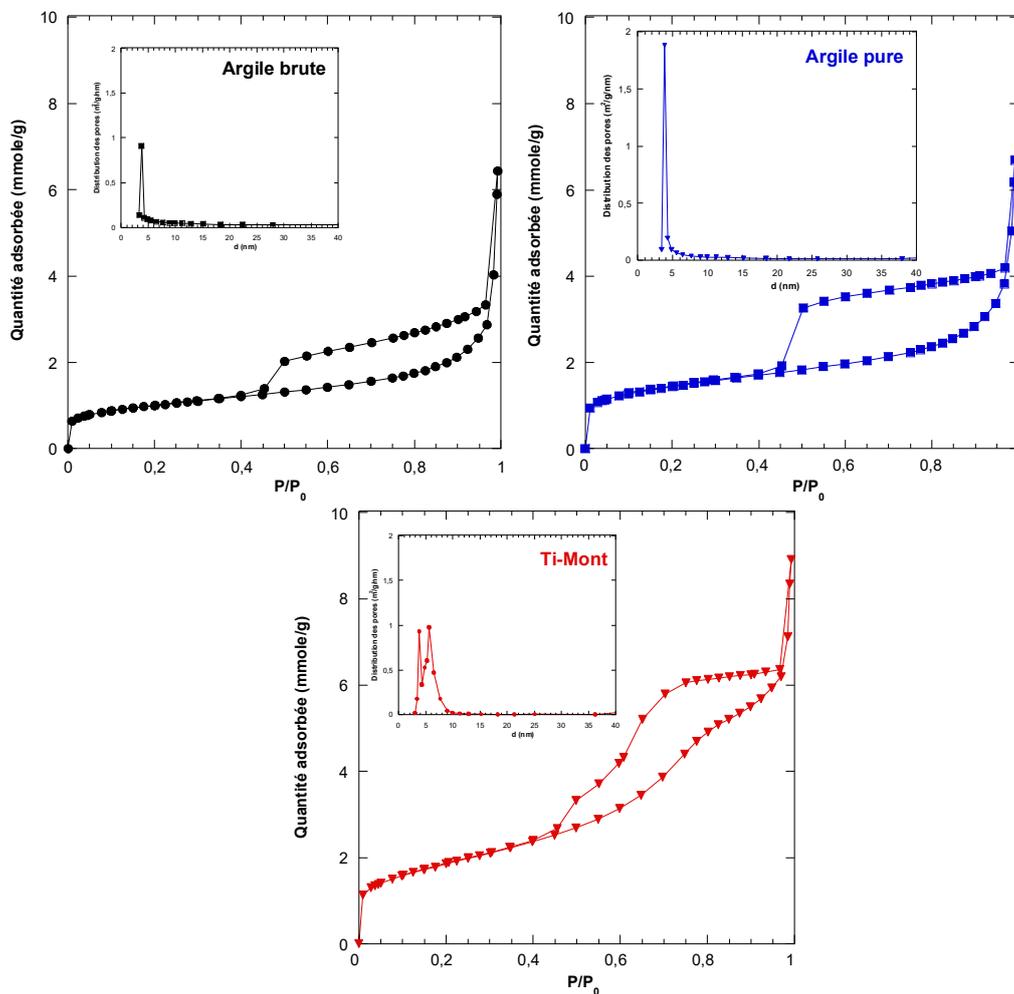


Figure III.1 : Isothermes d’adsorption-désorption de l’azote et distribution des pores des matériaux préparés.

Nous remarquons que tous les matériaux présentent des isothermes de Type IV avec une boucle d’hystérésis H4 selon le classement IUPAC [1]. Une augmentation significative du

volume adsorbée aux faibles pressions ($P/P_0 < 0,01$) indique la présence des micropores alors que la présence de la boucle hystérésis H4 pour les pressions relatives $0,4 < P/P_0 < 0,9$ confirme la présence des mésopores et montre que les feuillets sont liés entre eux de façon rigide où une condensation capillaire de N_2 s'est produite [2]. Les pores attribués sont généralement en formes de fentes étroites qui se créent entre des plaques [3]. L'isotherme de l'argile purifiée a montré une boucle hystérésis plus large que celle l'argile brute. Ceci affirme que le volume des mésopores a augmenté (Tableau III.1) [4]. En intercalant le titane sur l'argile purifiée, l'isotherme (Figure III.1) est toujours de type IV avec une boucle d'hystérésis de type H4 selon la classification de l'IUPAC. La surface BET, du point unique (single point) et externe ont presque doublé après intercalation, ce qui indique la formation des piliers d'oxyde de titane dans l'espace interfoliaire, mais sont également présentes sur les surfaces externes de montmorillonite [5]. T. Kloprogge [6] a rapporté que les smectites à piliers sont des argiles à porosité permanente élevée obtenues en séparant les feuilles d'argile par un support moléculaire ou un agent de pilier. Ainsi, la porosité et la surface améliorées montrées dans le Tableau III. 1 est le résultat de l'introduction des piliers de titane. L'augmentation du volume des pores (de 0,22 à 0,30 cm^3/g) peut être due aux effets de désalumination et délamellation se produisant pendant le traitement acide durant l'intercalation. Le Tableau III. 1 récapitule les propriétés texturales tirées des isothermes d'adsorption-désorption des matériaux préparés.

Tableau III.1: Caractéristiques texturales déterminées par l'adsorption-désorption d'azote.

Caractéristiques	Grandeurs	Brute	Mont	Ti-Mont
Surface (m^2/g)	Surface spécifique à $P/P_0 = 0,2756$ (single point)	76	109	144
	Surface BET	77	109	147
	Surface des micropores (t-Plot)	16	30	13
	Surface spécifique externe (t-Plot)	61	79	134
	Surface spécifique cumulée par adsorption BJH des pores	51	66	133
	Surface spécifique cumulée par désorption BJH des pores	88	138	178
Volume (cm^3/g)	Microporeux (t-Plot)	0,008	0,015	0,0054
	Volume de pore cumulé par adsorption BJH des pores	0,21	0,3	0,30
	Volume de pore cumulé par désorption BJH des pores	0,22	0,24	0,31
Taille moyenne des pores (nm)	Diamètre moyen des pores par adsorption BJH	16,33	12,7	9
	Diamètre moyen des pores par désorption BJH	10,12	6,9	7

2- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges de l'argile brute, purifiée (Mont) et intercalée au titane (Ti-Mont (5 mmol) sont représentés sur la Figure III.2 .

Les bandes d'absorption caractéristiques de l'argile sont généralement celles correspondant aux liaisons Si-O, Si-O-M, M-O-H (M= Al, Fe et Mg) existantes entre les anions et les cations situés dans les sites octaédriques ou tétraédriques, ainsi qu'un grand nombre de groupements O-H.

➤ Liaisons O-H

Le spectre de l'argile brute comprend deux bandes d'absorption caractérisant les liaisons O-H situées respectivement entre 3200 - 3800 et 1600 - 1700 cm^{-1} . La bande moyenne s'étalant entre 1600 - 1700 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison O-H de l'eau de constitution et aux vibrations de déformation des liaisons des molécules d'eau adsorbées entre les feuillets [7, 8]. La bande à 1643 cm^{-1} correspond aux vibrations de déformation des molécules H_2O physisorbées entre les feuillets et aux modes de déformation de l'eau coordonnée aux ions interfoliaires et de l'eau dans la sphère d'hydratation des cations respectivement [9, 10]. La bande située dans l'intervalle 3200 - 3800 cm^{-1} , avec des pics intenses à 3620 - 3640 cm^{-1} et à 3400 cm^{-1} , est très caractéristique des montmorillonites. Entre 3620 - 3640 cm^{-1} , le pic correspond aux vibrations d'élongation de la liaison des groupements O-H de la couche octaédrique coordonnés soit à un atome d'aluminium et un atome de magnésium (3640 cm^{-1}) soit à deux atomes d'aluminium (3620 cm^{-1}) [11]. Dans le cas de notre échantillon, ce pic apparaît plutôt aux environs de 3625 cm^{-1} dans les trois spectres et est plutôt intense dans le cas de l'argile purifiée. Les vibrations de déformation des molécules H_2O caractérisées par la bande 3400 cm^{-1} sont présentes dans les trois échantillons. Dans le cas de Ti-Mont, cette bande peut être également attribuée aux vibrations d'élongation asymétriques de Ti-OH [9, 12, 13].

➤ Liaisons Si-O et Si-O-M^{VI}

Une bande d'absorption intense entre 900 - 1200 cm^{-1} caractérise les vibrations d'élongation de la liaison Si-O [11]. Généralement cette bande est centrée vers 990 cm^{-1} . L'observation de cette bande caractéristique de Si-O à environ 1026 cm^{-1} confirme le fait que les ions Fe^{3+} occupent les sites octaédriques plutôt que les sites tétraédriques [14, 15]. A cet effet, ces auteurs ont montré que la position de la bande d'élongation de Si-O dans les minéraux argileux se déplace aux faibles valeurs ($\approx 1000 \text{ cm}^{-1}$) lorsque la quantité des ions Fe^{3+} dans les sites tétraédriques augmente. Par ailleurs, Les bandes de déformation des liaisons SiOAl^{VI} , SiOMg^{VI} et Si-O-Fe sont observées à 428, 465 et 521 cm^{-1} [16].

➤ **Liaisons M^{VI} -OH (M=Al, Mg, Fe)**

La bande à 910 cm^{-1} est caractéristique des montmorillonites dioctaédriques [17] et elles correspondent aux bandes de vibration d'élongation et de déformation respectivement des hydroxyles dans les espèces Al^{VI} -OH de la couche octaédrique du phyllosilicate [18]. Cette bande présente un épaulement à environ 860 cm^{-1} qui pourrait être assigné au mode de déformation des groupes $AlFe^{3+}OH$ [14, 18].

➤ **Impuretés**

Des traces d'impuretés sont détectées dans l'échantillon brut et purifié : Le quartz par l'apparition de deux bandes de très faibles intensités à 790 et 800 cm^{-1} . La kaolinite par l'observation des épaulements à 689 et 3700 cm^{-1} . Ces deux espèces ne sont pas repérées dans Ti-Mont.

Une autre bande est observée sur les différents spectres située aux environs $2340\text{-}2360\text{ cm}^{-1}$ est relatif aux vibrations d'élongation antisymétrique du CO_2 présent dans l'air [19].

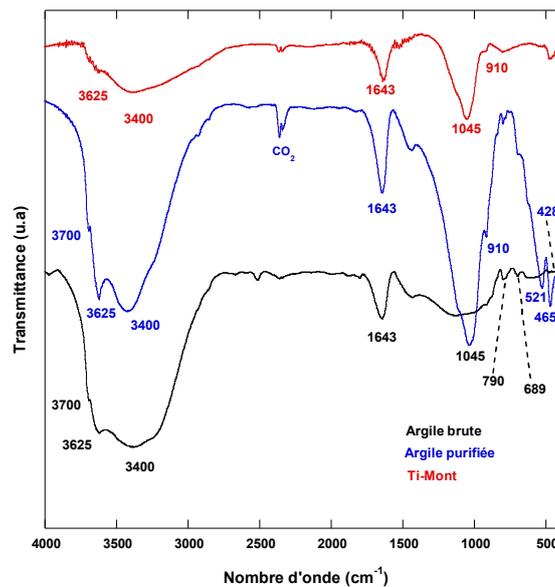


Figure III. 2: Spectres IR des matériaux préparés.

3- Caractérisation par spectrométrie Raman

Les spectres Raman de l'argile brute et purifiée sont représentés sur la Figure III. 3.

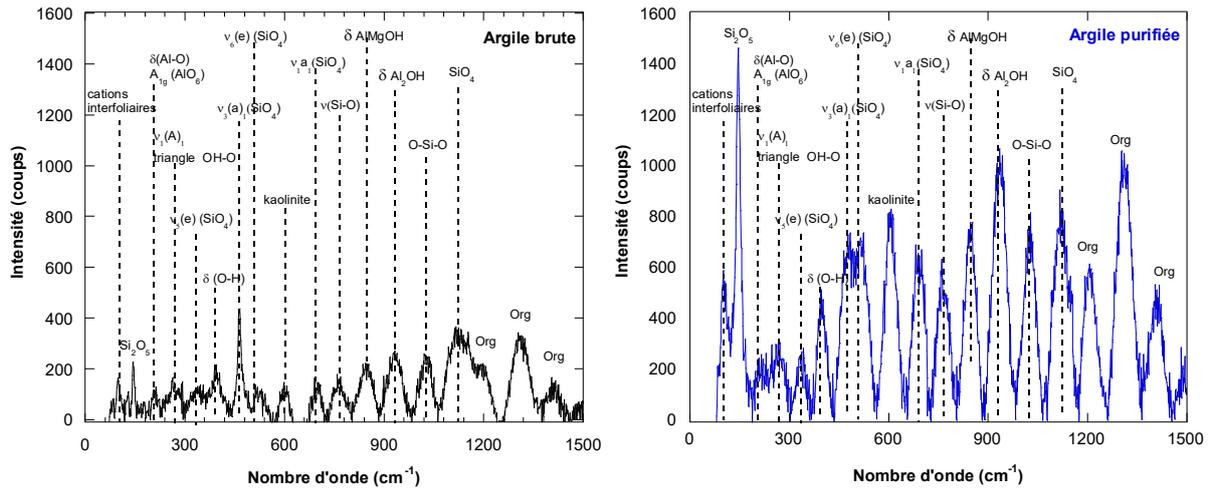


Figure III. 3: Spectres Raman de l'argile brute et purifiée Mont

La bande située à 104 cm^{-1} est assimilée aux vibrations des cations interfoliaires [20] alors que la bande observée à 141 cm^{-1} est attribuée à Si_2O_5 sous forme d'anneau [20, 21]. Cette bande est courante pour les minéraux argileux. La bande située à 212 cm^{-1} est attribuée au mode vibratoire $\nu_1(A_{1g})$ des octaèdres AlO_6 [21, 22]. Une large bande assignée au mode vibratoire $\nu_1(a_1)$ du triangle OH-O apparaît à 273 cm^{-1} [20, 23, 24]. La large bande à 341 cm^{-1} est probablement le mode vibratoire de $\nu_5(e)$ des SiO_4 tétraédriques déformés [22]. La bande apparaissant à 400 cm^{-1} est attribuée à $\delta(\text{O-H})$ de l'eau hydratant les cations intercalaires [20, 23]. La plus intense bande (cas de l'argile brute) à 466 cm^{-1} provient probablement des modes de vibration internes $\nu_3(a_1)$ des SiO_4 tétraédriques [22, 23] alors que celle observée à 460 cm^{-1} est due au mode de vibration internes $\nu_6(e)$ des SiO_4 tétraédriques [22, 23]. Une bande d'intensité assez forte à 600 cm^{-1} est attribuée aux groupes Si-O-Si de la kaolinite [25]. La présence de cette impureté a été confirmée par DRX. La bande observée à 700 cm^{-1} est attribuée au mode $\delta_1(a_1)$ des tétraèdres SiO_4 [20, 23]. La bande située à 766 cm^{-1} a été initialement assignée aux vibrations des groupes agitées OH attachés à Al [23], alors que J. L. Bishop et al. [26] l'ont attribuée aux vibrations $\nu(\text{Si} - \text{O})$ du quartz. Les deux bandes apparaissant à 850 cm^{-1} et 933 cm^{-1} sont dues vibrations de déformation de O-H dans la couche octaédrique de $\delta(\text{AlMgOH})$ et $\delta(\text{Al}_2\text{OH})$ respectivement [25]. La bande observée à 1029 cm^{-1} est assignée aux modes d'élongation asymétriques de O-Si-O [23]. La bande située à 1130 cm^{-1} est attribuée au mode vibrationnel asymétrique $\nu_3(f_2)$ de SiO_4 [21]. Elle est due à la distorsion des tétraèdres SiO_4 de la symétrie T_d à la symétrie C_{3v} [23]. Les bandes observées 1200 cm^{-1} , 1312 cm^{-1} et 1412 cm^{-1} sont assimilées aux impuretés organiques [26]. En comparant le spectre de l'argile brute à celui de l'argile purifiée, nous remarquons que le

spectre de l'argile purifiée présente des bandes nettement plus intense que celles observées pour l'argile brute. Le tableau III. 2 regroupe l'ensemble des bandes Raman de l'argile.

Tableau III. 2: Affectation des bandes Raman de l'argile purifiée

Bande	Mode vibratoire
1120 cm ⁻¹	$\nu(\text{Si}-\text{O})$; mode vibrationnel asymétrique $\nu_3(f_2)$ de SiO ₄ tétraédrique
1027 cm ⁻¹	$\nu(\text{O}-\text{Si}-\text{O})$; mode d'élongation asymétrique de SiO ₄ tétraédrique
936 cm ⁻¹	$\delta(\text{OH})$; lié à des cations octaédriques : $\delta(\text{Al}_2\text{OH})$
849 cm ⁻¹	$\delta(\text{OH})$; lié à des cations octaédriques : $\delta(\text{AlMgOH})$
771 cm ⁻¹	$\nu(\text{Si}-\text{O})$ du quartz
705 cm ⁻¹	$\delta(\text{Si}-\text{O})$; mode symétrique $\nu_1(a_1)$ des tétraèdres SiO ₄
600 cm ⁻¹	Si-O-Si de kaolinite
485 cm ⁻¹	$\nu(\text{Si}-\text{O})$; mode de vibration interne $\nu_6(e)$ de SiO ₄ tétraédrique
445 cm ⁻¹	$\delta(\text{Si}-\text{O})$; mode de vibration interne $\nu_3(a_1)$ de SiO ₄ tétraédrique
415 cm ⁻¹	$\delta(\text{O-H})$; H ₂ O hydratant les cations intercalaires
340 cm ⁻¹	$\nu(\text{Si}-\text{O})$; mode de vibration $\nu_5(e)$ de SiO ₄ tétraédrique déformés
270 cm ⁻¹	$\delta(\text{O-H})$; mode de vibration symétrique $\nu_1(a_1)$ du triangle O-H-O
210 cm ⁻¹	$\delta(\text{Al-O})$; mode vibratoire $\nu_1(A_{1g})$ des octaèdres AlO ₆
145 cm ⁻¹	$\delta(\text{Si}-\text{O})$; Si ₂ O ₅ sous forme d'anneau
107 cm ⁻¹	vibrations des cations interfoliaires
1210 cm ⁻¹	
1320 cm ⁻¹	Impuretés organiques
1412 cm ⁻¹	

Le spectre Raman de l'argile intercalée Ti-Mont (Figure III. 4) montre dans l'intervalle [50, 750 cm⁻¹] les bandes caractéristiques de TiO₂ anatase [27] et masque celle de l'argile. Il s'agit des modes de vibrations suivantes : (E_{g1}), (E_{g2}), (B_{1g}), (A_{1g}+B_{1g}) et (E_g) cm⁻¹[28]. Leurs positions sont légèrement décalées et apparaissent à 154 cm⁻¹, 204 cm⁻¹, 395 cm⁻¹, 516 cm⁻¹ et 641 cm⁻¹ respectivement. Les modes E_g sont généralement causés par les vibrations d'élongation symétriques des atomes d'oxygène dans les liaisons O-Ti-O alors que les modes de vibrations B_{1g} and A_{1g} sont dus aux vibrations de liaisons symétrique et antisymétrique de la liaison O-Ti-O dans l'anatase TiO₂. Selon X. Yang et al. [29], le décalage est associé à la réduction de la taille des cristaux d'anatase. Dans l'intervalle [750-1500 cm⁻¹] quelques bandes de l'argile d'intensités faibles sont visibles sur le spectre (voir Figure III. 4).

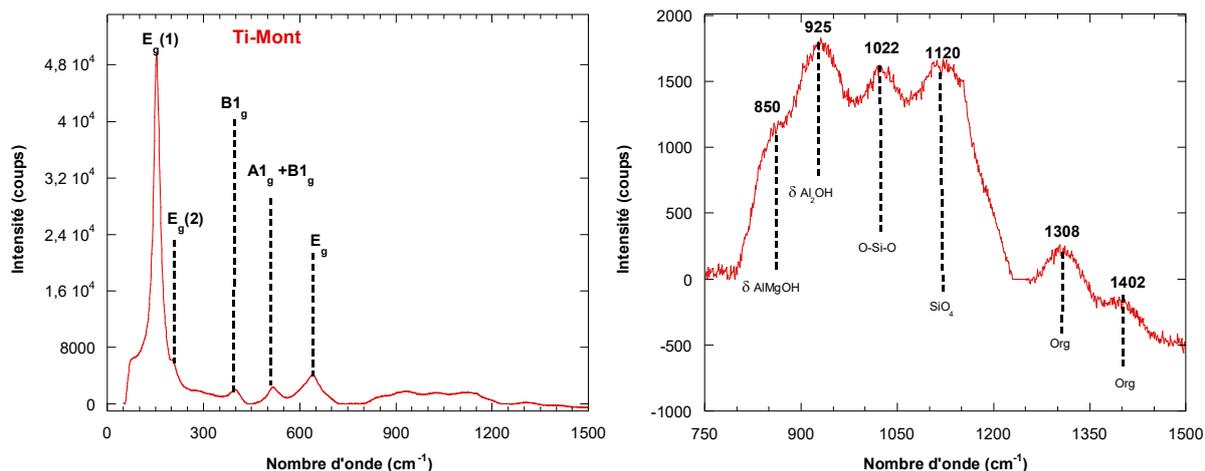


Figure III. 4: Spectre Raman de l'argile intercalée Ti-Mont

4- Diffraction des Rayons X :

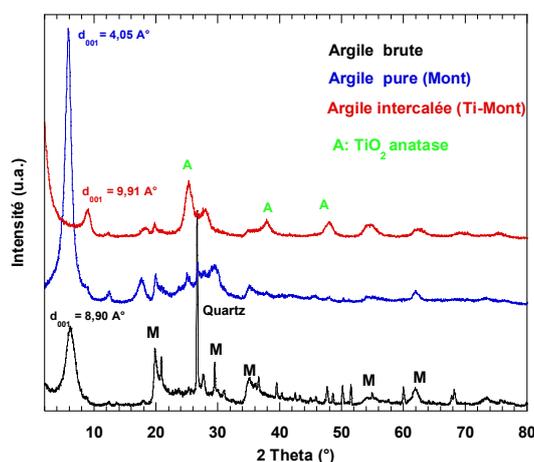


Figure III. 5: Diffractogrammes des matériaux préparés.

L'examen du diffractogramme de l'argile brute montre la présence des pics relatifs à la montmorillonite à $2\theta = 19,7^\circ$, $35,5^\circ$, 54° et 64° [30, 31]. Certaines impuretés sont identifiées telles que le quartz à $2\theta = 26,8^\circ$, la calcite à $2\theta = 29,97^\circ$ et 40° (faible quantité) et l'illite à $2\theta = 54,12^\circ$ [32]. Après purification, nous avons réussi à éliminer la majorité des impuretés. Des traces de quartz sont tout de même encore présentes. La réflexion principale de la montmorillonite dans l'argile purifiée apparaît très intense et légèrement décalée vers les faibles valeurs de 2 thêta ($2\theta = 5,90^\circ$) conduisant à la distance basale $d_{001} = 4,05 \text{ \AA}$. L'intercalation de 5 mmole de TiO_2 , a montré que la structure de l'argile est préservée et a conduit à une distance basale $d_{001} = 9,91 \text{ \AA}$. Nous observons aussi les diffractions de TiO_2 anatase à $2\theta = 25,76^\circ$; $38,13^\circ$; $48,34^\circ$; $54,22^\circ$; $55,44^\circ$; $62,95^\circ$; $75,30^\circ$ correspondant respectivement aux plans (101), (004),(200), (105), (211), (204),(215) [33].

II. Test catalytique :

L'étude de l'activité photocatalytique des différents matériaux élaborés et caractérisés a été réalisée une partie à la Soitine de Nedroma et l'autre dans le laboratoire de catalyse et synthèse en chimie organique. Cette étude vise à éliminer en milieu aqueux un colorant utilisée par l'industrie textile en l'occurrence la Soitine. La dégradation du colorant est effectuée soit par irradiation UV à l'aide d'une lampe et soit par irradiation solaire.

1-Adsorption du colorant bleu dispersé

L'adsorption du colorant sur les matériaux catalytiques, en l'absence de rayonnement, est une étape importante du processus de la dégradation photocatalytique. Ainsi, nous avons suivi l'évolution de ce processus pour un temps de 120 minutes en respectant les conditions expérimentales suivantes: [colorant] = 65 mg.L⁻¹ ; Quantité de catalyseur utilisée : 50 mg
Le pourcentage d'adsorption du colorant bleu dispersé en fonction de temps de contact (t) lors de la cinétique d'adsorption sur les trois matériaux : argile brute, argile purifiée (Mont) et argile intercalée au titane (Ti-Mont (5 mmole/g) a été calculé. Les résultats obtenus ont montré que le colorant bleu dispersé s'adsorbe sur la totalité des matériaux testés. La Figure III. 6 illustre l'adsorption sur l'argile brute.

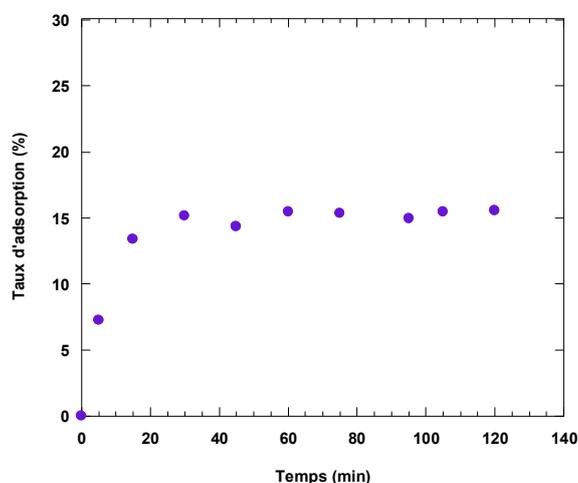


Figure III. 6: Cinétique d'adsorption du colorant bleu dispersé sur l'argile brute

On constate que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 60 minutes. Le processus est rapide au début (20 minutes) et devient de plus en plus lent au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à environ 60 minutes pour la plupart des matériaux.

2- Photocatalyse (UV/catalyseur)

Des solutions aqueuses de concentration initiale (65 ppm) ont été exposées aux rayons UV ($\lambda=254$ nm, P= 10 Watts) pendant 240 minutes en présence de l'argile brute et intercalée au

titane. La Figure III.7 représente la superposition des courbes de variation de la proportion (C/C_0) du colorant bleu dispersé éliminé en fonction du temps d'irradiation.

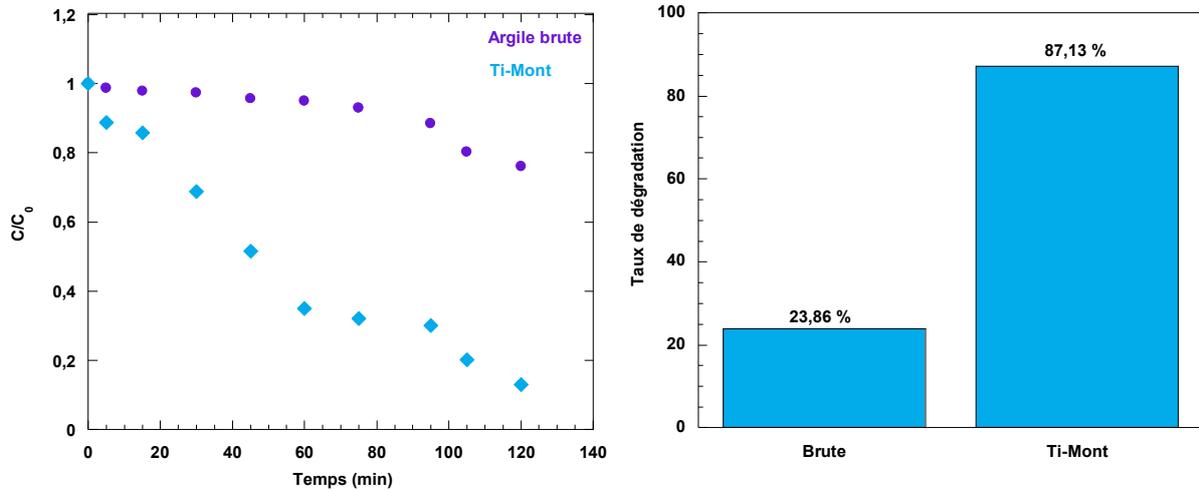


Figure III. 7 : Cinétique de dégradation par UV du colorant bleu dispersé sur l’argile brute et intercalée au titane.

Nous notons une diminution de la concentration relative en fonction du temps. Dans le cas, de l’argile brute, la dégradation du colorant bleu dispersé est plutôt faible avec un taux de 23,86 % comme le montre la Figure III. 7. Par contre, en présence de l’argile intercalée (Ti-Mont) le taux de dégradation a atteint 87,13 %. L’allure de la courbe étant exponentielle, ce qui indique que la dégradation du colorant bleu dispersé est une pseudo-cinétique d’ordre un (Figure III. 8).

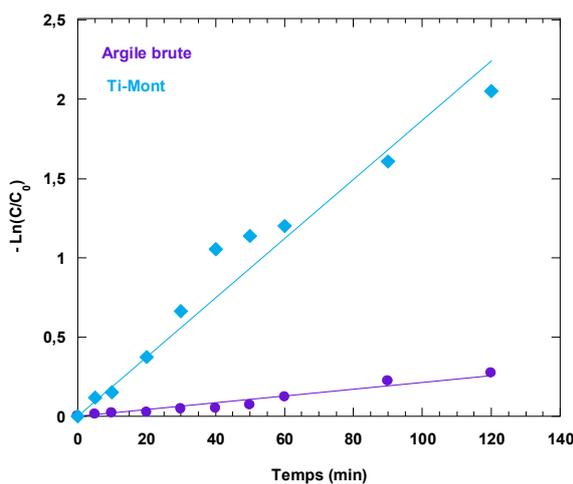


Figure III. 8 : Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ durant le procédé photocatalyse

Tableau III. 3 : Constantes de vitesse apparente de dégradation du colorant ? durant le procédé photocatalyse en présence des catalyseurs.

Matériau	K_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Argile Brute	0,002141	322,28	97
Ti-Mont	0,018680	36,94	98

[colorant] = 65 ppm, $\lambda = 254$ nm, $t = 120$ min,
 T= température ambiante

Le Tableau ci-dessus regroupe les valeurs de la constante de vitesse K_{ap} , du temps de demi-vie ($t_{1/2}$) et des coefficients de régressions R^2 . Nous constatons que la constante de vitesse K_{ap} a augmenté avec un facteur de 10 lorsque le titane a été intercalé dans l’argile purifiée. Ceci

confirme que les rayonnements UV donnent naissance à un nombre important des espèces radicalaires $\text{OH}\cdot$ qui provoquent une dégradation importante des molécules colorantes adsorbées et en solution, autours de la surface du photocatalyseur [34]. Ainsi, en absorbant une irradiation, les électrons excités passeront de la bande de valence (VB) vers la bande de conduction (CB), et réduiront facilement l'oxygène de surface et produire un grand nombre de radicaux « oxy » réactifs tels que l'ion radical superoxyde $\text{O}_2^{\cdot-}$ et les radicaux hydroxyles $\text{OOH}\cdot/\text{OH}\cdot$ à la surface de photocatalyseur. Ces radicaux « oxy » réagiront avec le polluant pour donner un certain nombre d'intermédiaires. En même temps, la photoexcitation fournira des trous photoinduits qui vont oxyder H_2O ou HO^- [35, 36], et donner naissance à des espèces actives telles que $\text{OH}\cdot$. De ce fait, un grand nombre d'espèces oxygénées à la surface du catalyseur activera de manière significative la photodégradation. De plus l'amélioration de l'activité photocatalytique de l'argile intercalée Ti-Mont (5 mmole/g) peut être attribuée à la grande surface spécifique de Ti-Mont ($147 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport à l'argile brute ($77 \text{ m}^2/\text{g}$). Un pareil constat a été noté par H. Bel Hadjltaief [37] lors de la dégradation de colorants par une argile tunisienne.

3- Photocatalyse (Solaire/catalyseur)

Au cours de cette étude, les solutions de colorant de concentration égale à 65 ppm et chargées soit d'argile brute soit d'argile intercalée au titane, sont exposées aux rayons solaires pendant 120 min. Les résultats sont recueillis sur la Figure III. 9.

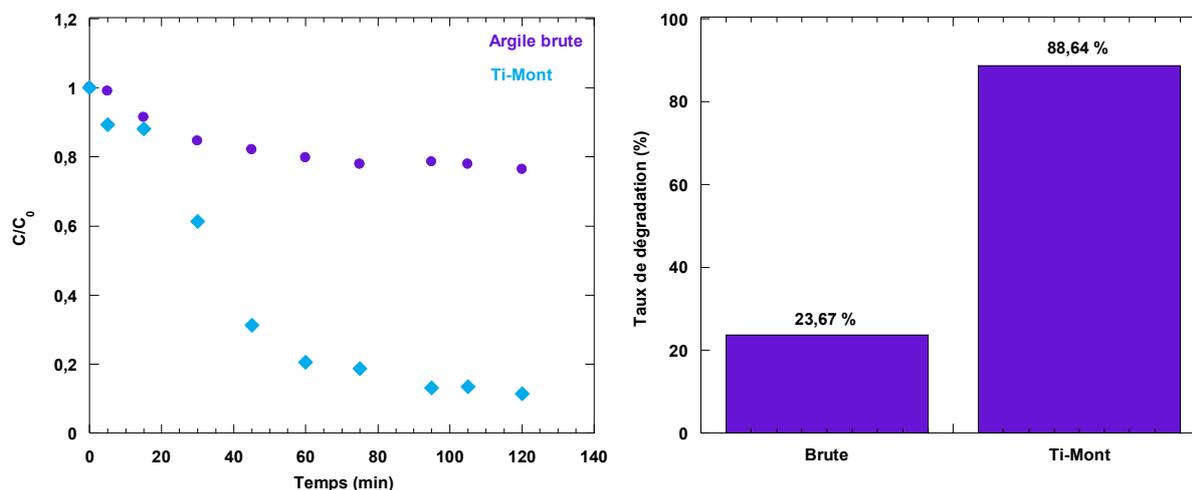


Figure III. 9 : Cinétique de dégradation solaire du colorant bleu dispersé sur l'argile brute et intercalée au titane.

A partir de cette Figure, nous pouvons voir que la dégradation par irradiation solaire est plus efficace en présence de Ti-Mont (88,64 %) alors qu'elle n'a atteint que 23,67 % en présence

de l'argile brute. Comme pour le procédé photocatalytique (UV/catalyseur), l'allure des courbes $C/C_0 = f(t)$ est toujours exponentielle, ce qui confirme que la dégradation du colorant bleu dispersé est une pseudo-cinétique d'ordre un.

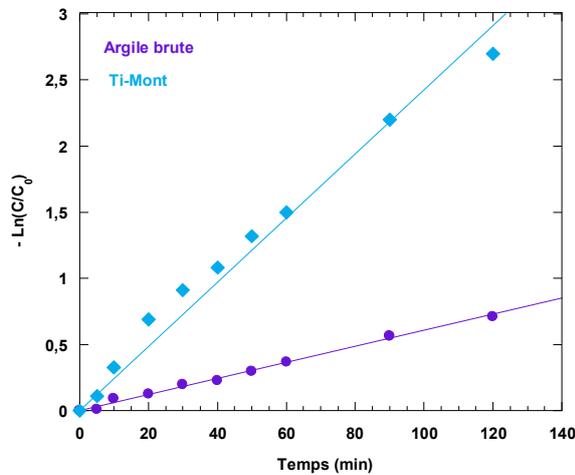


Figure III. 10: Evolution temporelle de $-\ln(C/C_0)$ durant le procédé photocatalyse solaire

Tableau III. 4 : Constantes de vitesse apparente de dégradation du colorant ? durant le procédé photocatalyse solaire en présence des catalyseurs.

Matériau	K_{ap} (min^{-1})	$t_{1/2}$ (min)	R^2
Argile Brute	0,006062	113,86	99
Ti-Mont	0,024225	28,48	98

[colorant] = 65 ppm, $\lambda = 254$ nm, $t = 120$ min,
 T= température ambiante (43 °C)

En examinant les constantes de vitesse apparente, nous remarquons que la constante de vitesse de dégradation du colorant en présence de l'argile brute est nettement supérieure à celle calculée au cours du procédé photocatalytique par lampe UV (a presque triplé). Par contre, en présence de Ti-Mont, elle est passée de $0,01868 \text{ min}^{-1}$ à $0,024225 \text{ min}^{-1}$. Il est a noté que au cours de ces expériences, réalisées à la Soitine de Nedroma, la température était de 43 °C.

4- Photolyse (sans catalyseur)

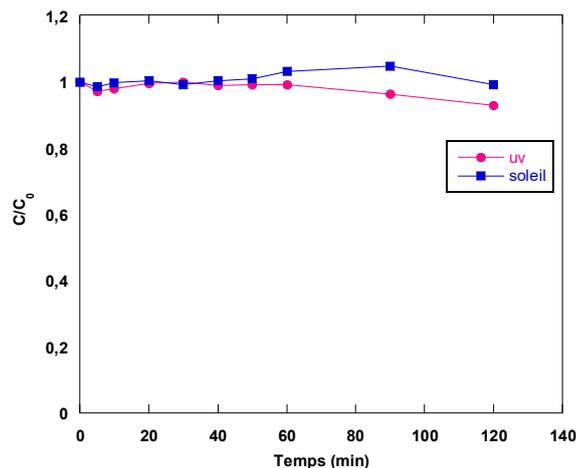


Figure III. 11 : Photolyse UV et solaire du colorant bleu dispersé.

Dans un premier temps, la photodégradation de la solution de colorant a été étudiée par photolyse (UV et solaire) sans catalyseur. Les résultats sont représentés sur la Figure III. 11

montrent que la diminution de la concentration du colorant bleu dispersé est très faible lors de l'irradiation UV (~ 7 %) et nulle lors de l'irradiation solaire.

5- Photocatalyse de l'eau épurée.

L'eau épurée de la STEP de la Soitine a été récupérée. L'analyse par spectroscopie visible a montrée qu'elle contenait des contaminants et des traces du colorant bleu dispersé qui apparaît à $\lambda = 578,4$ nm. Nous avons tenté d'éliminer les contaminants restants dans l'eau épurée par photocatalyse UV et/ou solaire en présence de l'argile brute et celle intercalée au titane. Les résultats de l'étude sont assignés sur la Figure III. 12.

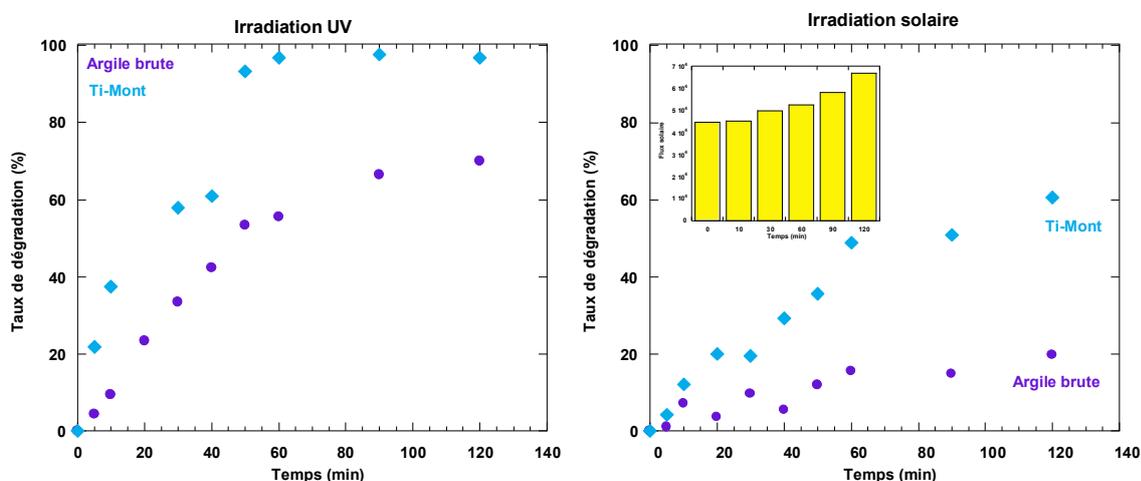


Figure III. 12: Photodégradation de l'eau épurée par UV et solaire

A partir de cette figure, nous pouvons voir que la dégradation des contaminants par irradiation UV ou solaire est plus efficace en utilisant Ti-Mont comme catalyseur, par contre, elle est plus lente en présence de l'argile brute en tant que catalyseur. Ceci peut être dû à la présence de TiO_2 comme piliers qui est une espèce très photocatalytique. Selon E. Dvininov et al. [38], la taille des particules de TiO_2 dans l'espace interfoliaire et à la surface de l'argile influent directement sur l'activité catalytique. Les particules dépassants les 30 mn adsorbent mieux les colorants et les dégradent plus efficacement. En comparant les deux procédés pour les deux échantillons, (Figure III. 12) nous constatons que la dégradation solaire est peu efficace alors que l'irradiation UV l'est nettement plus (Figure III.13).

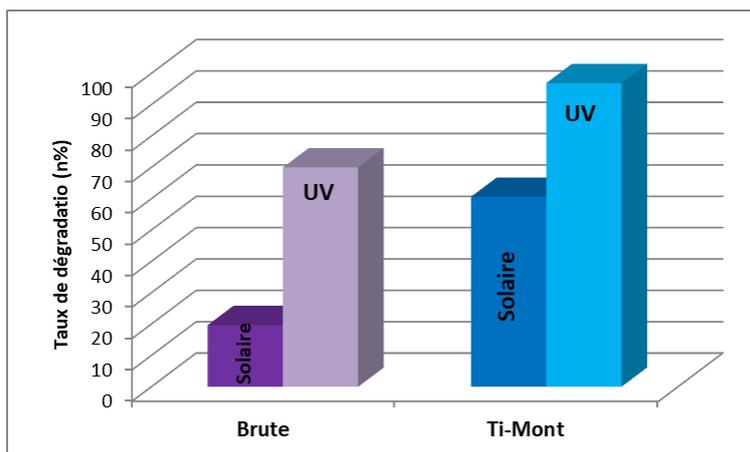


Figure III. 13 : Dégradation UV et solaire du colorant bleu dispersé.

Références :

- [1] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemienewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [2] D. Chen, Q. Zhu, F. Zhou, X. Deng, F. Li, *J. Hazard. Mater.* 235-236 (2012) 186-193.
- [3] B. González-Rodríguez, R. Trujillano, V. Rives, M.A. Vicente, A. Gil, S.A. Korili, *Appl. Clay Sci.* 118 (2015) 124-130.
- [4] S. Zuo, M. Ding, J. Tong, L. Feng, C. Qi, *Appl. Clay Sci.* 105-106 (2015) 118-123.
- [5] S. Ouidri, C. Guillard, V. Caps, H. Khalaf, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 431-437.
- [6] T. Klopogge, *J. Porous Mater.* 5 (1998) 5-41.
- [7] X. Wang, B. Mu, A. Hui, A. Wang, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 30 (2019) 5383-5392.
- [8] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, S. El Korso, S. Boudjema, A. Choukchou-Braham, *Bull. Chem. React. Eng. Catal.* 14 (2019) 614.
- [9] A. Dali, I. Rekkab-Hammoumraoui, A. Choukchou-Braham, R. Bachir, *RSC Advances* 5 (2015) 29167-29178.
- [10] L. Bouna, Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).
- [11] J. Arfaoui, L. Boudali-Khalfallah, A. Ghorbel, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 171-178.
- [12] A. Dali, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2015).
- [13] S. Ouidri, H. Khalaf, *J. Photochem. Photobiol. A* 207 (2009) 268-273.
- [14] J.D. Russel, V.C. Farmer, B. Velde, *Mineral. Mag.* 37 (1970) 869 - 879.
- [15] B.A. Goodman, J.D. Russel, A.R. Fraser, *Clays Clay Miner.* 24 (1976) 53-59.
- [16] Z. Dankova, A. Mockovciakova, S. Dolinska, *Desalination Water Treat.* 52 (2014) 5462-5469.
- [17] S. Caillère, S. Henin, M. Rautureau, *Minéralogie des argiles: 1. structures et propriétés physico-chimiques. 2. Classification et nomenclatures.* Masson, Paris (1982) 184.
- [18] V.C. Farmer, *The Infrared spectra of Minerals.* Monograph 4, Mineralogical Society, London editor (1974).
- [19] C.G. Maciel, T.F. Silva, M.L. Hirooka, M.N. Belgacem, J.M. Assaf, *Fuel* 97 (2012) 245-252.
- [20] M. Ritz, L. Vaculíková, J. Kupkova, E. Plevova, L. Bartonova, *Vib. Spectrosc.* 84 (2016) 7-15.
- [21] J.T. Klopogge, *Dev. Clay Sci.* 8 (2017) 150-199.
- [22] E. Loh, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 6 (1973) 1091-1104.
- [23] R. L. Frost, L. Rintoul, *Appl. Clay Sci.* 11 (1996) 171 - 183.
- [24] C. Rinaudo, M. Roz, V. Boero, M. Franchini-Angela, *J. Mineral. Geochem.* 12 (2004) 537-554.
- [25] V. Kosarova, D. Hradil, I. Nemeč, P. Bezdicka, V. Kanický, *J. Raman Spectrosc.* 44 (2013) 1570-1577.
- [26] J. L. Bishop, E. Murad, *J. Raman Spectrosc.* 35 (2004) 480-486.

- [27] J. Dhanalakshmi, S. Iyyapushpam, S.T. Nishanthi, M. Malligavathy, D. Pathinettam Padiyan, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2017) 015015.
- [28] N. Zhang, Z. Yang, Z. Chen, Y. Li, Y. Liao, Y. Li, M. Gong, Y. Chen, *Catalysts* 8 (2018) 246.
- [29] X. Yang, H. Zhu, J. Liu, X. Gao, W. Martens, R. Frost, S. Yuenian, Y. Zhangfu, *Micropor. Mesopor. Mat.* 112 (2008) 32-44.
- [30] H. Mao, B. Li, X. Li, L. Yue, J. Xu, B. Ding, X. Gao, Z. Zhou, *Micropor. Mesopor. Mat.* 130 (2010) 314-321.
- [31] V.K. Landge, S.H. Sonawane, M. Sivakumar, S.S. Sonawane, G. Uday Bhaskar Babu, G. Boczkaj, *Sustain. Energy Technol. Assess.* 45 (2021) 101194.
- [32] B. Makhoukhi, Thèse de Doctorat, Université de Tlemcen (2008).
- [33] H. Abdullah, M.R. Khan, M. Pudukudy, Z. Yaakob, N.A. Ismail, *J. Rare Earths* 33 (2015) 1155-1161.
- [34] Mekidiche M, Khaldi, Nacer A, Boudjema S, Ameer N, Lerari-Zinai D, Bachari K, Choukchou-Braham, *Appl. Surf. Sci.* 569 (2021) 151097.
- [35] D. Tomova, V. Iliev, A. Eliyas, S. Rakovsky, *Sep. Purif. Technol.* 156 (2015) 715-723.
- [36] X. Lu, X. Li, J. Qian, N. Miao, C. Yao, Z. Chen, *J. Alloys Compd.* 661 (2016) 363-371.
- [37] H. Bel Hadjtaief, S. Ben Ameer, P. Da Costa, M. Ben Zina, M. E. Galvez, *Appl. Clay Sci.* 152 (2018) 148-157.
- [38] E. Dvininov, E. Popovici, R. Pode, L. Cochechi, P. Barvinschi, V. Nica, *J. Hazard. Mater.* 167 (2009) 1050-1056.

CONCLUSION GENERALE

Cette étude vise la dépollution des eaux usées en utilisant l'argile comme catalyseur pour l'adsorption et la photocatalyse de certains colorants polluants rejetés par l'usine de textile SOITINE située à Nedroma. Nous avons donc deux objectifs à atteindre. Le premier consiste à synthétiser nos catalyseurs à partir d'une bentonite naturelle qui provient de Maghnia, des matériaux capables de dégrader un colorant et le contenu polluants dans les eaux des rejets du complexe de SOITINE (argile brute, argile purifiée (montmorillonite), argile intercalé au titane).

Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (FTIR, Raman, BET et DRX) qui ont montré que l'argile modifiée est partiellement délamillée et contient des piliers de TiO_2 sous la variété anatase.

Le deuxième objectif est consacré à l'activité catalytique des matériaux préparés. Nous avons vu les comportements des argiles échangées vis-à-vis d'un composé organique susceptible de polluer les eaux (colorant de textile). Au cours de ce travail, nous avons étudié l'adsorption suivie par photodégradation du bleu dispersé par irradiation UV et solaire en présence de l'argile brute, l'argile purifiée et l'argile intercalé au titane. L'étude d'adsorption du colorant sur les catalyseurs a montré que l'équilibre d'adsorption est atteint pour la majorité des catalyseurs après 60 minutes de contact.

La quantité de colorant dégradée par irradiation solaire dans le cas de la montmorillonite modifiée (88,64 %) est plus grande que celle dégradée dans le cas de l'argile brute (23,68%). Notre argile modifiée (Ti-Mont) a donné un rendement très élevé pour la dégradation du colorant que ce soit avec la photocatalyse par UV ou bien par les rayons solaires.

La tentative de purifier l'eau épurée et rejetée par la Soitine, par photodégradation UV en présence de l'argile intercalée au titane est très prometteuse, vu que nous avons réussi d'éliminer presque la totalité des contaminants toujours présents.

Cette étude vise la valorisation et l'application des argiles naturelles pour la minéralisation (dégradation) des polluants pour la réutilisation des eaux usées rejetées de la Soitine.

Résumé

Cette présente étude a pour objectif principal la préparation et l'application des argiles naturelles et modifiées dans la photodégradation de certains polluants textiles susceptibles d'être présents dans les eaux résiduaires de l'industrie algérienne particulièrement le complexe textile SOITINE de Nedroma.

Dans le cadre de ce travail, nous avons ramené l'argile brute de Maghnia, qui a été purifiée puis intercalée au titane. Les matériaux préparés ont été caractérisés par DRX, BET, IR et le RAMAN. Les analyses ont montré que l'argile modifiée est partiellement délamellée et contient des piliers de TiO₂ sous la variété anatase. Les matériaux argileux obtenus (argile brute, argile purifiée et l'argile intercalée au titane) ont été utilisés comme catalyseurs pour la photodégradation soit sous rayonnement UV (une lampe UV de longueur d'onde $\lambda = 254$ nm et P= 10 W), soit sous rayonnement solaires du colorant Bleu dispersé et de l'eau épurée dans la STEP du complexe SOITINE.

L'argile modifiée (Ti-Mont) a donné un rendement très élevé pour la dégradation du colorant que ça soit avec la photocatalyse par UV (87,13 %) ou bien par les rayons solaires (88,64 %). La purification de l'eau épurée et rejetée par la Soitine, par photodégradation UV en présence de l'argile intercalée au titane est très prometteuse, vu que nous avons réussi d'éliminer presque la totalité (~ 98 %) des contaminants toujours présents.

Mots clés : Argile, photocatalyse, Argile pontée, Titane, purification de l'eau.

Abstract

The main objective of this study is the preparation and application of natural and modified clays in the photodegradation of some textile pollutants likely to be present in the wastewater of the Algerian industry, particularly the textile complex SOITINE of Nedroma.

In this work, we brought the raw clay of Maghnia, which was purified then intercalated with titanium. The prepared materials were characterized by XRD, BET, FTIR and RAMAN. The analyses showed that the modified clay is partially deamellated and contains TiO₂ pillars under the anatase variety.

The obtained clay materials (raw clay, purified clay and titanium intercalated clay) were used as catalysts for photodegradation either under UV radiation (a UV lamp of wavelength $\lambda = 254$ nm and P= 10 W) or under solar radiation of dispersed Blue dye and purified water in the STEP of SOITINE complex.

The modified clay (Ti-Mont) gave a very high efficiency for the degradation of the dye both with UV photocatalysis (87.13%) and solar radiation (88.64%). The purification of the purified water discharged from the Soitine, by UV photodegradation in the presence of the titanium intercalated clay is very promising, as we have succeeded in removing almost all (~ 98%) of the contaminants.

Keywords: Clay, photocatalysis, Pillared clay, Titanium, water purification

ملخص

الهدف الرئيسي من هذه الدراسة هو استعمال الطين الطبيعي وتعديله كيميائيا من اجل جعله قادرا على تحليل بعض الملوثات النسيجية التي من المحتمل أن تكون موجودة في المياه المتبقية للصناعة الجزائرية عامة ، و مركب صنع النسيج soitine الموجود بندرومة خاصة.

كجزء من هذا العمل ، أحضرنا الطين الطبيعي Bentonite من مغنية ، والذي تم تنقيته ثم ادخال التيتانيوم ضمن تركيبته الكيميائية. تم تحليل التركيبة الكيميائية للمواد المعدة بتقنيات DRX و BET و IR و RAMAN. و قد بينت التحليلات أن الطين المعدل قد تم تغييره جزئيا و اصبح يحتوي على أعمدة TiO₂

و استخدمت مواد الطين التي تم الحصول عليها (الطين الطبيعي ، الطين المنقى والطين المعدل بالتيتانيوم) كمحفز للتشكيل الضوئي إما تحت الأشعة الشمسية او الأشعة فوق البنفسجية (مصباح الأشعة فوق البنفسجية من الطول الموجي $\lambda = 254$ نانومتر) على صبغة زرقاء كونها احد الملوثات و على المياه المصفاة من مخلفات المصنع

أعطى الطين المعدل (Ti-Mont) عائداً مرتفعاً للغاية للقضاء على التركيبة الكيميائية للصبغة ، سواء مع التحفيز الضوئي بواسطة الأشعة فوق البنفسجية (87.13 %) أو بواسطة الأشعة الشمسية (88.64 %). اما بالنسبة لمياه مخلفات المصنع SOITINE ، فقد تم من خلال التحلل الضوئي للأشعة فوق البنفسجية في وجود الطين المترابط في التيتانيوم القضاء على 98 % من الملوثات الكيميائية و هو يعتبر انجازا واعد للغاية.

الكلمات المفتاحية : طين ، التحفيز الضوئي ، طين مجسور ، تيتانيوم ، تنقية المياه