

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE FRERES MENTOURI - CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

N° d'ordre:20/Ds/2018  
Série:03/Ch/2018

**Thèse**

Présentée Pour Obtenir le Diplôme de  
**Doctorat en Sciences en chimie**

Option :

**CHIMIE ANALYTIQUE ET PHYSIQUE**

*Thème :*

**Elimination de deux polluants organiques par  
photo-induction en phase homogène et hétérogène et par  
adsorption sur des supports inorganiques locaux**

Par Monsieur :

**KHENNAOUI BADIS**

**Soutenu le 08 Février 2018**

**Devant le jury composé de :**

Président	A. Zertal	Professeur	Université Frères Mentouri - Constantine 1
Rapporteur	M. A. MALOUKI	Professeur	Centre Universitaire Tamanrasset
Examineurs	A.A. BOULKAMH	Professeur	Université Frères Mentouri - Constantine 1
	N. CHAOUCH	MCA	Université Kasdi Merbah Ouargla
	B. LABED	MCA	Ecole Normale Supérieure Ouargla

## *Remerciements*

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Techniques innovantes de préservation de l'Environnement (LTEPE) de l'Université frères Mentouri – Constantine<sup>1</sup>, sous la direction du Professeur MALOUKI Moulay Abderrahmane.

Il m'est particulièrement agréable, d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M.A. MALOUKI. Je peux, maintenant, lui dire quelle a été ma joie de préparer ce mémoire sous sa direction. Qu'il soit assuré de ma profonde gratitude, pour sa disponibilité tout au long de ce travail, ses critiques judicieuses, son attention inlassable et son soutien moral.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance respectueuse à Monsieur A. ZERTAL, Professeur à l'Université freres Mentouri Constantine<sup>1</sup> et directeur du laboratoire de Techniques innovants de préservation de l'Environnement (LTEPE), d'abord pour la confiance qu'il m'a accordée en m'accueillant dans son laboratoire, pour l'aide constante et efficace qu'il n'a cessé de me prodiguer, et qui m'a fait l'honneur d'accepter de présider le jury de ce mémoire. Qu'il en soit vivement remercié.

Je tiens à témoigner ici ma reconnaissance à Monsieur, A. BOULKAMH Professeur à l'Université frères Mentouri, d'avoir accepté d'examiner ce mémoire et de faire partie de ce jury. Je lui exprime toute ma gratitude et ma reconnaissance.

Il m'est agréable d'associer à ces remerciements Madame N. CHAOUCH Maitre de Conférences A à l'Université Kasdi Merbah Ouargla d'avoir accepté de faire partie de ce jury.

Mes remerciements vont également à Monsieur B. LABED, Maitre de Conférences A à l'Université Kasdi Merbah Ouargla, d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude à monsieur M. Canle López, Professeur et directeur de laboratoire de (Chemical Reactivity and Photoreactivity Group), Coruña, Spain, pour leurs aide et surtout pour de leurs remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au Laboratoire.

Je tiens à témoigner ici ma respectueuse reconnaissance aussi à M<sup>elle</sup> F. ZEHANI professeur à l'université de Jijel, je lui dois également une profonde gratitude pour sa disponibilité et son aide et sa sympathie son soutien moral et ses conseils.

Enfin, c'est avec beaucoup de plaisir qu'il m'est donné aujourd'hui d'exprimer ma vive reconnaissance à l'ensemble des chercheurs du laboratoire, qui par leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leur conseil et leur encouragement, ont fortement contribué à la réalisation de ce travail.

*A mes parents,  
LAKHDAR ET KHADIDJA.NOUREKA*

*Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune dédicace ne saura leur exprimer la profondeur de mes sentiments.*

*A mes frères*

*A mes aimables sœurs.*

*A ma femme,*

*A mon adorable enfant, mohamed ziad.*

*A tous ceux qui me sont chers*

**LISTE DES TABLEAUX**

<b>Tableaux</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
I.1	Adsorbants sélectionnés utilisés pour l'élimination des colorants de l'eau polluée	10
I.2	Élimination des polluants organiques de l'eau par l'adsorbant complexe DDAB-Argile	15
I.3	Ensemble des réactions de l'état fondamental supplémentaires requises pour ajuster l'accumulation de Fe <sup>2+</sup> pendant l'irradiation en régime permanent de Fe <sup>3+</sup> en présence et en absence d'ion chlorure	29
I.4	Ensemble des réactions de l'état fondamental supplémentaires requises pour ajuster l'accumulation de Fe <sup>2+</sup> pendant l'irradiation à l'état stationnaire de Fe <sup>3+</sup> en présence d'ion sulfate	30
I.5	Principales espèces de minéraux argileu.	38
I.6	Classification des minéraux argileux suivant le type de feuillet et la charge par unité de formule (x = charge par unité de formule)	45
I.7	Classification des phyllosilicates hydratés planaires	47
I.8	Distribution de charge de la couche de kaolinite	48
I.9	Distribution de charge de la couche de smectite	48
I.10	pH <sub>pzc</sub> de plusieurs minéraux argileux	49
I.11	Valeurs CEC de plusieurs minéraux argileux.	49
I.12	Plusieurs études récentes sur l'élimination des colorants à partir d'une solution aqueuse à l'aide de minéraux argileux ou de ses formes modifiées	52
I.13	Chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants	54
I.14	Principales classes de toxicité ; échelle de Gosselin	57
I.15	Structure des pesticides de la famille phénylurées	67
	*****	

## Liste des Tableaux

II.1	Liste des produits chimiques utilisés	98
II.2	Propriétés physico-chimiques des polluants étudiés	98
III.1	Analyse granulométrie de l'argile naturelle par la méthode de tamisage	100
III.2	Composition chimique de l'argile naturelle obtenue par la fluorescence X	101
III.3	Principales caractéristiques spectrophotométriques des formes de MO	108
III.4	Constantes de la vitesse en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood	113
III.5	Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexe (Fe(III))-acides organiques	116
III.6	Vitesses initiales, vitesses maximales et facteurs d'accélération pour différentes concentrations initiales en acide oxalique, $[MO]=10^{-4}$ mol/L, $[Argile]=1$ g/L	121
III.7	Constante de vitesse, vitesse initiale et temps de 50 % de disparition de MO ( $10^{-4}$ mol/L) à différente concentration en $H_2O_2$	131
III.8	Constantes de vitesse de l'adsorption de LN sur l'argile en accord avec le modèle de Langmuir- Hinselwood.	143

**LISTE DES FIGURES**

<b>Figures</b>	<b>Titre</b>	<b>Page</b>
<b>I.1</b>	Spécification de 0.5 mM de Fe(III) entre pH= 1 et 4 à 25 °C	21
<b>I.2</b>	Spectres d'absorption de perchlorate de Fe(III) à 0.43 mM sous trois conditions typiques, exprimé comme le coefficient d'extinction apparent, $\epsilon$ , défini comme l'absorbance observée divisée par la concentration totale en Fe(III)	23
<b>I.3</b>	Dégradation du phénol 12 mM en présence de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 200 mM et 0.5 mM de Fe <sup>2+</sup> Fenton à pH <sub>initial</sub> =3.0 en présence (courbe a, ■) et absence (courbe b, □) de NaCl 0.5 M. La dégradation de la photo-Fenton (400 W moyenne pression Hg lampe à vapeur - intensités de photons incidents étaient 1.2 x 10 <sup>-4</sup> Ein/s) à pH <sub>inicial</sub> = 3.0 sans contrôle de pH en absence (courbe e, ▲) ou présence (courbe c, ●) de NaCl 0.5 M ; ou avec un pH de 3.0 maintenu tout au long de la réaction en l'absence (courbe f, Δ) ou présence de NaCl 0.5 M (courbe d, ○)	24
<b>I.4</b>	Photolyse par laser à 355 nm de Fe(III) à 0.50 mM en présence de NaCl 0.5 M à pH 1. Spectres d'absorption transitoire de Cl <sub>2</sub> <sup>•-</sup> immédiatement (●) et 15 μs (○) après l'impulsion laser. L'insert montre la cinétique de la disparition de Cl <sub>2</sub> <sup>•-</sup> surveillée à λ = 340 nm	25
<b>I.5</b>	Spécification de Fe(III) 0.5 mM entre pH=1 et 4 à 25 °C et une force ionique de 0.2 en présence de NaCl 0.1 M. Les fractions de mole de chaque espèce ont été calculées avec le programme de public domain Hydra, en utilisant les constantes d'équilibre pour la complexations fournies avec le programme (à l'exclusion des espèces de fer insoluble).	26
<b>I.6</b>	L'accumulation d'ions ferreux pendant l'irradiation (350 nm) de 1. mM Fe(III) à : (A) pH= 1.0 en présence d'ion chlorure 0.75 mol/L ; (B) à pH= 3 en l'absence d'ion chlorure ; et (C) à pH= 3 en présence de 1.8 mmol L <sup>-1</sup> d'ions sulfate	28
<b>I.7</b>	Spécification de 1.0 mM de Fe(III) entre pH =1 et 4 à 25 °C et une force ionique de 0.2 en présence de 1.8 mM de sulfate. Les fractions de mole de chaque espèce ont été calculées avec le programme de public domain Hydra [26], en utilisant les constantes d'équilibre pour la complexation fournies avec le programme (à l'exclusion des espèces de fer insoluble)	31
<b>I.8</b>	Structure des tétraèdres et de la lacune hexagonale dans les minéraux argileux	35
<b>I.9</b>	Structure des octaèdres dans les minéraux argileux	35
<b>I.10</b>	Feuillet de type 1:1 (TO)	36

## Liste des Figures

<b>I.11</b>	Feuillet de type 2:1 (TOT)	37
<b>I.12</b>	Feuillet de type 2:1:1 (TOTO).	37
<b>I.13</b>	Structure de la smectite	41
<b>I.14</b>	Structure de l'illite	43
<b>I.15</b>	Structure d'une palygorskite et d'une sépiolite	44
<b>I.16</b>	Exemple de structure chimique type de colorants	55
<b>I.17</b>	Structure chimique de phénylurées	67
	*****	
<b>II.1</b>	Famille de plans cristallins en condition de Bragg	83
<b>II.2</b>	Particules émises lors de l'interaction électron-matière	84
<b>II.3</b>	Influence de la qualité de la suspension sur les performances d'atténuation de la lumière	87
<b>II.4</b>	Méthode de dérivée pour la détermination du gap optique	88
<b>II.5</b>	Série de tamiseuses utilisée	90
<b>II.6</b>	Dispositif d'irradiation monochromatique à 254 nm.	92
<b>II.7</b>	Spectre d'émission de la lampe à 254 nm.	93
<b>II.8</b>	Dispositif d'irradiation entre 300 et 450 nm	93
<b>II.9</b>	Spectre d'émission d'une lampe polychromatique entre 300 et 450 nm	94
<b>II.10</b>	Spectre d'émission de la lampe polychromatique entre 275-350 nm	94
<b>II.11</b>	Réacteur à lame interne (a) et schéma (b)	95
<b>II.12</b>	Spectre d'émission de la lampe TQ 150	95
<b>II.13</b>	Dispositif expérimental	96
<b>II.14</b>	Réacteur de photo réduction des MO sous lumière solaire. B : Irradiation solaire, C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Bain thermostaté, H : Luxmètre, J : Thermostat	96
	*****	

## Liste des Figures

<b>III.1</b>	Photos de l'argile utilisée : (a) : Argile non broyée, (b) : Argile en poudre	100
<b>III.2</b>	Figure III.2 : Taux de la composition chimique d'argile	102
<b>III.3</b>	Diffractogramme RX d'argile	102
<b>III.4</b>	Spectre de transmission et d'absorbance d'argile	103
<b>III.5</b>	Courbe de dérivée de transmission d'argile	104
<b>III.6</b>	Image MEB d'argile	104
<b>III.7</b>	Spectre EDS et pourcentages atomiques et massiques des éléments d'argile	105
<b>III.8</b>	Courbes ATD et ATG d'argile	106
<b>III.9</b>	Courbe d'étalonnage du méthyle orange.	107
<b>III.10</b>	Spectre d'absorption UV-visible du MO ( $10^{-4}$ mol/L) en solution aqueuse	108
<b>III.11</b>	Spectres d'absorption UV du linuron [LN] = $10^{-4}$ mol/L	109
<b>III.12</b>	Cinétique d'adsorption du MO sur la surface d'argile	112
<b>III.13</b>	Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse insert la variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale de MO en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood : pH $\approx$ 6.1, T= 25 °C et [Argile] = 1 mg/ L	112
<b>III.14</b>	Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale du MO en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood : pH $\approx$ 6.5 et T= 25 °C	113
<b>III.15</b>	Cinétique de disparition du MO ( $C_0 = 10^{-4}$ mol/L) irradié à différentes longueurs d'onde à pH <sub>libre</sub> = 7.2	114
<b>III.16</b>	Cinétique de disparition du MO ( $C_0=10^{-4}$ mol/L) : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [Argile] =1 g/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, pH <sub>libre</sub> = 7.2	115
<b>III.17</b>	Transformation thermique de la réaction entre le colorant et l'acide oxalique à l'obscurité	116
<b>III.18</b>	Influence de l'ajout de l'acide oxalique sur la dégradation du MO ( $C_0=10^{-4}$ mol/L) : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [Argile] =1 g/L, [AO]= $10^{-2}$ mol/L	117
<b>III.19</b>	Influence de la concentration initiale en colorant sur la photodégradation : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [Argile] =1 g/L,[AO]= $10^{-2}$ mol/L (en insertion : transformée linéaire $\ln C_0/C_t = f(t)$ pour MO/Argile/AO)	119
<b>III.20</b>	Variation de la concentration de MO en fonction du temps 140 min	120

## Liste des Figures

	d'irradiation : [Argile]=1 g/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [AO] = $10^{-2}$ mol/L (en insertion : $V=dC_t/dt$ )	
<b>III.21</b>	Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique sur la photodégradation du colorant : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [Argile] =1 g/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, pH=2.29	121
<b>III.22</b>	Vitesses initiales, vitesses maximales et facteurs d'accélération pour différentes concentrations initiales en acide oxalique, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1 g/L	122
<b>III.23</b>	Influence de la masse initiale d'argile sur la photodégradation du colorant : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [AO] = $10^{-2}$ mol/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, pH=2.29	122
<b>III.24</b>	Taux d'élimination de MO en fonction de la masse initiale de l'argile obtenus pendant 2 heures d'irradiation	124
<b>III.25</b>	Influence de pH du milieu sur la photodégradation du colorant : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [AO] = $10^{-2}$ mol/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1 g/L	124
<b>III.26</b>	Figure III.25 : Taux d'élimination du MO en fonction du pH initial de la solution	125
<b>III.27</b>	Influence d'ajout d'alcool sur la photodégradation du colorant : $\lambda_{irr} = 365$ nm, [AO] = $10^{-2}$ mol/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1 g/L	126
<b>III.28</b>	Etude comparative du system à différentes longueurs d'onde d'irradiation : [AO] = $10^{-2}$ mol/L, [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1 g/L	127
<b>III.29</b>	Taux d'élimination du MO en fonction de la longueur d'onde d'irradiation	127
<b>III.30</b>	Effet de l'oxygène sur le system MO/Argile/AO/365nm : [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1 g/L, [AO]= $10^{-2}$ mol/L	128
<b>III.31</b>	Evaluation des performances de procédé MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ( $10^{-2}$ mol/L)/Argile (1g/L)/UV <sub>254</sub> sur la dégradation de [MO]= $10^{-4}$ mol/L	130
<b>III.32</b>	Taux d'élimination du MO par le système MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Argile/UV <sub>254</sub> Figure III.33 : Influence de la concentration initiale de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> sur la	130
<b>III.33</b>	dégradation photocatalytique de MO : [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1 g/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= $10^{-2}$ mol/L de MO ( $10^{-4}$ mol/L) à différente concentration en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	131
<b>III.34</b>	<i>Etude comparative du système à différentes longueurs d'onde</i> : [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile] =1 g/L, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]= $10^{-2}$ mol/L	132
<b>III.35</b>	Mouvement de la terre autour du soleil dans le sens antihoraire sur son plan écliptique (système héliocentrique). L'aphélie est	134

## Liste des Figures

	approximativement le 4 juillet, le périhélie vers le 3 janvier, tandis que la terre est à 1 AU du soleil le 4 avril et le 5 octobre en moyenne	
<b>III.36</b>	Courbe d'éclairage solaire dans l'infrarouge visible et proche UV	134
<b>III.37</b>	Hauteur du soleil dans le ciel de Constantine selon les heures de jour	135
<b>III.38</b>	Cinétique de disparition MO ( $C_0 = 10^{-4}$ mol/L) irradié à différentes longueurs d'onde avec un pH = 7.2	136
<b>III.39</b>	Cinétique de disparition de MO sous irradiation naturelle :	137
<b>III.40</b>	Comparaison entre l'irradiation en lumière solaire et l'irradiation à différentes longueurs d'onde du système MO/Argile/AO : [MO]= $10^{-4}$ mol/L, [Argile]=1g/L, [AO]= $10^{-2}$ mol/L	137
<b>III.41</b>	Influence du pH du milieu sur la photodégradation du colorant (rayonnement solaire) : [AO] = $10^{-2}$ mol/L, [MO] = $10^{-4}$ mol/L (argile = 1g/L)	138
<b>III.42</b>	Influence de la concentration initiale du colorant sur la photodégradation (rayonnement solaire) : [Argile] = 1 g/L, [AO] = $10^{-2}$ mol /L.	139
<b>III.43</b>	Influence de la masse initiale d'argile sur la photodégradation du colorant (rayonnement solaire) : [AO] = $10^{-2}$ mol/L, [MO] = $10^{-4}$ mol/L, pH = 3.	140
<b>III.44</b>	Droite d'étalonnage de linuron obtenue par spectrophotométrie UV-visible : [LN] = 2.5 à 12.5 mg/L, pH=6	141
<b>III.45</b>	Evolution de la quantité adsorbée de LN au cours du temps d'adsorption sur l'argile : [LN]= 3 mg/L, pH= 6.1± 0.2, [Argile]= 1 g/L et T= 25°C.	142
<b>III.46</b>	Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de l'adsorption de linuron sur l'argile	142
<b>III.47</b>	Variation de $1/K_{app}$ en fonction de la concentration initiale de LN en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood	143
<b>III.48</b>	Disparition de LN dans une solution à 3 mg/L sous irradiation monochromatique à 366 nm et pH= 6.9	144
<b>III.49</b>	Effet de l'ajout de 1 % d'un acide carboxylique (l'acide oxalique) sur le taux d'élimination de LN : [Argile]=1g/L, [LN]= 3 mg/L, [AO]= $10^{-2}$ mol/L, UV <sub>366nm</sub>	145
<b>III.50</b>	Evolution du rendement d'élimination de LN avec et sans l'ajout de l'acide carboxylique : [LN]= 3 mg/L, pH= 6.1± 0.2, T= 25 °C, [AO]= $10^{-2}$ mol/L, temps de contact = 250 minutes	145
<b>III.51</b>	Effet de diverses concentrations initiales de polluant sur la cinétique de dégradation par le system : [Argile] = 1 g/L, [LN]= 3 mg/L, [AO]= $10^{-2}$ mol/L, UV <sub>366nm</sub>	146

## *Liste des Figures*

<b>III.52</b>	Effet de la concentration de l'argile sur la cinétique de dégradation	147
<b>III.53</b>	Effet de la concentration de catalyseur sur l'évolution du rendement d'élimination de LN après 120 min d'irradiation	147
<b>III.54</b>	Effet de la nature de l'acide carboxylique sur la cinétique de dégradation de LN par le système photo-Fenton	148
<b>III.55</b>	Effet du pH initial, conditions opératoires : [LN] = 3 mg/L, [Argile] = 1 g/L, [AO] = $10^{-2}$ mol/L, T = 25 °C	149
<b>III.56</b>	Effet de l'ajout de 1 % de ETOH	150
<b>III.57</b>	Effet de l'oxygène sur la cinétique d'élimination du linuron	151

***LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS***

<i>Symbole</i>	<i>Désignation</i>
AH	Acides Humiques
FITT	Fond d'Incitation au Transfert Technologique
LC-MS-MS	Liquid Chromatography - Mass Spectrometry - Mass spectrometry
LH	Modèle de Langmuir-Hinshelwood
GC-ESIMS	Gas Chromatography - ElectroSpray Ionisation - Mass Spectrometry
MEB	Microscopie électronique à balayage
PZC	Point de Zéro Charge, aussi appelé « point de charge nulle ».
RPM	Radial Photocatalytic Module
TFFB Reactor	Thin Film fixed Bed Reactor
TOA :	Techniques d'Oxydation Avancée
UV :	Ultra-Violet
A :	Absorbance ( $\text{cm}^{-1}$ ),
a :	Coefficient d'adsorption de Langmuir (l/mg),
C.A.P :	Charbon Actif en Poudre,
$C_0$	Concentration initiale en substrat (ppm)
$C_e$	Concentration résiduelle du soluté en solution à l'équilibre (ppm),
$C_t$	Concentration du substrat à l'instant t du processus d'adsorption (ppm),
$C_{\text{lim}}$	Valeur limite de la diffusion ( $\text{mg.g}^{-1}$ ),
D.O	Densité optique ( $\text{cm}^{-1}$ ),
MO	Methyle orange,
LN	Linuron
k	représente la constante de vitesse ( $\text{min}^{-1}$ ),

## Liste des Symboles et abréviations

$k_f$	Constante de la relation de Freundlich,
$k_{E-L}$	Constante d'équilibre d'adsorption d'Elovitch (l/mol),
$k_{D-B}$	Constante liée à l'énergie libre moyenne de l'adsorption ( $\text{mg}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$ ),
$k_{\text{Tem}}$	Constante d'adsorption adsorbat-adsorbant de Temkin,
$k_{pl}$	Constante de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ),
L	Trajet ou chemin optique,
$m_{\text{adsorbant}}$	Masse du support (g),
Min	Minute,
M	M : Molarité (mole / Litre),
$n_f$	Coefficient de l'équation de Freundlich,
n	Ordre de la réaction,
pH	Potentiel d'hydrogène,
POAs	Procédés d'oxydation avancée,
$q_e$	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g),
$q_m$	Capacité maximum d'adsorption (mg/g),
$Q_0$	Constante énergétique de distribution numérique des sites (kJ/mg),
r	Concentration massique du support (g/l),
$R^2$	Coefficient de corrélation,
SPD	Sous-produits de chloration,
t	temps (min)
T	Température (°C),
Ter-butanol	Tertiobutanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ),
THM	TriHaloMéthanes,
V	Volume de la solution (substrat) (litre),
$V_{ag}$	Vitesse d'agitation (tours/min),

## *Liste des Symboles et abréviations*

$\varepsilon$ (potentiel de Polanyi)	$RT \ln (1+1/C_e)$ ,
$\varepsilon_{\max}$	Coefficient d'adsorption molaire (l/mol.cm)
$\Delta Q$	Variation de l'énergie d'adsorption (kj/mg) de Temkin,
$\Phi$	Rendement quantique,
nm	nanomètre.

***SOMMAIRE***

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse bibliographique</b>	
I.1 Introduction.....	4
I.2 Phénomène d'adsorption.....	5
I.2.1 I.2.1 Isothermes et modèles d'adsorption.....	6
I.3 Types d'adsorbants.....	6
I.4 Adsorption des colorants .....	6
I.5 Adsorption de pesticides et d'herbicides.....	8
I.6 Adsorption d'autres polluants organiques.....	11
I.6.2 Adsorption sur les argiles et les minéraux argileux adsorbants.....	13
I.7 Processus d'oxydation avancée (AOP) dans le traitement des eaux usées.....	13
I.7.1 POA basés sur les radicaux l'hydroxyle .....	16
I.7.2 POA basée sur l'ozone .....	17
I.7.3 POA basée sur les UV.....	17
I.7.4 POA liés à Fenton.....	18
I.8 La réaction photo-Fenton.....	19
I.8.1 Caractéristiques générales de la réaction photo-Fenton.....	21
I.8.2 Inhibition de la réaction de photo-Fenton par l'ion chlorure.....	21
I.8.3 Inhibition de la réaction de photo-Fenton par l'ion sulfate.....	23
I.8.4 Catalyse de la réaction de photo-Fenton par complexation de Fe(III).....	30
I.9 Les argiles .....	31
I.9.1 Introduction.....	33

## *Sommaire*

I.9.2 Structure des minéraux argileux (des argiles).....	33
I.9.3 Classification des minéraux argileux.....	34
I.9.3.1 Classification de Ralph E. Grim .....	38
I.9.3.1.1 Groupe amorphe allophane .....	38
I.9.3.1.2 Groupe kaolinite .....	39
I.9.3.1.3 Groupe smectite.....	40
I.9.3.1.4 Groupe illite .....	42
I.9.3.1.5 Groupe chlorite .....	43
I.9.3.1.6 Groupe palygorskite et sépiolite.....	43
I.9.3.2 Classification suivant le type de couche et la charge par unité de formule.....	45
I.9.3.3 Classification suivant structures planaires de phyllosilicate hydraté.....	46
I.9.4 Propriétés des minéraux argileux.....	46
I.9.5 Adsorption des minéraux argileux.....	50
I.9.5.1 Adsorption des colorants.....	50
I.10 Etudes antérieures sur les polluants choisis .....	54
I.10.1 Les colorants.....	54
I.10.2 Pollution des eaux.....	55
I.10.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux.....	56
I.10.4 Bioaccumulation .....	56
I.10.5 Toxicité des colorants .....	57
I.10.6 Législation sur l'environnement .....	58
I.10.7 Les recherches pour l'élimination de méthyle orange.....	58
I.10.8 Les pesticides et leurs impacts environnementaux .....	61
I.10.8.1 Dispersion des pesticides dans l'environnement.....	62
I.10.8.2 Devenir dans le sol.....	63

## *Sommaire*

I.10.8.3 Toxicologie des pesticides.....	63
I.10.8. 4 Toxicité pour l'homme.....	64
I.10.8.5 Écotoxicité.....	65
I.10.9 Nature des herbicides.....	66
I.10.9.1 Transfert vers les eaux souterraines.....	66
I.10.10 Les herbicides phénylurées.....	66
I.10.10.1 Structure chimique.....	67
I.10.10.2 Mode d'action des phénylurées.....	68
I.10.10.3 Propriétés physico-chimiques et toxicité des phénylurées.....	68
I.10.10.4 Solubilité dans l'eau.....	68
I.10.10.5 Adsorption sur le sol.....	68
I.10.10.6 Toxicité de certaines phénylurées.....	68
I.10.11 Dépollution des eaux.....	69
I.10.11.1 Recherches sur l'élimination de linuron.....	69
<b>Références.....</b>	<b>72</b>
 <b>Chapitre II : Moyens expérimentaux mis en œuvre</b>  	
II.1 Techniques de caractérisation .....	83
II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX).....	83
II.1.1.1 Principe.....	83
II.1.1.2 Conditions expérimentales.....	84
II.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB).....	84
II.1.2.1 Principe .....	84
II.1.2.2 Conditions expérimentales.....	85
II.1.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible.....	86

## *Sommaire*

II.1.3.1 Principe.....	86
II.1.3.2 Spectres optiques UV-Vis de l'argile .....	87
II.1.3.3 Estimation de la bande interdite.....	88
II.1.4 Fluorescence X .....	89
II.1.5 Analyse thermique.....	89
II.1.6 Granulométrie macroscopique .....	90
II.2 Analyse qualitative et quantitative (méthode d'analyse) de polluants.....	91
II.2.1 Analyses par spectrophotométrie UV-visible.....	91
II.2.2 Analyse de polluants par la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC).....	91
II.2.3 pH-mètre.....	92
II.3 Réacteurs d'oxydation utilisés.....	92
II.3.1 Irradiation monochromatique à 254 nm .....	92
II.3.2 Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm .....	93
II. 3.3 Irradiation polychromatique entre 275 et 350 nm .....	94
II.3.4 Irradiation polychromatique entre 254 et 578 nm .....	95
II.3.5 Réacteur solaire.....	96
<b>Références.....</b>	<b>98</b>
 <b>CHAPITRE III : Résultats et discussions</b>  	
III.1 Choix des polluants.....	99
III.2 Produits chimiques utilisés et polluants étudiés.....	99
III.3 Préparation et caractérisation des échantillons d'argile .....	99
III.3.1 Préparation des échantillons d'argile .....	99
III.3.2 Caractérisation des échantillons d'argile .....	100

## Sommaire

III.3.2.1 La granulométrie.....	100
III.3.2.2 Fluorescence X.....	101
III.3.2.3 Analyse par diffraction des rayons X.....	102
III.3.2.4 Spectroscopie UV-visible.....	103
III.3.2.5 Microscope électronique à balayage.....	104
III.3.2.6 Analyse thermique.....	105
III.4 Préparation des solutions .....	106
III.4.1 Solution pour la photocatalyse hétérogène.....	106
III.5 Caractéristiques spectrales des polluants.....	106
III.5.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible .....	106
III.5.2 Spectre d'absorption UV-visible de méthyle orange .....	107
III.5.3 Spectre d'absorption UV-visible de linuron.....	108
III.6 Dégradation de méthyle orange par les procédés photochimiques .....	109
III.6.1 Adsorption de MO sur l'argile .....	109
III.6.2 Cinétique d'adsorption du MO.....	111
III.6.3 Photolyse directe .....	113
III.6.4 Dégradation de MO par la photocatalyse hétérogène .....	114
III.6.4.1 Système MO/Argile/UV <sub>365</sub> .....	114
III.6.4.2 Système MO/Acide oxalique/Argile /UV <sub>365</sub> .....	115
III.6.4.3 Justification du choix de l'acide oxalique .....	115
III.6.4.4 Etude paramétrique.....	118
III.6.4.4.1 Effet de la concentration initiale en substrat [MO] .....	118
III.6.4.4.2 Effet de la concentration initiale de l'acide oxalique .....	120
III.6.4.4.3 Effet de la masse initiale d'argile .....	121
III.6.4.4.4 Effet du pH du milieu réactionnel .....	123

## Sommaire

III.6.4.4.5 Effet de l'inhibition à l'éthanol .....	124
III.6.4.4.6 Effet de la nature de l'acide carboxylique .....	126
III.6.4.4.7 Effet de la longueur d'onde d'irradiation .....	126
III.6.4.4.8 Effet de l'oxygène .....	128
III.6.4.5 Système MO/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Argile/UV <sub>254</sub> .....	129
III.6.4.5.1 Effet de la concentration initiale en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	131
III.6.4.5.2 Effet de la longueur d'onde d'irradiation .....	132
III.7 Etude de la photo réduction de MO sous lumière solaire.....	133
III.7.1 Irradiation solaire.....	133
III.7.2 Photolyse directe.....	135
III.7.3 Effet d'addition d'acide carboxylique.....	136
III.7.4 Effet du pH du milieu réactionnel.....	138
III.7.5 Effet de la concentration initiale du substrat MO.....	138
III.7.6 Effet de la masse d'argile.....	139
III.8 Résultats de dégradation de linuron par le système photocatalytique Linuron/Argile/Acide Oxalique/UV <sub>A</sub> .....	140
III.8.1 Courbe d'étalonnage de linuron.....	140
III.8.2 Adsorption de substrats sur l'argile .....	141
III.8.3 Cinétique d'adsorption de LN.....	141
III.8.4 Photodégradation de linuron par le système Argile/LN/UV <sub>366</sub> .....	144
III.8.5 Photodégradation de linuron par le système Argile/L/UV <sub>366</sub> avec l'ajout de 1 % d'un acide carboxylique (l'acide oxalique).....	144
III.8.6 Effet de la concentration initiale C <sub>0</sub> du substrat .....	146
III.8.7 Effet de la masse de photocatalyseur .....	146
III.8.8 Effet de la nature de l'acide carboxylique.....	148
III.8.9 Effet du pH de milieu .....	149

## *Sommaire*

III.8.10 Effet de l'ajout de l'alcool (ETOH) .....	150
III.8.11 Effet de barbotage de l'oxygène.....	150
Références.....	152
<b>Conclusion générale</b> .....	155
<b>Annexes</b> .....	158

# *Introduction générale*

L'eau disponible pour les humains et aussi pour le reste de l'écosystème, représente moins de 1 % du volume total de l'eau douce existante sur terre. La qualité de la partie disponible et potentiellement utilisable par l'homme (0.1 %) n'a cessé de se dégrader et parfois d'une manière irréversible. La capacité régénératrice de l'eau est dépassée à cause de nos rejets toxiques liquides, solides ou gazeux, de plus en plus importants. Ainsi l'eau propre se raréfie dans de nombreuses régions du monde telles que l'Afrique du nord [1].

Les rejets domestiques et industriels ainsi que les polluants d'origine agricole ont grandement contribué à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Ces diverses pollutions ne sont pas sans impact sur le milieu naturel et la santé humaine. Une réglementation de plus en plus stricte s'est progressivement mise en place au fil des années. Pour répondre à ces contraintes, des efforts importants ont été portés vers la diminution des rejets polluants par la mise en place de technologies propres et la dépollution d'effluents gazeux et d'eaux usées avant leur rejet dans le milieu naturel [2].

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination des substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants [3].

De part son activité, l'industrie textile qui est une très grande consommatrice d'eau, génère une pollution très importante du milieu aqueux avec des rejets fortement contaminés par des colorants, en outre des pesticides largement utilisés dans l'agriculture moderne. Le traitement de ces eaux reste un défi majeur surtout pour les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les technologies de traitement de ces eaux polluées. Le fait que les colorants et les pesticides ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexation de leur structure chimique et de la présence de cycles aromatiques, implique un traitement spécifique [4].

Malgré tous les efforts considérables dans le domaine de traitement des eaux usées, seulement 60 % des eaux polluées sont acheminées vers une station de traitement, alors que le pourcentage restant est évacué dans le milieu naturel. Ceci conduit à une accumulation croissante de substances récalcitrantes difficilement biodégradables dans les eaux. La situation s'aggrave

par l'insuffisance d'un système adéquat de traitement des eaux capable de diminuer la concentration des substances toxiques qui représentent des risques chimiques chroniques. On peut dire que les eaux usées mal traitées conduisent inévitablement à une dégradation de la qualité des sources en eau et par conséquent de l'eau potable qui d'ailleurs fait défaut dans de nombreux pays. Les différents procédés conventionnels utilisés pour la dépollution de ces eaux usées que ce soit des procédés physique, chimique et/ou biologique (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...), sont souvent très coûteux et présentent un inconvénient majeur en transformant la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, par la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires [4].

L'objectif de travail de cette thèse est de comparer l'efficacité dans les processus d'élimination de deux polluants organiques : le méthyle orange et le linuran, par voie non destructive (adsorption sur une argile locale riche en hématite), et par voie destructive photochimique pour le développement d'une nouvelle technique de dépollution du milieu aquatique par photochimiques de type photo-Fenton en combinant le rayonnement et les argiles naturelles existantes en Algérie, afin d'aboutir à la minéralisation des polluants organiques réfractaires. Ces techniques devront, en outre, répondre à deux critères : (1) compétitivité économique, (2) évitement de la génération de nouveaux polluants. La réduction des coûts de dépollution est aussi envisageable par l'utilisation directe du rayonnement solaire, vu que notre pays dispose d'un taux d'ensoleillement relativement fort, et des argiles naturelles peu coûteuses et pas polluantes.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants organiques.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants compétitifs au charbon actif à base d'argiles disponibles en grande quantité dans notre pays du fait de son exploitation facile et peu coûteuse.

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à deux types de molécules polluantes :

- (i) Le colorant méthyle orange est un colorant azoïque qui pose un réel problème de contamination des eaux, due à l'activité industrielle.
- (ii) Le pesticide (linuron (LN)) est un composé de type phényluré.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés, les processus d'oxydation avancée (POAs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la

toxicité globale de l'effluent. Les POAs sont basés essentiellement sur la production d'espèces actives et peu spécifiques telles que des radicaux hydroxyles. La photocatalyse apparaît comme l'un des procédés les moins onéreux à mettre en place pour conduire à la minéralisation des composés organiques sélectionnés que sont le linuron et le méthyle orange.

Ce travail est réparti sur trois chapitres, une introduction générale et une conclusion générale. Il est structuré comme suit :

Dans le premier chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique qui rassemble des données essentielles sur :

- Le phénomène d'adsorption et leurs aspects théoriques essentiels de l'adsorption et de ses modalités dans le domaine du traitement des eaux.
- Les données bibliographiques concernant la photochimie et les procédés d'oxydation avancés et spécialement le procédé d'oxydation de type photo-Fenton.
- Les propriétés des argiles et leurs utilisations dans le domaine de traitement des eaux.
- Les polluants organiques (colorants azoïques et pesticides) et leurs problématique de contamination des eaux usées riches par ces composés fortement polluée suivi d'une présentation des différentes techniques de dépollution adaptée aux effluents chargés de ces polluants, notamment les procédés d'oxydation avancée.

Le deuxième chapitre sera réservé pour détailler l'ensemble des méthodes expérimentales et des matériels utilisés dans ce travail.

La dégradation de deux polluants fera l'objet du troisième chapitre de cette thèse et renferme en premier lieu, l'étude de la cinétique d'adsorption de polluants sur l'argile comme première étape nécessaire à toute réaction catalytique hétérogène, suivie par une étude photocatalytique de l'argile naturelle pour l'élimination de polluants et l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la cinétique de l'élimination des solutions étudiées et nous présentons les résultats expérimentaux obtenus et leurs discussions.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale où sont regroupés les principaux résultats obtenus et les perspectives.

[1] W. Steffen, K. Richardson, J. Rockström, S.E. Cornell, I. Fetzer, E.M. Bennett, R. Biggs, S.R. Carpenter, W. De Vries, C.A. de Wit, Planetary boundaries: Guiding human development on a changing planet, *Science*, 347 (2015) 1259855.

[2] R. Nagarajan, N. Rajmohan, U. Mahendran, S. Senthamilkumar, Evaluation of groundwater quality and its suitability for drinking and agricultural use in Thanjavur city, Tamil Nadu, India, *Environmental monitoring and assessment*, 171 (2010) 289-308.

[3] D. Livingstone, Contaminant-stimulated reactive oxygen species production and oxidative damage in aquatic organisms, *Marine pollution bulletin*, 42 (2001) 656-666.

[4] R. Andreozzi, V. Caprio, A. Insola, R. Marotta, Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery, *Catalysis today*, 53 (1999) 51-59.

# ***CHAPITRE I***

## ***synthese bibliographique***

## I.1 Introduction

La pollution organique est le terme utilisé pour de grandes quantités de composés organiques. Elle provient des eaux usées domestiques, des eaux de ruissellement urbaines, des effluents industriels et des eaux usées de l'agriculture. Les usines de traitement des eaux usées et l'industrie, y compris la transformation des aliments, la fabrication de pâte et de papier, l'agriculture et l'aquaculture. Au cours du processus de décomposition des polluants organiques, l'oxygène dissous dans l'eau réceptrice peut être consommé à un taux plus élevé qu'il ne peut être reconstitué, provoquant l'appauvrissement en oxygène et ayant de graves conséquences pour le biota du cours d'eau. Les eaux usées contenant des polluants organiques contiennent de grandes quantités de matières en suspension qui réduisent la lumière disponible pour les organismes photosynthétiques et, au moment de la décantation, modifient les caractéristiques du lit de la rivière, ce qui en fait un habitat inadéquat pour de nombreux invertébrés. Les polluants organiques comprennent les pesticides, les engrais, les hydrocarbures, les phénols, les plastifiants, les biphényles, les détergents, les huiles, les graisses, les produits pharmaceutiques, les protéines et les glucides [1, 2].

Les polluants organiques toxiques causent plusieurs problèmes environnementaux à notre environnement. Les polluants organiques les plus courants sont les polluants organiques persistants (POP). Les POP sont des composés extrêmement préoccupants en raison de leur toxicité, de leur persistance, de leur capacité de transport à longue distance [3] et de leur bioaccumulation chez les animaux [4], qui parcourent de longues distances et persistent dans les organismes vivants. Des techniques efficaces pour l'élimination des composés organiques hautement toxiques de l'eau ont suscité un intérêt significatif. Un certain nombre de méthodes telles que la coagulation, la filtration avec coagulation, la précipitation, l'ozonation, l'adsorption, l'échange d'ions, l'osmose inverse et les procédés d'oxydation avancés ont été utilisées pour éliminer les polluants organiques de l'eau polluée et des eaux usées. Ces méthodes ont été jugées limitées, car elles impliquent souvent des coûts d'investissement et de fonctionnement élevés. D'autre part, l'échange d'ions et l'osmose inverse sont des procédés plus attrayants car les valeurs de polluants peuvent être récupérées avec leur élimination des effluents. L'osmose inverse, l'échange d'ions et les procédés d'oxydation avancés ne semblent pas être économiquement faisables en raison de leur coût d'investissement et d'exploitation relativement élevé.

Parmi les techniques possibles pour les traitements de l'eau, le procédé d'adsorption par des adsorbants solides présente le potentiel comme l'une des méthodes les plus efficaces pour le traitement et l'élimination des contaminants organiques dans le traitement des eaux usées.

L'adsorption présente des avantages par rapport aux autres méthodes en raison de la conception simple et peut impliquer un faible investissement en termes de coût initial et de terrain requis. Le procédé d'adsorption est largement utilisé pour le traitement des eaux usées industrielles à partir de polluants organiques et inorganiques et répond à la grande attention des chercheurs. Ces dernières années, la recherche d'adsorbants peu coûteuse qui ont des capacités de liaison polluantes s'est intensifiée. Les matériaux localement disponibles tels que les matériaux naturels, les déchets agricoles et les déchets industriels peuvent être utilisés comme adsorbants à faible coût. Le charbon actif produit à partir de ces matériaux peut être utilisé comme adsorbant pour le traitement de l'eau et des eaux usées [5].

## I.2 Phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface avec un mécanisme commun pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques. Lorsqu'une solution contenant un soluté absorbable entre en contact avec un solide ayant une structure de surface très poreuse, des forces d'attraction intermoléculaires liquides-solides amènent certaines des molécules de soluté à se concentrer ou à se déposer à la surface solide. Le soluté retenu (sur la surface solide) dans les processus d'adsorption est appelé adsorbat, alors que le solide sur lequel il est retenu est appelé comme adsorbant. Cette accumulation de surface d'adsorbat sur adsorbant est appelée adsorption. Cette création d'une phase adsorbée ayant une composition différente de celle de la phase fluide en vrac forme la base de séparation par adsorption.

Dans un matériau en vrac, toutes les exigences de liaison (qu'elles soient ioniques, covalentes ou métalliques) des atomes constitutifs du matériau sont remplies par d'autres atomes dans le matériau. Cependant, les atomes sur la surface de l'adsorbant ne sont pas entièrement entourés par d'autres atomes adsorbants et peuvent donc attirer des adsorbats. La nature exacte de la liaison dépend des détails des espèces impliquées, mais le processus d'adsorption est généralement classé comme physisorption (caractéristique de forces faibles de Van Der Waals) ou chimisorption (caractéristique de liaison covalente). Il peut également se produire en raison de l'attraction électrostatique. Au fur et à mesure de l'avancement de l'adsorption, on atteint un équilibre d'adsorption du soluté entre la solution et l'adsorbant (où l'adsorption du soluté est de la masse sur l'adsorbant est minimale). La quantité d'adsorption ( $q_e$ ,  $mmol/g$ ) des molécules à l'étape d'équilibre a été déterminée selon l'équation suivante :

$$q_e = V(C_o - C_e) / M \quad (I.1)$$

Où  $V$  est le volume de solution (L) ;  $M$  est la masse d'adsorbants monolithiques (g), et  $C_o$  et  $C_e$  sont respectivement les concentrations d'adsorbat initial et d'équilibre.

Une autre définition de l'adsorption est un processus de transfert de masse par lequel une substance est transférée de la phase liquide à la surface d'un solide et devient liée par des interactions physiques et/ou chimiques. Une grande surface conduit à une capacité d'adsorption élevée et une réactivité de surface [6].

### I.2.1 Isothermes et modèles d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la présentation de la quantité de soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre dans la solution en vrac à température constante. Les isothermes d'adsorption de Langmuir et Freundlich sont couramment utilisés pour la description des données d'adsorption. L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$C_e/q_e = 1/bX_m + C_e/X_m \quad (I.2)$$

Dans le cas où  $C_e$  est la concentration d'équilibre du soluté (mmol/L),  $q_e$  est la quantité de soluté adsorbé par unité de poids d'adsorbant (mmol/g d'argile),  $X_m$  est la capacité d'adsorption (mmol/g) ou monocouche et  $b$  est une constante (L/mmol).

L'isotherme de Freundlich décrit une adsorption de surface hétérogène. La distribution d'énergie pour les sites adsorbants (dans l'isotherme de Freundlich) suit une fonction de type exponentiel proche de la situation réelle. Le taux d'adsorption/désorption varie avec la force de l'énergie aux sites d'adsorption. L'équation de Freundlich est exprimée par :

$$\log q_e = \log k + 1/n \log C_e \quad (I.3)$$

Où  $k$  (mmol/g) et  $1/n$  sont les caractéristiques constantes du système [7].

### I.3 Types d'adsorbants

Différents types d'adsorbants sont classés en adsorbants naturels et adsorbants synthétiques. Les adsorbants naturels comprennent le charbon de bois, les argiles, les minéraux argileux, les zéolites et les minerais. Ces matériaux naturels, dans de nombreux cas, sont relativement peu coûteux, abondants en fourniture et ont un potentiel important de modification et finalement, d'amélioration de leurs capacités d'adsorption. Les adsorbants synthétiques sont des adsorbants préparés à partir de produits agricoles et de déchets, de résidus domestiques, de déchets industriels, de boues d'épuration et d'adsorbants polymères. Chaque adsorbant a ses propres caractéristiques telles que la porosité, la structure des pores et la nature de ses surfaces adsorbantes. Beaucoup de déchets utilisés comprennent les déchets de fruits, la coquille de noix

de coco, les déchets de pneus, l'écorce et d'autres matières riches en tanin, la sciure de bois, l'écorce de riz, les déchets de pétrole, les déchets d'engrais, les cendres volantes, les déchets de l'industrie sucrière les laitiers de haut fourneau, les algues, la tourbe, les argiles, la boue rouge, les zéolithes, les sédiments et le sol, les minéraux, etc.

Le charbon actif comme adsorbant pour les polluants organiques consiste en leur adsorption en un processus complexe et il existe encore des difficultés considérables. La cause principale de cette difficulté résulte du grand nombre de variables impliquées. Les propriétés intrinsèques du soluté (par exemple solubilité et constante d'ionisation), les propriétés intrinsèques de l'adsorbant (telle distribution des tailles de pores), les propriétés de la solution (en particulier, le pH) et la température (par exemple les interactions électrostatiques, dispersives et chimiques) du système [8].

Les charbons activés (AC) (charbon actif granulaire (GAC) et charbons actifs en poudre (PAC)) sont des adsorbants courants utilisés pour éliminer les odeurs indésirables, la couleur, le goût et les autres impuretés organiques et inorganiques des eaux usées domestiques et industrielles en raison de leur grande surface, leur structure micro poreuse, leur caractère non polaire et leur viabilité économique. Le principal constituant du charbon actif est le carbone qui représente jusqu'à 95 % du poids massique. En outre, les charbons actifs contiennent d'autres hétéroatomes tels que l'hydrogène, l'azote, le soufre et l'oxygène. Ceux-ci sont dérivés de la matière première source ou deviennent associés au carbone pendant l'activation et d'autres procédures de préparation [9, 10]. Putra et al [11], ont étudié l'élimination de l'amoxicilline (antibiotique) des effluents pharmaceutiques en utilisant la bentonite et le charbon actif comme adsorbants. L'étude a été réalisée à plusieurs valeurs de pH. Les modèles de Langmuir et de Freundlich ont ensuite été utilisés pour corrélérer les données d'équilibre sur lesquelles les deux modèles correspondaient aussi bien aux données. Alors que la chimisorption est le mécanisme d'adsorption dominant sur la bentonite, la physicosorption et la chimisorption jouent un rôle important pour l'adsorption sur le charbon actif.

L'adsorption du méthane sur le charbon actif granulaire (GAC) a été étudiée. Les résultats ont montré qu'avec une diminution de la température ou une augmentation de la consommation de méthane par le GAC, l'efficacité d'adsorption a diminué. Les interactions entre les molécules de méthane et la surface du carbone augmentent la densité du méthane adsorbé par rapport à la densité du gaz comprimé. L'effet de la porosité et de la chimie de surface des charbons actifs sur l'adsorption de deux COV (benzène et toluène) à faible concentration (200 ppm) ont aussi été étudiés. Les résultats montrent que le volume de micropores étroits (taille < 0.7 nm) semble régir l'adsorption de COV à faible concentration, spécialement pour l'adsorption du benzène. L'AC

avec une faible teneur en groupes de surface d'oxygène a les meilleures capacités d'adsorption. Parmi les AC testés, ceux préparés par activation chimique avec des hydroxydes présentent les capacités d'adsorption les plus élevées pour les COV. Les capacités d'adsorption obtenues sont supérieures à celles précédemment indiquées dans la littérature pour ces conditions, en particulier pour le toluène. Des capacités d'adsorption aussi élevées que 34 g de benzène/100 g AC ou 64 g de toluène /100 g AC ont été réalisées [12].

#### **I.4 Adsorption des colorants**

Les techniques d'adsorption sont utilisées comme procédés de traitement de haute qualité pour éliminer les polluants organiques dissous, tels que les colorants, des eaux usées industrielles. Les colorants considèrent comme type de polluants organiques. Les industries du textile, de la pâte et du papier utilisent de grandes quantités de colorants, ces polluants peuvent être trouvés dans les eaux usées de nombreuses industries qui produisent des quantités considérables d'eaux usées colorées, toxiques et même cancérigènes, présentant un risque sérieux pour les organismes aquatiques vivants. Les colorants représentent l'un des groupes problématiques ; ils sont émis dans les eaux usées de diverses branches industrielles, principalement de la fabrication de colorants et de la finition des textiles, ainsi que de la coloration alimentaire, des cosmétiques, du papier et des tapis. Il est bien connu que les effluents colorants provenant de la fabrication des matières colorantes et des industries textiles peuvent présenter des effets toxiques sur les populations microbiennes et peuvent être toxiques et/ou cancérigènes chez les mammifères. La plupart des colorants utilisés dans les industries textiles sont stables à la lumière et ne sont pas biologiquement dégradables. En outre, ils sont résistants à la digestion aérobie [13]. À la recherche de matériaux de départ économiques et disponibles ; différents adsorbants à faible coût ont été utilisés pour l'élimination des colorants. On a utilisé de l'écorce de riz activée comme adsorbant bon marché pour éliminer la couleur des eaux usées [14]. Hamdaoui [15] a indiqué que l'adsorption maximale du colorant basique, le bleu de méthylène, sur la sciure de cèdre et la brique concassée était de 60 et 40  $mg/L$ , respectivement. On a utilisé des cendres de bois à raser (WBA) pour éliminer les colorants Red Reactive 141 (RR141) et azo réactifs. Des adsorbants WBA/H<sub>2</sub>O et WBA /H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été préparés en traitant WBA avec de l'eau et 0.1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, respectivement ; pour augmenter la capacité d'adsorption. Les effets de différents paramètres sur l'adsorption (effet du temps de contact, pH initial de la solution, métaux dissous et élution) ont été étudiés. Les capacités d'adsorption maximale de WBA/H<sub>2</sub>O et de WBA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> obtenues à partir d'un modèle de Langmuir à 30 °C étaient respectivement de 24.3, 29.9 et 41.5  $mg/L$ . En outre, WBA/H<sub>2</sub>O et WBA/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pourraient

réduire la couleur et la demande chimique élevée en oxygène (COD) des vraies eaux usées textiles [16]. On a montré que les déchets de brasserie de bière étaient un adsorbant à faible coût pour l'élimination du colorant bleu de méthylène de la solution aqueuse. Les résultats de la cinétique d'adsorption préliminaire ont montré que les déchets de diatomite pouvaient être utilisés directement comme adsorbant potentiel pour l'élimination du bleu de méthylène sur la base de ses mécanismes d'adsorption-biosorption [17].

On a appliqué des boues d'épuration pour la préparation d'adsorbant de charbon actif. L'adsorbant à charbon actif préparé à partir des boues d'épuration est identifié comme un matériau potentiellement attrayant pour les eaux usées. Des études ont été menées pour démontrer les utilisations des boues d'épuration traitées pour l'élimination des colorants des eaux usées et polluées [18-21].

Ils ont proposé que les charbons activés fabriqués à partir des boues d'épuration soient prometteurs pour l'élimination des polluants organiques des courants aqueux.

L'utilisation de cendres volantes dans l'élimination des colorants des eaux usées textiles a été étudiée. Une cendre volante riche en calcium a été utilisée comme adsorbant pour l'élimination du colorant rouge Congo dans différentes conditions. On a observé que l'adsorption maximale obtenue était comprise entre 93 et 98 %, dans les conditions de l'étude [22]. Wang et al [23] ont rapporté l'utilisation de cendres volantes traitées et non traitées pour l'élimination du bleu de méthylène et du colorant basique d'une solution d'eaux usées. La capacité d'adsorption pour les cendres volantes traitées avec de l'acide s'est révélée être de  $2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ , tandis que les cendres volantes non traitées ont montré une capacité d'adsorption de  $1.4 \times 10^{-5} \text{ mol/g}$ . Wang et al [24] dans une autre étude, ont également constaté que le carbone poreux non brûlé dans les cendres volantes était responsable de l'adsorption du colorant, et non pas les cendres volantes elle-même. Le tableau I.1 montre un adsorbant choisi utilisé pour éliminer les colorants de l'eau polluée.

**Tableau I.1** : Adsorbants sélectionnés utilisés pour l'élimination des colorants de l'eau polluée

<i>Colorant</i>	<i>Adsorbant</i>	<i>Capacité d'adsorption</i>	<i>Référence</i>
Bleu 2 réactif	Charbon actif	0.27 mmol/g	[25]
Rouge 4 réactif	Charbon actif	0.24 mmol/g	[25]
Jaune 2 réactif	Charbon actif	0.11 mmol/g	[25]
Noir B Everzol	Sepiolite	120.5 g/kg	[26]
Rouge 3BS Everzol	Sepiolite	108.8 g/kg	[27]
Rouge 3BS Everzol	Zéolite	111.1 g/kg	[26]
Noir B Everzol	Zéolite	60.6 g/kg	[26]
Orange-G	Cendres volantes de bagasse	1.245 g/kg	[27]
Methyl Violet	Cendres volantes de bagasse	3.712 g/kg	[27]
Acid Blue 113	La silice nanoporeuse à fonctionnalité amino SBA-3	769 g/kg	[28]
Acid rouge 114	La silice nanoporeuse à fonctionnalité amino SBA-3	1000 g/kg	[28]
Acid Vert 28	La silice nanoporeuse à fonctionnalité amino SBA-3	333 g/kg	[28]
Acid Jaune 127	La silice nanoporeuse à fonctionnalité amino SBA-3	1250 g/kg	[28]
Acid Orange 67	La silice nanoporeuse à fonctionnalité amino SBA-3	2500 g/kg	[28]
Acid Blue 25	Déchets de thé charbon actif	203.34 mg/g	[28]
Bleu de méthylène	Charbon bitumineux à base de charbon actif	580 mg/g	[29]
Bleu de méthylène	Charbon actif à base de charbon Charbon actif à base de charbon (KOH lavé)	252 mg/g 234.0 mg/g	[23]
Bleu de méthylène	Charbon activé à base de tiges de coton	180.0 mg/g	[24]
Bleu de méthylène	Posidonia oceanica (L.) feuilles mortes	285.7 mg/g	[30]
Bleu de méthylène	Salix psammophila charbon actif	225.89 mg/g	[31]
Bleu de méthylène	Le charbon actif des gousses flamboyantes (Delonix regia)	890 mg/g	[32]
Bleu de méthylène	De charbon actif à base de bois de palmier à huile	90.9 mg/g	[33]
Bleu de méthylène	Charbon actif à partir de palmier à huile	243.9 mg/g	[34]

## I.5 Adsorption de pesticides et d'herbicides

Les pesticides et les herbicides, libérés intentionnellement dans l'environnement, sont omniprésents dans les systèmes aquatiques. Ils sont souvent détectés à des niveaux faibles et se produisent couramment sous la forme de mélanges complexes [35, 36]. Le lessivage des engrais chimiques et des pesticides, appliqué aux terres agricoles et forestières, est l'une des principales raisons de la pollution organique dans plusieurs cours d'eau. Les pesticides et les herbicides nuisent à la vie en raison de leur toxicité, de leur cancérogénicité et de leur mutagénicité [37]. Par conséquent, la toxicité des pesticides et de leurs produits de dégradation fait de ces substances chimiques un danger potentiel en contaminant l'environnement. Ils ont soulevé de sérieuses préoccupations au sujet de l'écosystème aquatique et de la santé humaine en raison de l'accumulation à long terme de leurs effets toxicologiques uniques et/ou combinés [38]. La contamination des eaux souterraines, des eaux de surface et des sols, par les pesticides et les herbicides est actuellement une préoccupation importante, et ce en raison de l'utilisation croissante des pesticides dans l'agriculture et des activités domestiques [39].

Parmi les nouveaux pesticides, les pesticides organophosphorés sont les plus couramment utilisés. Cette classe de produits chimiques est divisée en plusieurs formes. Cependant les deux formes les plus courantes sont les phosphates et les phosphorothionates. Le parathion méthyle (O, O-diméthyl O-4-nitrophényl phosphorothioate) est un insecticide de classe I. Une fois le parathion méthyl introduit dans l'environnement par pulvérisation sur les cultures, des gouttelettes de parathion méthyl dans l'air tombent sur le sol, les plantes ou l'eau. Alors que la plupart du parathion méthyl reste dans les zones où il est appliqué, certains peuvent se déplacer à des zones loin de l'endroit où il a été appliqué par la pluie, le brouillard et le vent [40].

Des adsorbants polymères modifiés ont été préparés pour l'élimination des polluants organiques de l'eau et des eaux usées. L'adsorption de polluants organiques à l'aide de polymères à base de cyclodextrine (CDP) comme adsorbant, est une technique efficace avec les avantages d'une affinité spécifique, à faible coût et de conception simple [41]. Les polymères de cyclodextrine (CDP) peuvent être synthétisés en utilisant la cyclodextrine (CD) comme molécule complexe et une substance polyfonctionnelle (par exemple l'épichlorhydrine (EPI)) comme agent de réticulation. Bien qu'un certain nombre de CDP ayant diverses structures et propriétés aient été développées [42], il est encore ambigu que les propriétés du CDP affectent l'affinité d'adsorption vis-à-vis des contaminants organiques, en particulier des polluants mixtes.

Un autre adsorbant polymère modifié a été utilisé dans le traitement des herbicides, des adsorbants polymères poreux ont été utilisés pour l'adsorption d'herbicides (alachlore, amitrole,

trifluraline et prométhétine) à partir d'une solution liquide. Deux résines adsorbantes ont été étudiées, l'Amberlite XAD-4 hautement hydrophobe (copolymère de polystyrène-divinylbenzène) et le XAD-7 plus hydrophile fonctionnalisé (polymère acrylique aliphatique non ionique). L'adsorption a réussi à  $\text{pH} = 6.5$  [43].

Autre adsorbant largement utilisé pour l'élimination des pesticides est le charbon actif. Des charbons activés (AC) préparés à partir de déchets agricoles et industriels ont été utilisés pour l'élimination des pesticides des eaux polluées. Des charbons activés à partir de résidus agricoles (noyau d'olives, épis de maïs, tiges de colza et tiges de soja) par activation physique de la vapeur ont été testés pour l'élimination du pesticide Bromopropylate (BP) de l'eau. Les résultats montrent une capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ) du pesticide sur les adsorbants (AC) préparés à partir d'épis de maïs, d'olives, de soja et de colza à des valeurs de  $7.9 \times 10^{-2}$ ,  $12.3 \times 10^{-2}$ ,  $11.6 \times 10^{-2}$  et  $18.9 \times 10^{-2} \text{ mmol/L}$ , respectivement. L'élimination de BP de l'eau obtenue dans cette étude était de 90-100 % pour tous les AC [44]. Djilani et al [45] Ont développé de nouveaux adsorbants de carbone activé à partir de déchets lignocellulosiques d'origine végétale (grains de café (CG), graines de melon (MS) et écorces d'orange (OP)). L'efficacité d'adsorption de ces nouveaux adsorbants a été testée avec des polluants organiques : o-nitrophénol et p-nitrotoluène. Le taux d'élimination obtenu avec de nouveaux adsorbants était dans la plage de 70 à 90 %. Le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption était compris entre 75 et 135 *min*. On a évalué la capacité des hydroxydes doubles en couches (LDH) et de leurs produits calcinés à adsorber les contaminants des pesticides, le 2,4-dinitrophénol (DNP) et le 2-méthyl-4,6-dinitrophénol (DNOC). Des tests d'adsorption ont été réalisés sur des LDH avec des rapports Mg/Al variables (et une charge de couche variable), des valeurs de pH, des temps de contact et des concentrations initiales de pesticides pour identifier les conditions optimales pour l'utilisation prévue. Tous les adsorbants, à l'exception de l'hydrotalcite contenant des carbonates, possédaient une capacité d'adsorption très élevée pour les deux contaminants. Comme noté ci-dessus, l'adsorption des pesticides sur les LDH calcinées était seulement de 25-40 % [46].

Les peaux de melon d'eau traitées chimiquement et thermiquement (TEMP) ont été utilisées pour éliminer le pesticide méthyl parathion (MP) de l'eau. L'effet de variables de procédé telles que le pH de la solution, la vitesse d'agitation, le temps d'agitation, la dose d'adsorbant, la concentration de solution et la température ont été optimisés. L'adsorption maximale obtenue est  $(99 \pm 1) \%$  pour  $(0.38- 3.80) \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  de solution de MP, en utilisant 0.1 g d'adsorbant dans 20 mL de solution pendant 60 *min* d'agitation à  $\text{pH}=6$ . La méthode d'adsorption développée a été utilisée pour les échantillons d'eau de surface avec un pourcentage d'élimination de  $(99 \pm 1) \%$  [47].

## I.6 Adsorption d'autres polluants organiques

D'autres polluants organiques ont été trouvés comme polluants dans l'eau et les eaux usées, notamment les effluents pharmaceutiques, les tensioactifs, les solvants organiques, les phtalates, les hydrocarbures, les esters, les alcools, les polluants organiques volatils, semi-volatils et non volatils chlorés. Les charbons activés et les minéraux argileux sont largement utilisés pour l'élimination des polluants organiques.

### I.6.1 Adsorption sur les argiles et les minéraux argileux adsorbants

Plusieurs adsorbants ont été utilisés pour l'élimination de ces polluants. Un des adsorbants efficaces et à faible coût sont les minéraux argileux. Les minéraux argileux naturels, en raison de leur structure superficielle élevée et de leur structure de tamis moléculaire, sont des adsorbants très efficaces pour des contaminants organiques de nature cationique ou polaire. Les minéraux et les zéolithes d'argile naturels et modifiés sont des bons candidats pour améliorer la performance du charbon actif (AC), car ils ont de grandes surfaces pour la rétention des polluants [48]. Un adsorbant préparé à partir d'organo-argiles et de charbon actif a été montré pour éliminer une variété de contaminants organiques [49]. La montmorillonite a été appliquée comme adsorbant pour l'élimination des tensioactifs cationiques, tandis que la surface hydrophile de la montmorillonite a été modifiée et utilisée comme adsorbant [50]. Des hydrocalcites calcinées ont été préparées et utilisées pour éliminer les pesticides anioniques organiques de l'eau polluée [50]. Les complexes vésicule-argile dans lesquels des vésicules chargées positivement composées de bromure de didodécyltriméthylammonium (DDAB) sont adsorbés sur la montmorillonite et éliminent efficacement les polluants anioniques (sulfentrazone, imazaquine) et neutres (alachlore, atrazine) de l'eau. Ces complexes (0.5 % p/p) ont éliminé 92-100 % de sulfentrazone, imazaquine etalachlore et 60 % d'atrazine à partir d'une solution contenant 10 mg/L. Un effet synergique sur l'adsorption de l'atrazine a été observé lorsque tous les polluants étaient présents simultanément (30 mg/L chacun), son pourcentage d'élimination étant de 85.5 %. Ils ont testé des filtres à colonne 18 cm remplis d'un mélange de sable de quartz et de vésicule-argile (100: 1, en poids). Pour le passage de 1 L (25 volumes de pores) d'une solution comprenant tous les polluants à 10 mg/L chacun, l'élimination était complète pour la sulfentrazone et l'imazaquine, 94 % pour l'alachlore et 53.1 % pour l'atrazine, utilisant du charbon actif. Un avantage similaire du filtre vésicule-argile a été observé pour les capacités d'élimination. Le tableau I.2

montre les efficacités d'élimination des polluants organiques de l'eau par l'adsorbant du complexe DDAB-Argile [51]. Les données entre parenthèses correspondent à la procédure

lorsque le complexe séché est ajouté à la solution, alors que l'autre cas correspond à l'élimination après incubation avec DDAB suivie d'une addition d'argile. Les données entre parenthèses sont l'élimination prédite par l'équation de Langmuir (coefficients de liaison).

Zhao et al [52], ont préparé des matériaux de silice mésoporeuse et l'ont utilisé pour l'adsorption des polluants organiques dans l'eau. Les matériaux de silice mésoporeuse sont réalisés en utilisant des agrégats micellaires auto-assemblés de deux tensioactifs : le bromure de cétypyridinium (CPB) et le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB). Les propriétés de rétention ont été étudiées de ces deux types de silices mésoporeuses vers les polluants environnementaux (acide mono-, di-, tri-chloroacétique, toluène, naphtalène et méthyl orange). L'effet de la composition (présence et absence de tensioactifs, différents types d'agents tensioactifs) sur la performance de sorption a été envisagé. Ils ont constaté que les matériaux présentent d'excellentes performances de rétention vis-à-vis des acides chloroacétiques, du toluène, du naphtalène et du méthyl orange. Les matériaux sans tensioactifs ne présentent pas, le cas échéant, d'affinité pour les analytes ioniques et non ioniques. L'applicabilité de monolithes d'aluminosilice mésoporeux avec des structures tridimensionnelles et des teneurs en aluminium de  $19 \leq \text{Si} / \text{Al} \leq 1$  a été étudiée comme adsorbant efficace de molécules organiques à partir d'une solution aqueuse. Les monolithes d'aluminosilicate ont été fabriqués avec succès en utilisant une synthèse simple, reproductible et directe. L'acidité des monolithes a augmenté de façon significative avec des quantités croissantes d'espèces d'aluminium dans les parois de charpente de pores de silice. L'adsorption discontinue des polluants organiques sur des monolithes d'aluminosilicate (10 g/L) a été effectuée dans une solution aqueuse à diverses températures. Ces adsorbants présentent une élimination efficace des polluants organiques (par exemple l'aniline, la pchloroaniline, l'o-aminophénol et la p-nitroaniline) jusqu'à 90 % en une courte période (de l'ordre des minutes). En termes d'adsorption de proximité, les sites acides fonctionnels et les monolithes condensés et rigides avec des échafaudages périodiques accordables des mésocages cubiques sont utiles pour fournir des dosages d'enlèvement faciles à utiliser pour des composés organiques et des adsorbants réutilisables sans aucun dommage mésostructural, même sous traitement chimique pour un nombre de cycles répétés [53].

Des argiles modifiées ont été utilisées comme adsorbants pour éliminer les polluants organiques des eaux usées. Deux argiles à piliers sont synthétisées par intercalation de solutions d'aluminium et de zirconium et évaluées comme adsorbants pour l'élimination d'Orange II et de bleu de méthylène à partir de solutions aqueuses. Le temps de contact pour atteindre l'équilibre pour une adsorption maximale s'est avéré être de 300 min. On a trouvé que les deux argiles avaient la même capacité d'adsorption lorsque Orange II était utilisé comme adsorbant, alors que

la capacité d'adsorption de Zr-PILC était supérieure (27 mg/g) à celle de Al-PILC (21 mg/g) pour le bleu de méthylène. La cinétique d'adsorption des colorants a été étudiée en termes de cinétique de pseudo-premier et de deuxième ordre, et les modèles d'isotherme de Freundlich, Langmuir et Sips ont également été appliqués aux données d'adsorption d'équilibre. Ils ont constaté que l'addition de NaCl augmente les capacités d'adsorption des deux argiles à piliers pour les argiles inter-couches pilaires Orange II (PILCs). Elles sont des matériaux poreux qui peuvent être obtenus par l'intercalation de sols, créant ainsi des matériaux à haute valeur ajoutée à partir de solides naturels. De plus, un adsorbant d'argile à piliers a été utilisé pour l'élimination du benzo (a) pyrène et des chlorophénols, des phénols chlorés à partir d'une solution aqueuse par des argiles à piliers modifiés par des surfactants et de l'herbicide diuron sur des argiles à piliers [54].

**Tableau I.2 :** Élimination des polluants organiques de l'eau par l'adsorbant complexe DDAB-Argile [51]

<i>% d'élimination</i>	<i>Herbicide initial conc. (mg/L)</i>	<i>Bromure de didodécyltriméthylammonium (DDAB) Conc. (mM)</i>	<i>Polluants</i>
37.3 ± 0.3 57.4 ± 0.7 56.6±1.0 59.8±0.1 [59.0]	8 8	3 5	Atrazine
94.9 ± 0.8 85.6 ± 1.0 95.5±0.1 87.2 ± 0.2 [92.7]	10 10	3 6	Alachlor
73.6 ± 0.4 92.0 ± 0.3 75.52 ± 0.3 92.3 ± 1.0 [95.8]	10 10	3 6	Imazaquin
98.0 ± 1.0 99.7 ± 0.1 99.7±0.1 99.7±0.1 [99.9]	10 10	3 6	Sulfentrazone

Beaucoup de recherches ont accordé une attention considérable visant à établir à l'efficacité d'élimination des polluants organiques par la technique d'adsorption. Pour diminuer les coûts de traitement, il est nécessaire de trouver du carbone activé alternatif (AC) peu coûteux, à partir de déchets d'activités industrielles, domestiques et agricoles. En outre, les argiles et les minéraux argileux naturels, en raison de leur surface spécifique élevée et de leur structure de tamis moléculaire, sont des adsorbants très efficaces pour les contaminants organiques. Le chapitre se concentre, examine et évalue la littérature consacrée au phénomène d'adsorption, aux différents types d'adsorbants naturels et synthétiques, à l'adsorption de colorants, de phénols, de pesticides et autres polluants organiques. Finalement, il s'est terminé par des recherches récentes sur l'adsorption de polluants organiques sur les charbons activés, les argiles et les minéraux argileux.

## **I.7 Processus d'oxydation avancée (AOP) dans le traitement des eaux usées**

De nombreux produits chimiques sont rejetés dans le milieu aquatique. Certains d'entre eux sont non seulement toxiques mais également partiellement biodégradables. Par conséquent, ils ne sont pas facilement éliminés dans les stations d'épuration biologiques. C'est pourquoi il est nécessaire de développer des méthodes efficaces pour la dégradation des polluants organiques, que ce soit pour des composés moins nocifs ou pour leur minéralisation complète. Les procédés d'oxydation avancée (AOP), qui impliquent la génération in situ d'oxydants chimiques très puissants tels que le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ), sont récemment apparus comme une classe importante de technologies pour accélérer l'oxydation et la destruction d'une large gamme de contaminants organiques dans l'eau et l'air pollués [55].

Lorsque l'AOP est appliqué sur un bon endroit, il donne une bonne occasion de réduire la concentration de contaminants de plusieurs centaines de *ppm* à moins de 5 *ppb*. C'est pourquoi ils sont appelés «les processus de traitement du 21ème siècle». L'objectif principal de la présente étude était d'élargir les connaissances existantes dans l'application de l'AOP pour la décontamination de l'eau.

Tous les procédés d'oxydation avancés (AOP) sont caractérisés par une caractéristique chimique commune : la capacité d'exploiter la haute réactivité des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  dans les processus d'oxydation de la conduite qui sont appropriés pour réaliser l'abattement complet et par la minéralisation de polluants encore moins réactifs. Les différents AOP sont considérés et présentés de manière critique selon leurs caractéristiques spécifiques, en se référant, dans la mesure du possible, à leurs applications réelles pour la réduction de la pollution de l'eau. L'appareil expérimental et les procédures de travail qui peuvent être adoptées pour effectuer des

traitements des eaux usées par AOP sont examinés. Quelques remarques sur l'économie du traitement sont fournies sur la base des principaux paramètres affectant les coûts AOP.

### I.7.1 POA basés sur les radicaux l'hydroxyle

Le radical hydroxyle est l'agent oxydant le plus réactif dans le traitement de l'eau avec un potentiel d'oxydation entre 2.8 V (pH= 0) et 1.95 V (pH=14) ECS (électrode de calomel saturée l'électrode de référence la plus couramment utilisée) [56]. OH<sup>•</sup> est très non sélectif dans son comportement et réagit rapidement avec de nombreuses espèces avec les constantes de vitesse de l'ordre de  $10^8-10^{10} M^{-1}.s^{-1}$ . Les radicaux hydroxyles attaquent les polluants organiques à travers quatre voies de base : l'addition de radicaux l'extraction d'hydrogène le transfert d'électrons et la combinaison radicale [57]. Leurs réactions avec des composés organiques produisent des radicaux carbonés (R<sup>•</sup> ou R<sup>•</sup>-OH). Avec O<sub>2</sub>, ces radicaux carbone-centre peuvent être transformés en radicaux peroxy organiques (ROO<sup>•</sup>). Tous les radicaux réagissent avec la formation d'espèces plus réactives telles que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et super oxyde (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) ce qui conduit à une dégradation chimique et même à une minéralisation de ces composés organiques. Etant donné que les radicaux hydroxyles ont une durée de vie très courte et ils ne sont produits in situ que par des procédés différents comprenant une combinaison d'agents oxydants (tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>) une irradiation (par exemple des ultraviolets ou des ultrasons) et des catalyseurs (tel que Fe<sup>2+</sup>) [58]. Les mécanismes de génération de radicaux hydroxyles des principaux POA pour le traitement des eaux usées sont brièvement résumés ci-dessous.

### I.7.2 POA basée sur l'ozone

L'ozone (O<sub>3</sub>) est un oxydant puissant lui-même avec un potentiel d'oxydation de 2.7 V SCE. Cependant, l'oxydation directe de O<sub>3</sub> est une réaction sélective, avec des constantes de vitesse de réaction typiques de  $1.0 \times 10^0-10^3 M^{-1}.s^{-1}$ , dans lesquelles O<sub>3</sub> réagit préférentiellement avec la forme ionisée et dissociée de composés organiques, plutôt que la forme neutre. Sous certaines conditions OH<sup>•</sup> est produit à partir de O<sub>3</sub> pour déclencher l'oxydation indiscriminée (mécanismes indirects). Différents mécanismes détaillés ont été proposés pour expliquer la génération OH<sup>•</sup> complexe et la réaction globale impliquant la production OH<sup>•</sup> est exprimée comme ci-dessous [59].



En présence d'autres oxydants ou irradiation, le rendement en OH<sup>•</sup> peut être sensiblement amélioré. Par exemple, dans le système dit peroxone (O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la décomposition en O<sub>3</sub> et la

production  $\text{OH}^\bullet$  sont renforcées par l'hydroperoxyde ( $\text{HO}_2^-$ ) produit par la décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .



Dans l'irradiation  $\text{O}_3$ /ultraviolette (UV), le  $\text{H}_2\text{O}_2$  est généré en tant qu'oxydant supplémentaire principalement par la photolyse  $\text{O}_3$  (Eq I.4).



En conséquence,  $\text{OH}^\bullet$  peut être généré, au minimum, par trois voies : (1) ozonation (Eq. I.1),  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$  (Equations I.2 et I.3) et (3) la photolyse du  $\text{H}_2\text{O}_2$ , comme montré dans l'Eq.I.5.

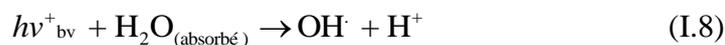


### I.7.3 POA basée sur les UV

Les radicaux hydroxyles peuvent être initiés par des photons en présence de catalyseurs ou d'oxydants. Le catalyseur le plus courant est le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), un semi-conducteur de type RO. Les particules de  $\text{TiO}_2$  sont excitées pour produire des trous positifs dans la bande de valence ( $h\nu^+_{BV}$ ) avec une capacité d'oxydation, et des électrons négatifs sur la bande de conduction ( $e^-_{BC}$ ) avec une capacité réductrice, comme suit :



Avec les réactions de  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{O}_2^-$  à la surface de  $\text{TiO}_2$ , ces trous et électrons peuvent former des radicaux hydroxyle [60].



En présence d'oxydants tels que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou  $\text{O}_3$ , des  $\text{OH}^\bullet$  supplémentaires peuvent être obtenus sous irradiation UV. Par exemple, une molécule de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est clivée par irradiation UV pour générer deux  $\text{OH}^\bullet$ .

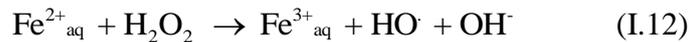


En outre, à une longueur d'onde inférieure à 242 nm, OH<sup>·</sup> peut également être produit éventuellement par photolyse de H<sub>2</sub>O.

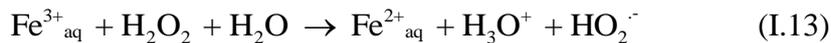


#### I.7.4 POA liés à Fenton

Il y a plus d'un siècle, Fenton [61], a démontré qu'un mélange de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de Fe(II) dans un milieu acide avait des propriétés d'oxydation très puissantes. Bien que le mécanisme précis de cette réaction, maintenant connue sous le nom de réaction de Fenton, soit encore à l'étude [62, 63], il est généralement considéré comme une source chimique importante de radicaux hydroxyles. Le mécanisme classique est une réaction redox simple dans laquelle Fe(II) est oxydé en Fe(III) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est réduit en ion hydroxyde et le radical hydroxyle :



Pour la dégradation des molécules organiques, le pH optimal pour la réaction de Fenton est typiquement dans la plage de pH=3-4 et le rapport massique optimal du catalyseur (comme le fer) au peroxyde d'hydrogène est de 1.5 [64]. Dans la réaction classique de Fenton, effectuée en l'absence de lumière, l'ion ferrique produit dans la réaction (I.2) peut être réduit en ion ferreux par une seconde molécule de peroxyde d'hydrogène :



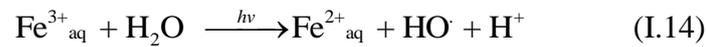
Cependant, cette réduction thermique (réaction I.3) est beaucoup plus lente que l'étape initiale (réaction I.2). Ainsi, bien que chimiquement très efficace pour l'élimination des polluants organiques, la réaction de Fenton ralentit sensiblement après la conversion initiale de Fe(II) en Fe(III) et peut nécessiter l'addition de quantités relativement importantes de Fe(II) pour dégrader le polluant d'intérêt. Une autre limitation importante de la réaction de Fenton est la formation d'intermédiaires récalcitrants qui inhibent la minéralisation complète. Particulièrement remarquable est la formation d'acide oxalique (H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), un produit d'oxydation toxique et persistant de nombreuses réactions de dégradation. Puisque les réactions de Fenton sont typiquement exécutées à un pH initial d'environ 3 et que l'acide oxalique est un acide relativement fort (avec un premier pKa de 1.4), l'accumulation d'acide oxalique provoque une acidification supplémentaire du mélange réactionnel (à environ pH=2), la réaction se déroule. De

plus, le Fe(III) est très efficacement chélaté par l'anion oxalate. Cela empêche la réduction du Fe(III) à Fe(II) et donc la minéralisation complète de la matière organique. Une question encore non résolue dans le mécanisme de la dégradation de Fenton de la matière organique est l'importance relative d'autres espèces oxydantes potentielles en plus du radical hydroxyle. La stoechiométrie des réactions de dégradation de Fenton est complexe et peut comporter, outre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  et le peroxyde d'hydrogène, la participation du radical hydroperoxyde,  $\text{HOO}^{\bullet}$ , fer(IV) ou ferryl,  $\text{FeO}^{2+}$ , oxygène moléculaire dissous, hydroperoxydes organiques et autres intermédiaires formés lors de la dégradation. Malgré ces limites potentielles, la réaction classique de Fenton a été largement utilisée pour le traitement des effluents [63, 65]. Toute réaction ou procédé qui renforce le taux de conversion de Fe(III) en Fe(II) accélérera en principe la vitesse de la réaction de Fenton. Dans la réaction électro-Fenton, ceci est réalisé électrochimiquement. Chimiquement, la réaction de Fenton peut être efficacement catalysée par certains types de molécules organiques, en particulier les benzoquinones ou les dérivés de dihydroxybenzène (DHB). L'influence catalytique des DHB sur la réaction de Fenton a été initialement rapportée par Hamilton et ses collègues [66]. Parce que les DHB tels que le catéchol ou l'hydroquinone et leurs analogues sont des intermédiaires initiaux communs dans la dégradation des molécules aromatiques, leur présence dans le milieu réactionnel peut conduire à un cyclage rédox efficace de  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  dans le milieu réactif catalysé par DHB [67, 68]. En effet, dans plusieurs cas, il a été montré que l'addition de catéchol ou de dérivés de catéchol peut améliorer la vitesse et l'efficacité globale de minéralisation des réactions de Fenton [69, 70]. De plus, le cyclage redox catalysé par DHB de fer peut être important dans la dégradation fongique de la lignine et plusieurs mécanismes possibles ont été suggérés [69]. La troisième méthode d'accélération de la réaction de Fenton est par irradiation avec de la lumière ultraviolette, généralement connue sous le nom de réaction photo-assistée de Fenton ou photo-Fenton.

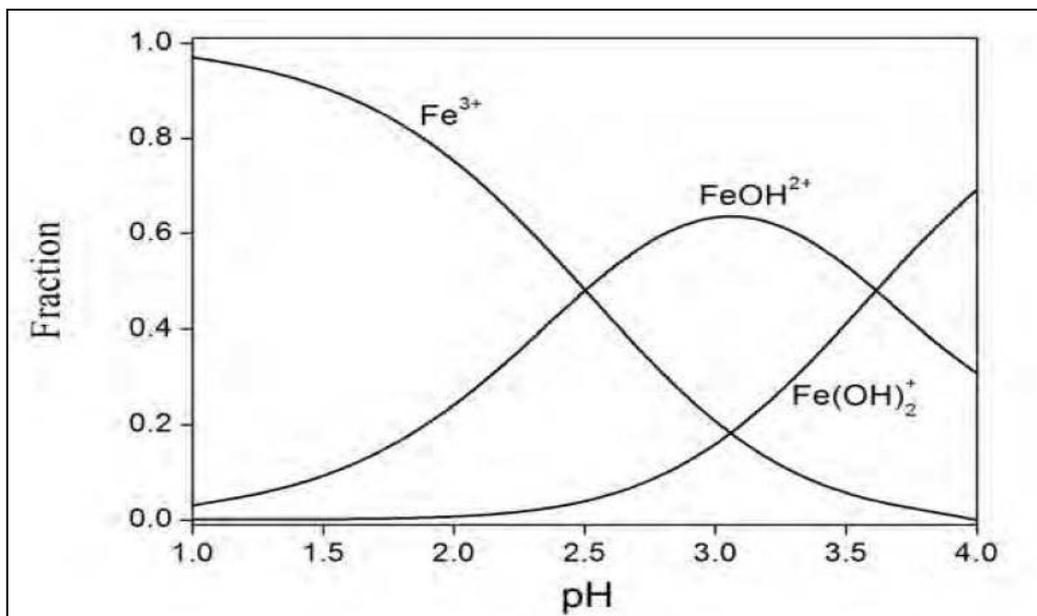
## I.8 La réaction photo-Fenton

### I.8.1 Caractéristiques générales de la réaction photo-Fenton

Il y a environ deux décennies, on a constaté que l'irradiation de systèmes de réaction de Fenton avec une lumière UV-visible a fortement accéléré le taux de dégradation d'une variété de polluants [71, 72]. Ce comportement lors de l'irradiation est dû principalement à la réduction photochimique de Fe(III) en retour à Fe(II), pour laquelle la réaction nette peut s'écrire :

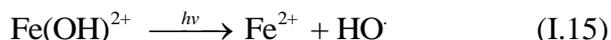


Des études plus approfondies de la dépendance au pH de la réaction photo-Fenton ont montré que la plage de pH optimale est de pH 3. La raison de cette dépendance au pH devient évidente lorsqu'on examine la spéciation du Fe(III) en fonction du pH (Figure I.1) et du spectre d'absorption des espèces Fe(III) pertinentes (figure I.2). A pH < 2, l'espèce dominante est hexaquoiron (III),  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  [ou simplement  $\text{Fe}^{3+}$  pour plus de commodité], qui absorbe faiblement dans l'ultraviolet au-dessus de 300 nm. A Ph > 3, des solutions fraîchement préparées de Fe(III) sont sursaturées en ce qui concerne la formation d'hydroxyde de fer colloïdal,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  et sujettes à la précipitation d'oxydes de fer hydratés en se reposant pendant une période prolongée. A pH= 3, cependant, les espèces Fe(III) prédominantes présentes en solution aqueuse sont  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$  [ou simplement  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ], qui absorbe la majeure partie de la région spectrale ultraviolette [73].

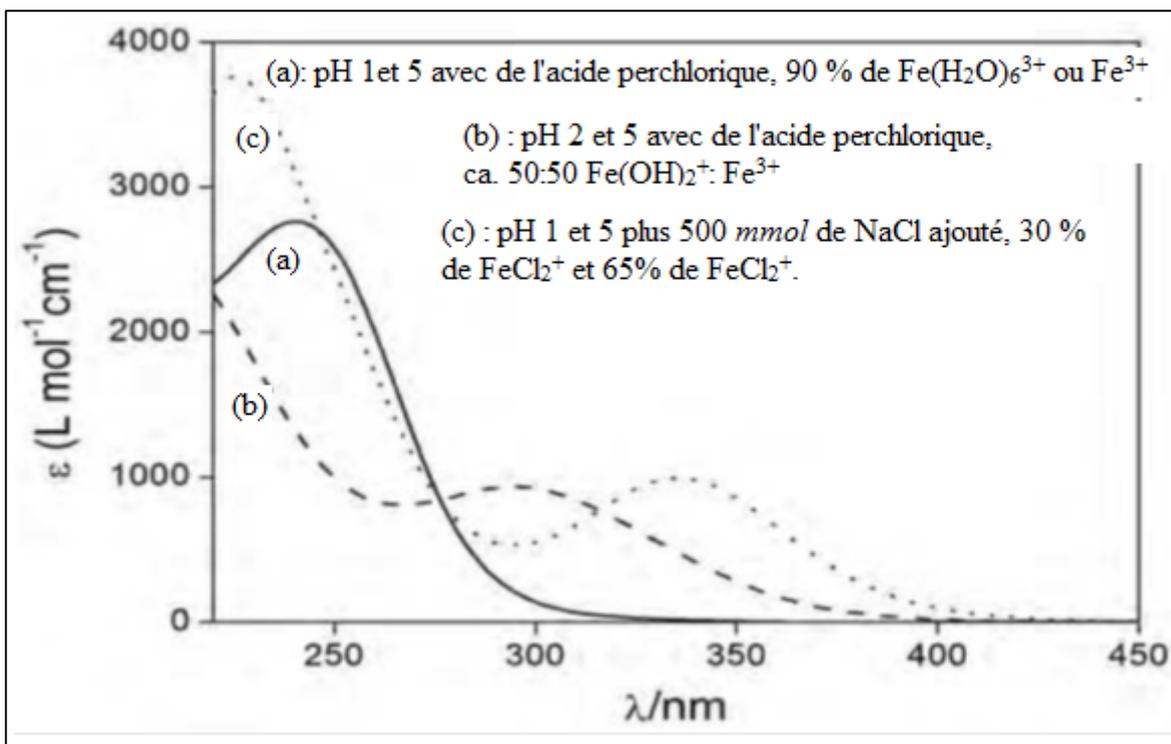


**Figure I.1 :** Spéciation de 0.5 mM de Fe(III) entre pH= 1 et 4 à 25 °C

Des études de la photochimie de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  ont montré [74] que  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  subit une photoréaction relativement efficace pour produire  $\text{Fe}(\text{II})$  et le radical hydroxyle :



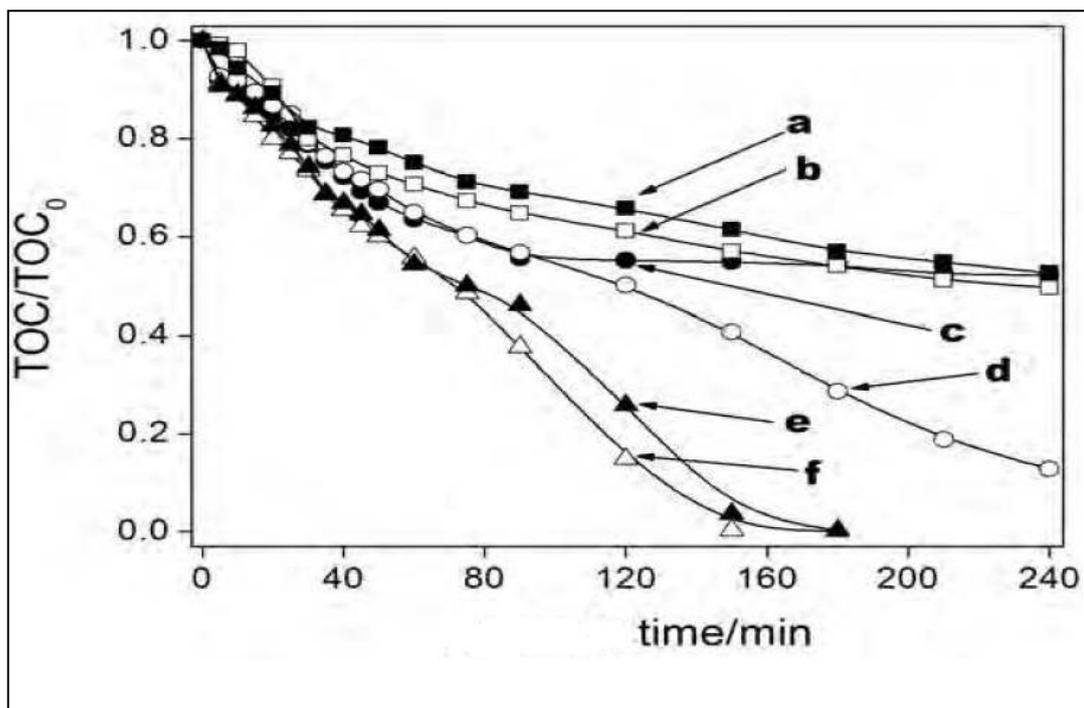
Ainsi, l'irradiation de la réaction de Fenton non seulement régénère le  $\text{Fe}(\text{II})$ , l'espèce catalytique cruciale dans la réaction de Fenton (réaction I.2), mais produit également un radical hydroxyle supplémentaire, l'espèce responsable de la dégradation de la matière organique. En conséquence de ces deux effets, le procédé photo-Fenton est plus rapide que le procédé classique Fenton thermique. De plus, comme le  $\text{Fe}(\text{II})$  est régénéré par la lumière avec la décomposition de l'eau (équations I.4-I.5) plutôt que  $\text{H}_2\text{O}_2$  (réaction I.3), le procédé photo-Fenton consomme moins de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et ne nécessite que des quantités catalytiques de  $\text{Fe}(\text{II})$ . La réaction photo-Fenton présente plusieurs avantages opérationnels et environnementaux. Les classes de composés organiques qui sont sensibles à la photodégradation via la réaction de Fenton sont assez bien connues [64]. Le procédé photo-Fenton ne produit pas de nouveaux polluants et ne nécessite que de petites quantités de sel de fer. A la fin de la réaction, si nécessaire, le  $\text{Fe}(\text{III})$  résiduel peut être précipité sous forme d'hydroxyde de fer en augmentant le pH. Tout peroxyde d'hydrogène résiduel qui n'est pas consommé dans le processus se décomposera spontanément dans l'eau et l'oxygène moléculaire et est donc un réactif "propre". Ces caractéristiques font des AOP homogènes à base de photo-Fenton, le principal candidat pour un traitement économique et respectueux de l'environnement des effluents industriels à petite ou à moyenne échelle [63]. Un exemple précoce d'une application industrielle du procédé photo-Fenton a été la décontamination de lots de 500 L d'un effluent industriel contenant de la 2,4-diméthylaniline dans un réacteur photochimique équipé d'une lampe à mercure à moyenne pression de 10 kW [75].



**Figure I.2 :** Spectres d'absorption de perchlorate de Fe(III) à 0.43 mM sous trois conditions typiques, exprimé comme le coefficient d'extinction apparent,  $\epsilon$ , défini comme l'absorbance observée divisée par la concentration totale en Fe(III)

### I.8.2 Inhibition de la réaction de photo-Fenton par l'ion chlorure

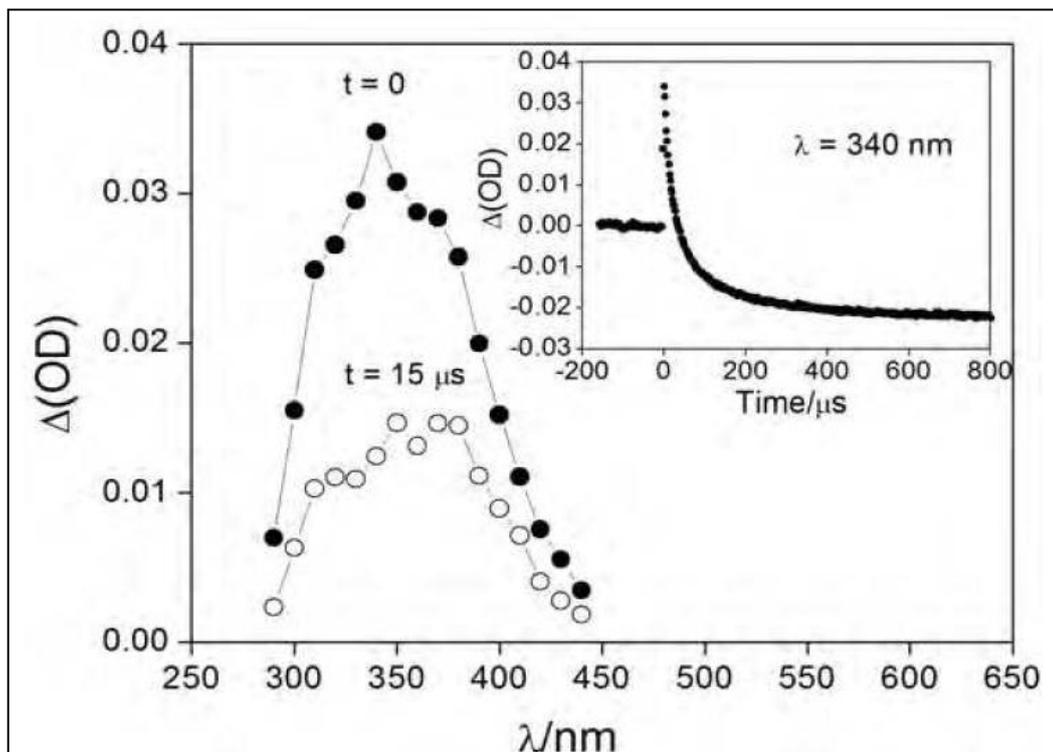
Notre intérêt pour les aspects mécanistiques fondamentaux de la réaction photo-Fenton résulte de la nécessité d'optimiser la dégradation de la matière organique dans les effluents ou les eaux usées contenant des concentrations élevées d'ions chlorure. Avec de tels effluents, comme les eaux usées pétrolières provenant d'environnements marins ou les résidus provenant de la production de pesticides organochlorés, la réaction photo-Fenton est fortement inhibée. Ainsi, bien que la réaction de photo-Fenton aboutisse à une minéralisation essentiellement complète du phénol en l'absence d'ion chlorure (Figure I.3, courbe e), en présence de l'ion chlorure le processus de minéralisation (indiqué par la réduction de la quantité totale de bio Carbone, TOC) s'arrête après seulement une décomposition partielle de la matière organique (Figure I.3, courbe c).



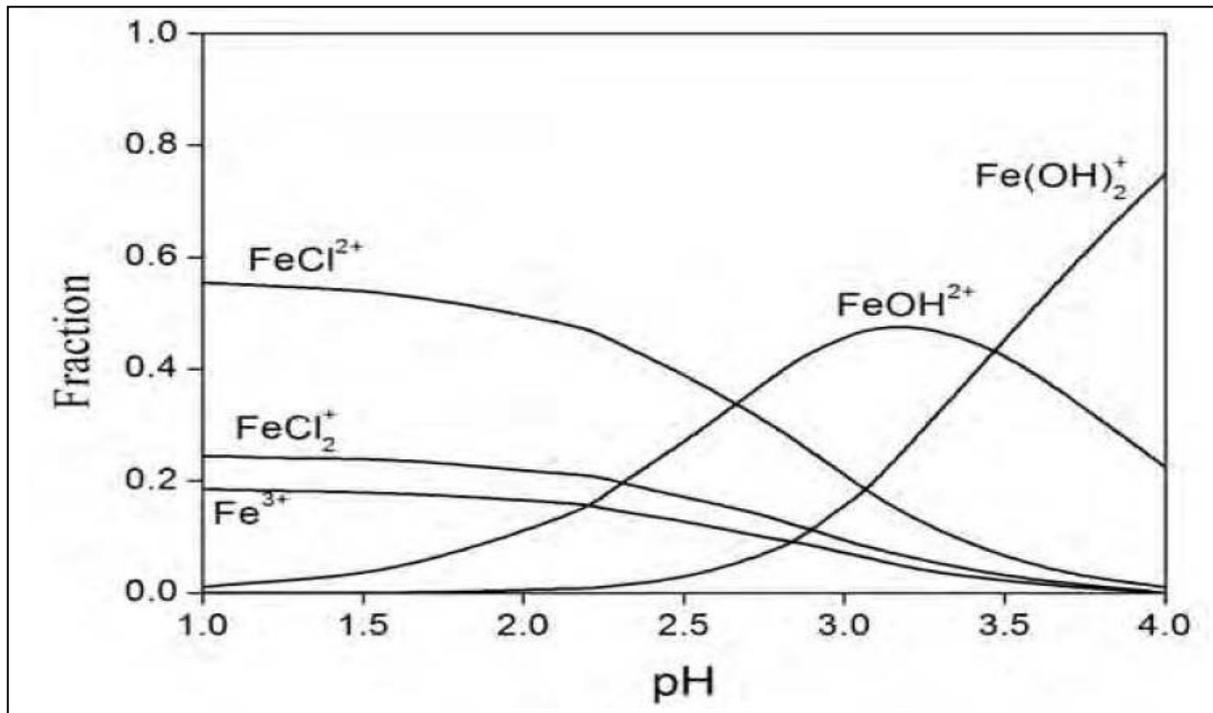
**Figure I.3 :** Dégradation du phénol 12 mM en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 200 mM et 0.5 mM de Fe<sup>2+</sup> Fenton à pH<sub>initial</sub> = 3.0 en présence (courbe a, ■) et absence (courbe b, □) de NaCl 0.5 M. La dégradation de la photo-Fenton (400 W moyenne pression Hg lampe à vapeur - intensités de photons incidents étaient  $1.2 \times 10^{-4}$  Ein/s) à pH<sub>initial</sub> = 3.0 sans contrôle de pH en absence (courbe e, ▲) ou présence (courbe c, ●) de NaCl 0.5 M ; ou avec un pH de 3.0 maintenu tout au long de la réaction en l'absence (courbe f, △) ou présence de NaCl 0.5 M (courbe d, ○) [76]

En présence d'ions chlorure, l'étendue de la minéralisation dans la réaction photo-Fenton (Figure I.3, courbe c) est comparable à celle observée dans la réaction de Fenton thermique analogue réalisée dans l'obscurité en présence ou en l'absence d'ions chlorure (les courbes a et b). Machulek et al [77], ont utilisé la photolyse flash à nanoseconde pour étudier l'influence de l'ion chlorure ajouté sur l'étape photocatalytique qui convertit Fe(III) en Fe(II) (équation I.5), omettant délibérément H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, à partir du mélange réactionnel pour empêcher la réaction thermique de Fenton. Bien que la détection spectroscopique directe du radical hydroxyle se soit révélée insaisissable [78], l'anion radicalaire Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, qui absorbe à 340 nm ( $\epsilon_{340\text{nm}} = 8000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ), peut être facilement détecté lors de l'excitation de solutions aqueuses de fer(III) à pH acide en présence du chlorure de sodium ajouté à 355 nm avec le troisième harmonique d'un laser Nd-YAG. Les spectres d'absorption différentielle (Figure I.4) et les traces cinétiques (insert figure I.4) montrent une formation rapide de l'anion radicalaire Cl<sub>2</sub><sup>•-</sup>, pendant la durée de vie de

l'impulsion laser (5 ns). La diminution nette de l'absorption à des temps plus longs, par rapport à celle antérieure à l'impulsion laser, reflète la conversion de Fe(III) en Fe(II), qui n'absorbe pas dans cette région spectrale.

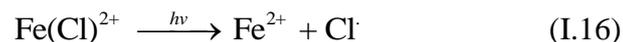


**Figure I.4 :** Photolyse par laser à 355 nm de Fe(III) à 0.50 mM en présence de NaCl 0.5 M à pH 1. Spectres d'absorption transitoire de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  immédiatement (●) et 15  $\mu\text{s}$  (○) après l'impulsion laser. L'insert montre la cinétique de la disparition de  $\text{Cl}_2^{\bullet-}$  surveillée à  $\lambda = 340 \text{ nm}$



**Figure I.5 :** Spécification de Fe(III) 0.5 mM entre pH=1 et 4 à 25 °C et une force ionique de 0.2 en présence de NaCl 0.1 M. Les fractions de mole de chaque espèce ont été calculées avec le programme de public domain Hydra [79], en utilisant les constantes d'équilibre pour la complexation fournies avec le programme (à l'exclusion des espèces de fer insoluble).

On a ensuite obtenu des données de photolyse par le laser pour la production et la désintégration de  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  sur une large gamme du pH et de concentration de Fe(III) et d'ions chlorure et ces données ont servi à développer un modèle mécanique explicite pour les procédés photoinducteurs initiaux impliqués dans la photo-Fenton en présence d'ions chlorure [77]. Comme indiqué sur la figure I.5, en présence d'ions chlorure, l'espèce dominante présente à pH < 2.5 n'est plus  $\text{Fe}^{3+}$ , mais plutôt  $\text{FeCl}^{2+}$  et  $\text{FeCl}_2^{2+}$ . De plus, le  $\text{FeCl}_2^{2+}$  absorbe non seulement plus dans l'ultraviolet que le  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  (Figure I.6), mais il subit également une photolyse (équation I.16) avec un rendement quantique supérieur à celui du  $\text{Fe(OH)}^{2+}$  (équation I.15).



Les atomes de chlore photoproduits réagissent rapidement avec les ions chlorure pour former  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  (équation I.17), les espèces effectivement détectées dans les expériences de photolyse éclair au laser :

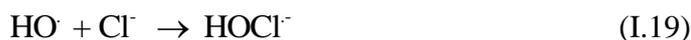


Et dont la composante de désintégration du second ordre est due à la réaction de disproportionation :



Le modèle employé pour ajuster les courbes de décroissance observées expérimentalement pour  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  a pris en compte la formation photochimique initiale du radical hydroxyle de  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  (équation I.5) et des atomes de chlore de  $\text{FeCl}^{2+}$  (équation I.6) [77].

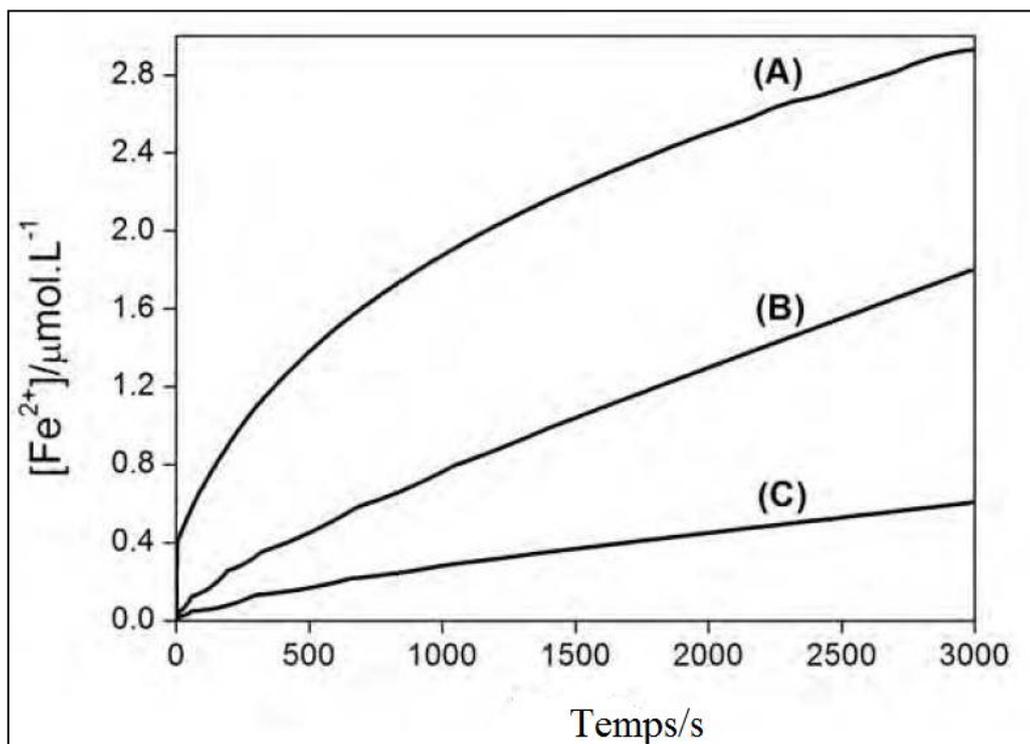
Après avoir établi le schéma mécanique de base pour les étapes photo-induites de la réaction photo-Fenton, on peut alors l'utiliser pour déduire le cours d'une dégradation typique de photo-Fenton en présence d'ions chlorure. Au début de la réaction photo-Fenton, quand le pH est encore de l'ordre de 3.0, la concentration de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  dépasse celle de  $\text{FeCl}^{2+}$  ou  $\text{FeCl}_2^+$ , même en présence de concentrations relativement élevées d'ion chlorure (Figure I.5). Le balayage dépendant du pH de  $\text{HO}^\cdot$  par ion chlorure (équations I.19-I.20) :



Et encore un procédé relativement inefficace, de sorte que la formation photochimique de  $\text{HO}^\cdot$  devrait prédominer. Cependant, au fur et à mesure que le procédé photo-Fenton se déroule, une dégradation partielle de la matière organique fait chuter le pH du milieu à environ  $\text{pH}=2.0$ , où la photolyse de  $\text{FeCl}^{2+}$  domine par rapport à la photolyse de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et où l'ion chlorure convertit efficacement tout  $\text{HO}^\cdot$  formé dans le système en l'anion de radical  $\text{Cl}_2^{\cdot-}$  radicalement moins réactif intrinsèquement [77, 80, 81]. En conséquence, une inhibition pratiquement complète de la dégradation photo-Fenton des substrats organiques [76, 82] typiques se produira à des concentrations d'ions chlorure modérées [ $> 0.03 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$  pour les hydrocarbures aliphatiques  $> 0.2 \text{ M}$  de  $\text{NaCl}$  pour les phénols] lorsque le pH du milieu atteindra un pH de 2.0 ou moins. D'autre part, cette séquence d'événements indique clairement qu'il devrait être possible de contourner l'inhibition par l'ion chlorure en maintenant simplement le pH à ou légèrement au-dessus de  $\text{pH}=3$  tout au long du processus de dégradation (Figure I.5). Ceci est bien illustré par la courbe *d* de la figure I.3, qui montre que le contrôle du pH permet effectivement une minéralisation presque complète du phénol en présence d'ions chlorure [76, 77]. Bien que le contrôle du pH augmente également la vitesse de la réaction photo-Fenton en l'absence d'ions

chlorure en optimisant la concentration de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (Figure I.1), l'effet est beaucoup moins dramatique (comparer les courbes e et f de la figure I.3).

Expérimentalement [83], on constate que la concentration de  $\text{Fe}^{2+}$  atteint finalement une valeur de plateau à de longues périodes, plus rapidement en présence d'ion de chlorure que dans son absence (Figure I.6). La simulation de ce comportement a nécessité l'inclusion d'étapes cinétiques supplémentaires, en particulier pour les réactions secondaires qui conduisent à la réoxydation de  $\text{Fe}^{2+}$ . Ces étapes cinétiques supplémentaires sont énumérées dans le tableau I.3.



**Figure I.6** : L'accumulation d'ions ferreux pendant l'irradiation (350 nm) de 1. mM Fe(III) à :  
(A) pH= 1.0 en présence d'ion chlorure 0.75 mol/L ; (B) à pH= 3 en l'absence d'ion chlorure ; et  
(C) à pH= 3 en présence de 1.8 mmol L<sup>-1</sup> d'ions sulfate

**Tableau I.3 :** Ensemble des réactions de l'état fondamental supplémentaires requises pour ajuster l'accumulation de  $Fe^{2+}$  pendant l'irradiation en régime permanent de  $Fe^{3+}$  en présence et en absence d'ion chlorure [83]

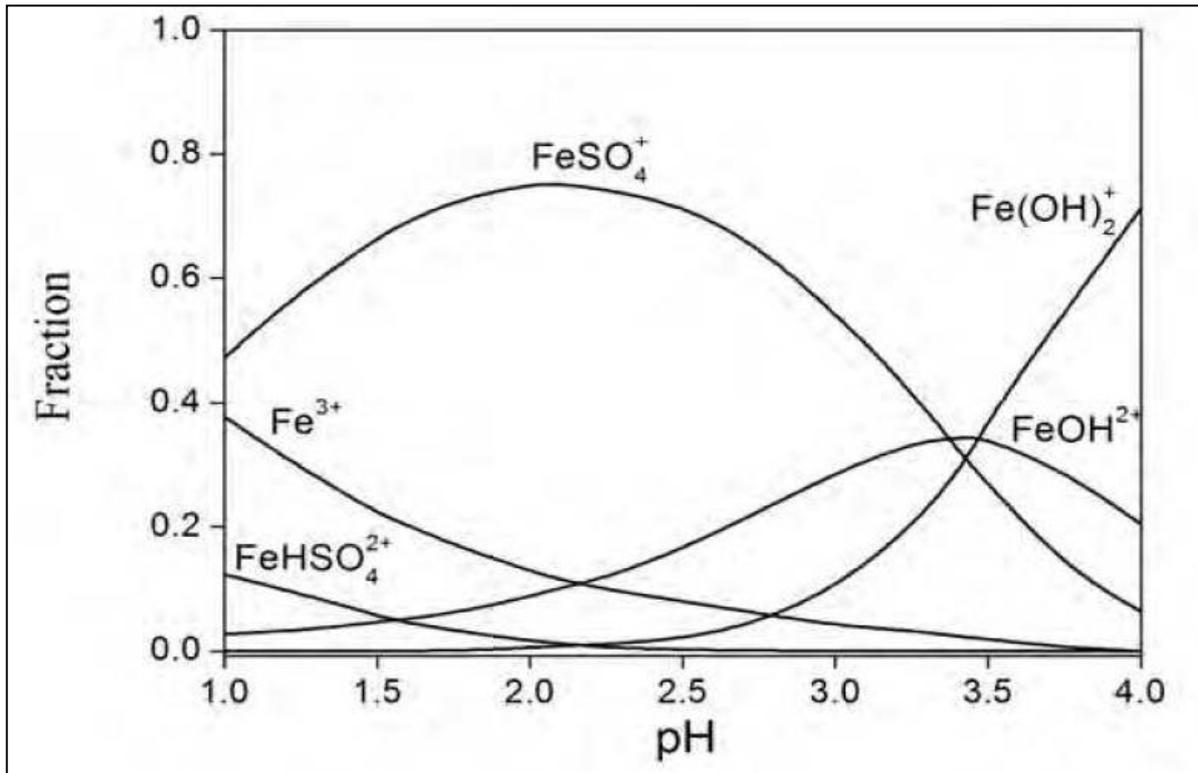
<i>N</i>	<i>Réaction</i>	<i>K (Ms<sup>-1</sup> ou mol<sup>-1</sup> L s<sup>-1</sup>)</i>
<b><i>Equilibres de spéciation (I = 1)</i></b>		
1	$Fe^{3+} + H_2O \rightarrow FeOH^{2+} + H^+$	$k_1 = 1.91 \times 10^7, k_{-1} = 1 \times 10^{10}$
2	$Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow Fe(OH)_2^{2+} + 2H^+$	$k_2 = 3.39 \times 10^3, k_{-2} = 1 \times 10^{10}$
3	$2Fe^{3+} + 2H_2O \rightarrow [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+$	$k_3 = 1.12 \times 10^7, k_{-3} = 1 \times 10^{10}$
<b><i>Réactions des radicaux oxygénés réactifs</i></b>		
4	$HO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O_2$	$k_4 = 6.0 \times 10^9$
5	$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\cdot$	$k_5 = 2.7 \times 10^7$
6	$HO_2\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_6 = 8.3 \times 10^5$
7	$HO_2\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO\cdot + O_2 + H_2O$	$k_7 = 0.5$
<b><i>Réactions des espèces de fer</i></b>		
8	$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$k_8 = 4.3 \times 10^8$
9	$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + OH^-$	$k_9 = 63$
10	$Fe^{3+} + HO_2\cdot \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+$	$k_{10} = 1 \times 10^6$
11	$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\cdot + H^+$	$k_{11} = 0.01$

### I.8.3 Inhibition de la réaction de photo-Fenton par l'ion sulfate

La figure I.6 montre également l'inhibition de la formation de  $\text{Fe}^{2+}$  en présence d'une concentration relativement faible d'ions sulfate ajoutés, sur la base des constantes de vitesse pour la complexation du Fe(III) par le sulfate dans le tableau I.4. L'ion sulfate est souvent présent dans les réactions de photo-Fenton à la suite de l'addition de fer sous forme de sels de sulfate facilement disponibles [84]. Les complexes d'ions sulfate forment avec Fe(III) sur une large plage de pH (Figure I.7) et le rendement quantique de production de  $\text{Fe}^{2+}$  plus un radical d'anion sulfate provenant de la photolyse de  $\text{Fe}(\text{SO}_4)^+$  est seulement d'environ 0.05 [85]. Le phosphate de fer est encore plus photoinert que le complexe de sulfate de fer [85] et devrait être un inhibiteur encore plus puissant de la réaction photo-Fenton.

**Tableau I.4 :** Ensemble des réactions de l'état fondamental supplémentaires requises pour ajuster l'accumulation de  $\text{Fe}^{2+}$  pendant l'irradiation à l'état stationnaire de  $\text{Fe}^{3+}$  en présence d'ion sulfate [83]

<i>N</i>	<b>Réaction</b>	<b><i>K</i> (<math>\text{s}^{-1}</math> ou <math>\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}</math>)</b>
<b>Equilibres de spéciation (I = 1)</b>		
1	$\text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4^+$	$k_1 = 2.09 \times 10^{12}$ , $k_{-1} = 1 \times 10^{10}$ (I=1)
2	$\text{Fe}^{3+} + 2\text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{SO}_4)_2^-$	$k_2 = 1.95 \times 10^{13}$ , $k_{-2} = 1 \times 10^{10}$ (I=1)
3	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{FeSO}_4$	$k_3 = 1.55 \times 10^{11}$ , $k_{-3} = 1 \times 10^{10}$ (I=1)
<b>Réactions des ions sulfate</b>		
4	$\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{HSO}_4^-$	$k_4 = 2.8 \times 10^{11}$ , $k_{-4} = 1 \times 10^{10}$ (I=1)
5	$\text{HSO}_4^- + \text{HO} \cdot \rightarrow \text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}$	$k_5 = 3.5 \times 10^5$
6	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{HO} \cdot$	$k_6 = 6.6 \times 10^2$
7	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{OH}^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{HO} \cdot$	$k_7 = 1.4 \times 10^7$
8	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{HO}_2 \cdot$	$k_8 = 1.2 \times 10^7$
9	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{HO}_2 \cdot \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$k_9 = 3.5 \times 10^9$
10	$\text{SO}_4^{\cdot-} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-}$	$k_{10} = 2.7 \times 10^8$
<b>Réactions des espèces de fer</b>		
11	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^{\cdot-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	$k_{11} = 3.0 \times 10^8$



**Figure I.7 :** Spéciation de 1.0 mM de Fe(III) entre pH =1 et 4 à 25 °C et une force ionique de 0.2 en présence de 1.8 mM de sulfate. Les fractions de mole de chaque espèce ont été calculées avec le programme de public domain Hydra [26], en utilisant les constantes d'équilibre pour la complexation fournies avec le programme (à l'exclusion des espèces de fer insoluble)

#### I.8.4 Catalyse de la réaction de photo-Fenton par complexation de Fe(III)

L'efficacité du procédé photo-Fenton peut encore être améliorée en utilisant des acides carboxyliques organiques en complexe Fe(III) [63]. Un exemple particulièrement important est fourni par l'acide oxalique. Ainsi, contrairement à la réaction thermique de Fenton, dans laquelle l'acide oxalique est un intermédiaire récalcitrant, dans la réaction photo-Fenton, elle peut agir comme un catalyseur. Cependant, les complexes de ferrioxalate peuvent absorber la lumière aussi loin que 570 nm, c'est-à-dire bien dans la région visible du spectre. De plus, lors de l'irradiation, ils se décomposent efficacement (rendements quantiques de l'ordre de l'unité) en Fe(II) et en CO<sub>2</sub>. Le résultat final est que, en présence d'oxalate, la réaction photo-Fenton est intrinsèquement plus efficace, peut-être induite par une gamme plus large de longueurs d'onde de lumière et entraîne la minéralisation de l'ion oxalate. Ainsi, par exemple, dans un système municipal de traitement des eaux, [86] a constaté qu'avec l'irradiation UV, le procédé photo-Fenton était au moins 30 % plus efficace en énergie en présence d'oxalate qu'en absence. De

toute évidence, la sensibilité du procédé photo-Fenton catalysé par le ferrioxalate à la lumière UV et à la lumière visible le rend particulièrement attrayant pour des applications dans lesquelles le soleil est utilisé comme source de rayonnement [87].

## I.9 Les argiles

### I.9.1 Introduction

Le terme **argile** trouve son origine dans le mot grec **argilos** dérivé de **argos** qui signifie blanc, puis sa traduction en latin : **argilla**. Cette nomination par les anciens est semble-t-il due à la couleur du matériau utilisé en céramique. Actuellement, il n'existe pas de définition unique du terme '**argile**'. Le mot '**argile**' englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie. La définition dépend de la discipline concernée. Pour les céramistes “ ***l'argile est un constituant des terres grasses et molles en présence d'eau et qui contiennent des particules fines dont la taille est inférieure à 2  $\mu\text{m}$*** ”.

Historiquement, en géologie et science du sol, le terme **argile** correspond à l'ensemble des minéraux présentant une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  dans une roche. Cette coupure granulométrique invisible à l'œil est héritée des études pétrographiques effectuées par microscopie optique à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle. Les cristaux présentant alors une taille inférieure à 2  $\mu\text{m}$  n'étaient pas reconnaissables et classés sous l'appellation argile. Aujourd'hui, l'appellation argile diffère en fonction des domaines d'étude. Ainsi, en géotechnique, où l'on s'intéresse avant tout au comportement mécanique des sols, on désigne par argile les matériaux de granulométrie inférieure à 4  $\mu\text{m}$  (entre 4 et 50  $\mu\text{m}$ , on parle de limon). En science des argiles et en minéralogie, l'argile ne correspond pas à une coupure granulométrique, mais à l'appellation de certaines espèces minérales spécifiques telles que les Silicates d'Aluminium Hydratés (SAH). Ces espèces minérales appartiennent à la famille des phyllosilicates hydratés.

Les argiles constituent la partie altérée des roches qui affleurent à la surface de l'écorce terrestre. Elles se forment le plus souvent par l'altération des minéraux de roches sous l'action des eaux, soit de surface, soit hydrothermales. Dans les deux cas, il y a un lien étroit entre la présence de l'argile et de l'eau. Les modes de formation des argiles sont souvent complexes et perturbés dans les phénomènes géologiques naturels ; elles sont en conséquence toujours accompagnées d'impuretés. L'argile, en tant que roche, est constituée d'une famille des minéraux argileux comme elle contient des substances diverses sous formes de particules de très petite taille telles que : la silice, l'alumine, les sulfures, l'oxyde et l'hydroxyde de fer, l'oxyde de manganèse, la matière organique,...

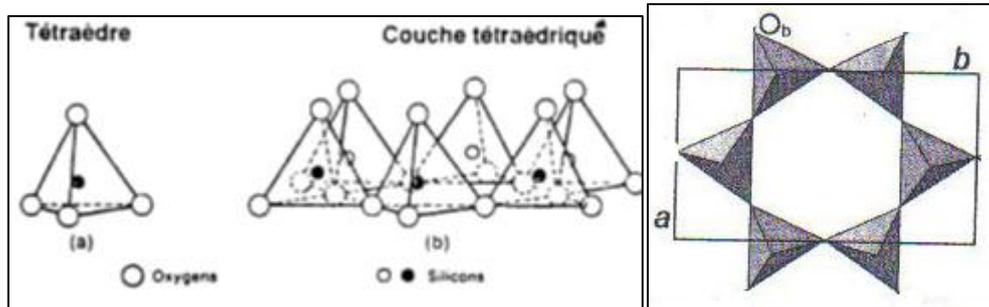
Les argiles sont des aluminosilicates de type feuillet qui sont formés en général de l'altération de silicates à charpente tridimensionnelle, tels que les feldspaths à la surface de la terre [88]. Ces minéraux ont une morphologie lamellaire en raison de la disposition des atomes dans la structure. Elle peut être une matière localement abondante, très diverse, traitée et/ou

raffinée avant emploi, à la fois meuble ou plastique (souvent après addition d'eau) ou à pouvoir desséchant, absorbant ou dégraissant, voire à propriétés collantes ou encore réfractaires pour servir par exemple autrefois selon des usages spécifiques, souvent anciens, au potier et au briquetier, au maçon et au peintre, au teinturier et au drapier, au verrier et à l'ouvrier céramiste. Les argiles sont donc des minéraux industriels très importants ; elles ont été utilisées comme matières premières pour des centaines d'applications industrielles en raison de leurs disponibilités abondantes et leurs coûts réduits. Les argiles sont utilisées dans les applications agricoles, l'ingénierie la construction, l'assainissement de l'environnement, la géologie, les produits pharmaceutiques et cosmétiques, la transformation des aliments et de nombreuses autres applications industrielles [89].

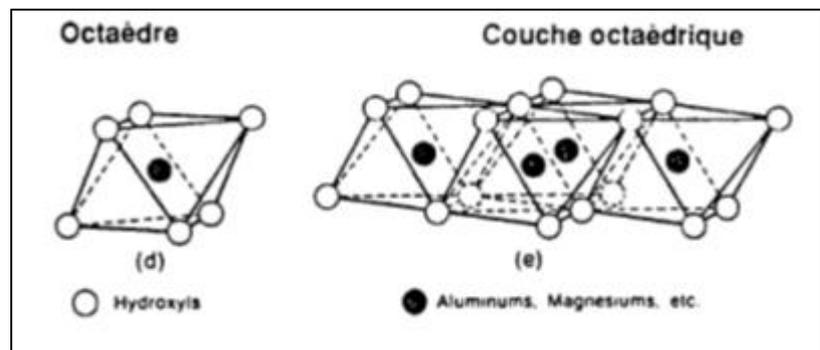
### I.9.2 Structure des minéraux argileux (des argiles)

Les minéraux argileux sont des aluminosilicates présentant une structure en feuillets, d'où leur appellation de phyllosilicates (terme formé d'un morphème "phullon" issu du grec signifiant : qui a l'aspect d'un feuillet (phyllite)). Les phyllosilicates d'argile sont formées d'un empilement de feuillets alternatif qui sont constitués par l'association de deux unités structurales de base. Ces feuillets sont formés par la juxtaposition des couches structurales de tétraèdres siliciques  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  notées (**T**) et d'octaèdres aluminiques notées  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  et/ou magnésiens notés (**O**) reliées en par mis en commun d'oxygènes  $\text{O}^{2-}$  et de groupements de OH. Ces feuillets sont bidimensionnels et constitués de deux types de couches [90-95] :

1. Une couche tétraédrique dont chaque tétraèdre  $\text{SiO}_4$  est composée d'un atome central Si coordonné à quatre atomes d'oxygène ; trois dans le plan appelés basal ( $\text{O}_b$ ) et un au sommet appelé apical ( $\text{O}_a$ ). Les oxygènes apicaux ( $\text{O}_a$ ) de tous les tétraèdres pointent dans le même sens. Chaque groupement  $\text{SiO}_4$  est lié aux tétraèdres voisins en partageant trois angles (les atomes d'oxygène  $\text{O}_b$ ) pour former le long des directions cristallographiques ( $a, b$ ) une figure hexagonale bidimensionnelle infinie. L'association de six tétraèdres engendre une lacune hexagonale. L'épaisseur de la couche tétraédrique est considérée être environ de 3 Å (Figure I.8).
2. Une couche octaédrique dont chaque octaèdre est constitué au centre d'un cation  $\text{Al}^{3+}$  entouré de six ligands (O, OH). Les octaèdres sont connectés entre eux en partageant des côtés pour former dans le plan ( $a, b$ ) une couche de symétrie hexagonale ou pseudo-hexagonale. La couche octaédrique est considérée être moins épaisse que la couche tétraédrique d'épaisseur est considérée être environ de 4 Å (Figure I.9).



**Figure I.8 :** Structure des tétraèdres et de la lacune hexagonale dans les minéraux argileux



**Figure I.9 :** Structure des octaèdres dans les minéraux argileux

Les cations communs susceptibles d'occuper les centres des tétraèdres sont :  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ . Les cations octaédriques sont souvent  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , mais d'autres cations, tels que  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  et  $\text{Ti}^{4+}$  sont aussi identifiés.

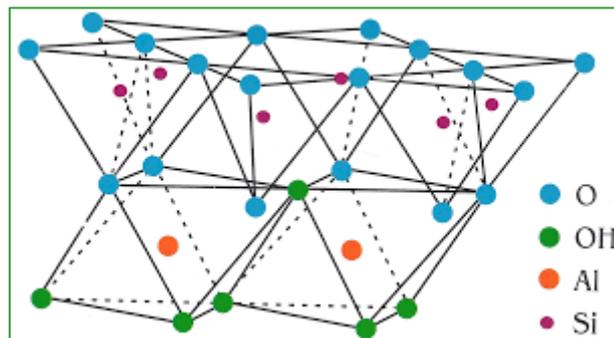
Les sites octaédriques et tétraédriques peuvent être le siège de substitutions cationiques qui induisent des charges négatives ou positives dans les couches. Ces charges peuvent être compensées entre couches octaédriques et couches tétraédriques, le plus fréquemment par des cations logés dans les espaces interfoliaires. L'espace inter-feuillets, appelé aussi espace interfoliaire ou interlamellaire, peut être vide ou occupé par  $\text{H}_2\text{O}$  ou par des cations alcalins ou alcalino-terreux. L'espace interfoliaire créé par ce réseau cristallin peut être comblé par divers cations tels que  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{Ca}^{2+}$  grâce à la présence de charges négatives sur les feuillets.

Donc pour définir la structure des minéraux argileux. On distingue quatre niveaux d'organisation :

- ✓ Les **plans** : sont constitués par les atomes.
- ✓ Les **couches** : association de deux plans d'atomes d'oxygène et/ou d'hydroxyle formant des couches de tétraèdre ou des couches d'octaèdre.
- ✓ Les **feuilletts** : correspondent à des combinaisons de couches.
- ✓ L'**espace interfoliaire** : c'est le vide séparant deux feuilletts de même structure, il peut être occupé par des cations (éventuellement hydratés).
- ✓ Le **crystal** : résulte de l'empilement de plusieurs feuilletts.

Les différentes espèces argileuses se distinguent par le nombre d'association de ces couches, et par la nature et le nombre de cations remplissant les cavités hexagonales. On distingue trois types d'association de feuilletts [96, 97] :

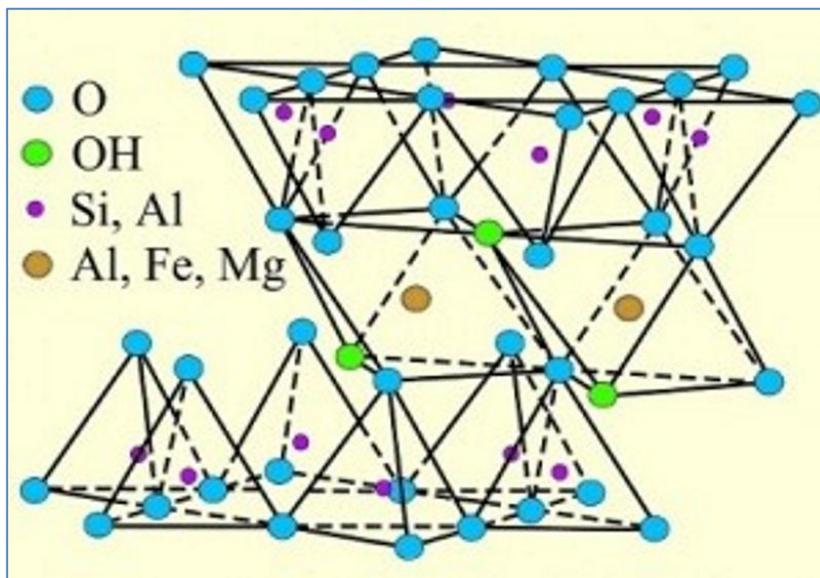
- **Feuillet de type 1:1 ou TO** : ce feuillet est formé par la juxtaposition d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique d'épaisseur 7 Å, c'est la famille de la kaolinite (Figure I.10).



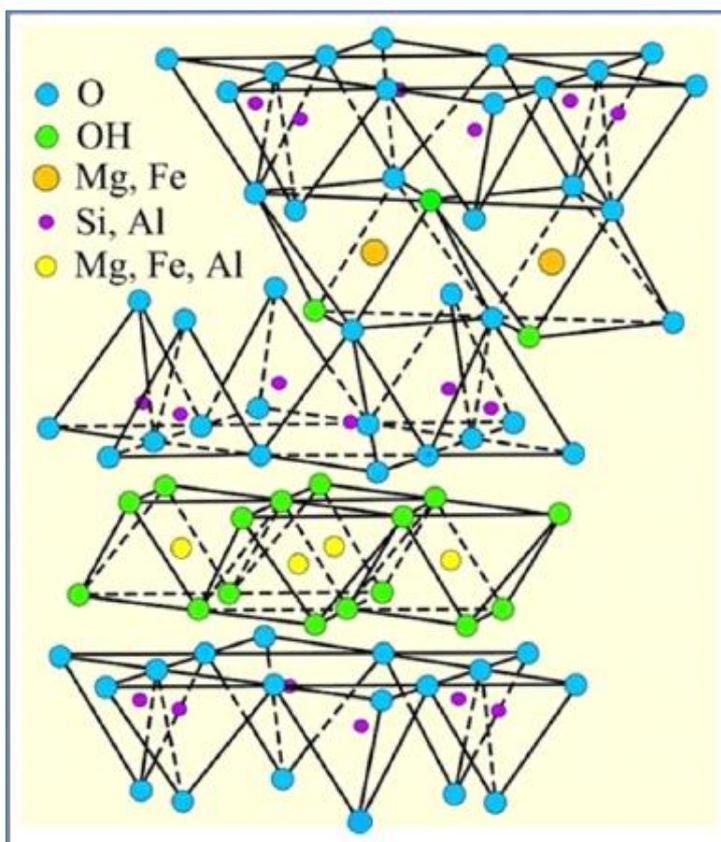
**Figure I.10** : Feuillet de type 1:1 (TO)

- **Feuillet de type 2:1 ou TOT** : ce type résulte de la combinaison d'une couche octaédrique placée entre deux couches tétraédriques d'épaisseur 10 Å, c'est la famille des micas (Figure I.11).
- **Feuillet de type 2:1:1 ou TOTO** : ce type est issu de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. L'épaisseur est de 14 Å, c'est la famille des chlorites (Figure I.12).

C'est au départ de ces trois types cristallographiques (mica, kaolinite, chlorite) que se sont construites toutes les variétés de minéraux argileux.



*Figure I.11 : Feuillet de type 2:1 (TOT)*



*Figure I.12 : Feuillet de type 2:1:1 (TOTO).*

Un minéral argileux est caractérisé par la position de sa réflexion basale  $d(001)$ . La réflexion de base correspond à la distance entre le sommet de deux feuillets successifs, c'est à dire à la somme des épaisseurs de feuillet et de l'interfoliaire. Selon la nature, et donc l'épaisseur de l'interfoliaire, on distingue les principales espèces de minéraux argileux suivant leur équidistance basale (Tableaux I.5).

**Tableaux I.5 : Principales espèces de minéraux argileux.**

Type de feuillet	Espace interfoliaire	Minéral argileux	$d(001)$ (Å)
1:1	Sans interfoliaire	Kaolinite	7.1
	Avec interfoliaire (H <sub>2</sub> O)	Halloysite	10.1
2:1	Sans interfoliaire, talc	Pyrophyllite	9.2-9.3
	Avec interfoliaire (cations)	Illite, Micas	10
	Avec interfoliaire (cations +eau)	Vermiculite, Smectite	14-15
2:1:1	Avec interfoliaire (couche d'oxyde)	Chlorite	14

### I.9.3 Classification des minéraux argileux

#### I.9.3.1 Classification de Ralph E. Grim

La classification des minéraux argileux a d'abord été proposée par Ralph E. Grim [98] , et cette classification devient la base pour décrire la nomenclature et les différences entre les différents minéraux argileux. La classification Grim des minéraux argileux est la suivante :

#### 1. Groupe Amorphe Allophane

#### 2. Cristalline

- (a) Type à deux couches (structures en tôle composées d'unités d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'alumine).
  - Équidimensionnel: Groupe de la kaolinite : kaolinite, dickite et nacrite.
  - Allongé : halloysite
- (b) Type à trois couches (structures en tôle composées de deux couches de tétraèdres de silice et d'une couche centrale dioctaédrique ou trioctaédrique).
  - Allongé en treillis:
    - Equidimensional : groupe de la smectite (montmorillonite de sodium, montmorillonite de calcium, beidellite et vermiculite).

–Smectite allongée : nontronite, saponit et hectorite.

- Treillis non expansible : groupe de l'illite.
- (c) Type de couches mixtes régulières (empilement ordonné de couches alternatives de différents types) : groupe de chlorite.
- (d) Types de structure de chaîne (chaîne de type hornblende de tétraèdres de silice liés ensemble par des groupes octaédriques d'oxygènes et d'hydroxyles contenant des atomes d'Al et de Mg.
- (e) Sepiolite : Palygorskite (attapulgite).

### ***1.9.3.1.1 Groupe amorphe allophane***

L'allophane est un terme générique pour l'aluminosilicate hydraté amorphe avec un rapport Si:Al de  $\approx 1-2$ . L'allophane est un dérivé de l'altération des cendres volcaniques. Le groupe allophane est un minéral aluminosilicate hydraté naturel qui n'est pas totalement amorphe mais qui est partiellement ordonné. La formule empirique de l'allophane est  $(Al_2O_3)(SiO_2)_{1,3} \cdot 2,5 (H_2O)$ . La principale caractéristique de la structure allophane est la dominance des liaisons Si-O-Al dans lesquelles la plupart des atomes d'aluminium sont disposés en coordonnées tétraédriques et hexaédriques. Le rapport Al:Si d'allophane est normalement compris entre 2 et 3 particules d'allophane apparaissent comme des anneaux et trois dimensions peuvent être des sphérules creuses ou des polyèdres ayant un diamètre de 35-50 Å et une épaisseur de paroi de 10 Å ou moins [99]. Dans la structure allophane, l'aluminium entre dans la coordination octaédrique et le Si est présent en coordination tétraédrique.

### ***1.9.3.1.2 Groupe kaolinite***

Le groupe kaolinite comprend la kaolinite, la dickite, la nacrite et l'hallowite ; formé par la décomposition de l'orthoclase feldspath (par exemple dans le granite). La dickite et la nacrite sont plutôt rares et sont généralement mélangés à la kaolinite dans des dépôts d'origine hydrothermale [89]. La structure du groupe kaolinite composé d'unités d'une couche de tétraèdres de silice et d'une couche d'octaèdres d'alumine. La kaolinite, la dickite et la nacrite possèdent des compositions chimiques similaires, et ce groupe de kaolinite a la formule moléculaire  $Al_2Si_2O_5(OH)_4$ . La composition chimique de la majorité du groupe de la kaolinite est  $SiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $H_2O$  et des quantités mineures de Mg, K, Fe, Ti, etc. La différence entre les minéraux de groupe kaolinite est la manière dont les couches unitaires sont empilées les unes au-dessus des autres en outre de l'épaisseur de la couche unitaire qui est aux alentours de 7.13 Å [89].

La dickite a un système cristallin monoclinique dont la maille est constituée de deux couches, dont une couche de tétraèdres partageant les coins, remplie par un plan d'oxygènes et d'hydroxyles ainsi qu'une couche d'octaèdres de partage des bords avec chaque troisième site laissé vide. La dickite possède un clivage parfait dans la direction [001]. Alors que la nacrite a également un système de cristaux monoclinique avec irrégulier pseudo-hexagonal et agrégats plaque. La nacrite a également un clivage parfait dans la direction [001]. Tandis que l'halloysite existe sous deux formes: une forme hydratée et une forme déshydratée.

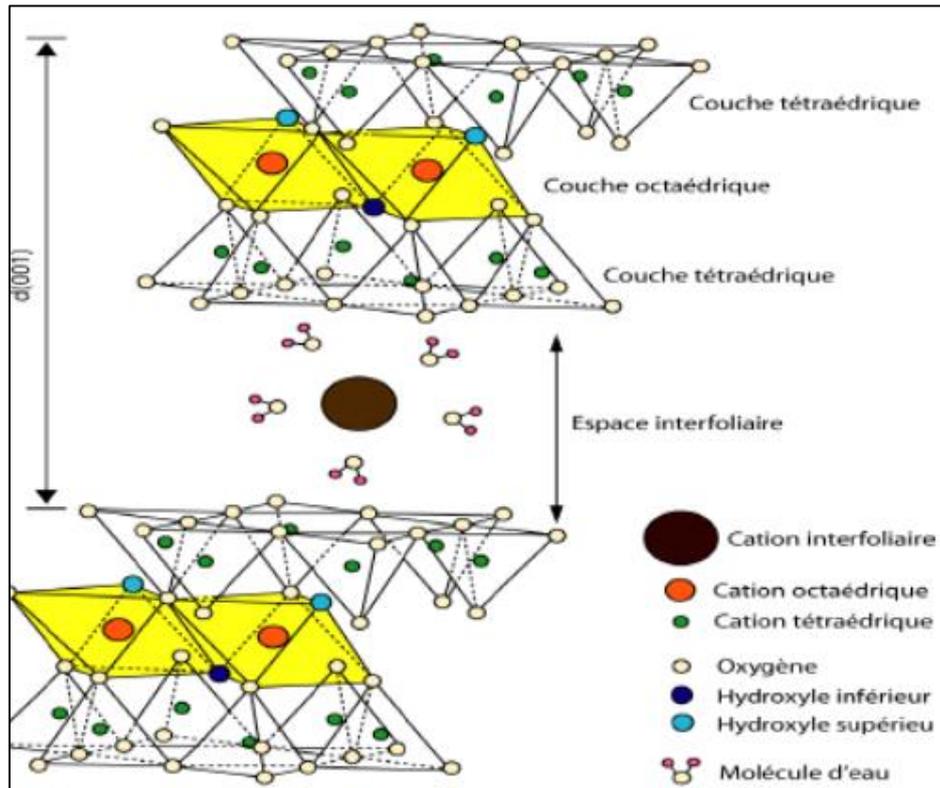
La forme hydratée de l'halloysite a l'espacement basal  $10 \text{ \AA}$ , tandis que sous la forme déshydratée, il a l'espacement basal de  $7.2 \text{ \AA}$ . Naturellement, le cristal d'halloysite est sous forme de petit cylindre avec un diamètre moyen de  $300 \text{ \AA}$  et des longueurs comprises entre  $0.5$  et  $10 \mu\text{m}$  [100].

Le kaolin est l'une des argiles les plus importantes du groupe de la kaolinite pour l'application industrielle. Ce minéral d'argile est également le constituant principal en argile de porcelaine. Le principal constituant du kaolin est la kaolinite minérale. L'application industrielle primaire du kaolin est dans la fabrication du papier comme revêtement et charge de papier. En tant que charge, le kaolin est mélangé avec les fibres de cellulose dans la pâte de bois et comme revêtement ; le kaolin est mélangé avec de l'eau, divers additifs et appliqué sur la surface du papier [89]. Le kaolin est également largement utilisé comme charge dans l'industrie des plastiques en raison de sa nature chimique inerte et de sa taille, forme et structure uniques. En raison de la couleur blanche, de la granulométrie fine et de la structure en forme de plaque, le kaolin convient comme pigment pour la peinture, la matière première céramique, la charge fonctionnelle, le diluant, le cosmétique, l'additif alimentaire, les adhésifs, le ciment Portland, etc. Il a également une importance comme matière première dans les applications réfractaires, les catalyseurs, le béton, la fibre de verre, et peut être utilisé comme adsorbant pour l'élimination des composés organiques.

### ***1.9.3.1.3 Groupe smectite***

La structure et la composition de la smectite sont différentes de la kaolinite, donc ces deux argiles possèdent des propriétés physico-chimiques différentes. Les smectites sont l'une des classes les plus abondantes et les plus importantes du groupe argilo-minéral phyllosilicate. La smectite équidimensionnelle comprend la montmorillonite de sodium, la montmorillonite de calcium, la beidellite (montmorillonite d'aluminium) et la vermiculite, tandis que la smectite allongée comprend la nontronite (montmorillonite de fer), la saponite (montmorillonite de magnésium) et l'hectorite (montmorillonite de lithium). L'élément structural de base de l'argile

smectite est une couche constituée de deux couches tétraédriques pointant vers l'intérieur avec une couche octaédrique d'alumine centrale (Figure I.13). Les couches sont continuées dans les directions  $a$  et  $b$ , mais les liaisons entre les couches sont faibles et ont un excellent clivage, permettant à l'eau et à d'autres molécules d'entrer entre les couches provoquant une expansion dans la direction  $c$  [101]. La couche octaédrique de la smectite dans laquelle les trois positions octaédriques sont remplies, est appelée trioctaédrique et quand seulement les deux tiers des positions possibles sont remplies est appelé dioctaédrique [89].



**Figure I.13 :** Structure de la smectite

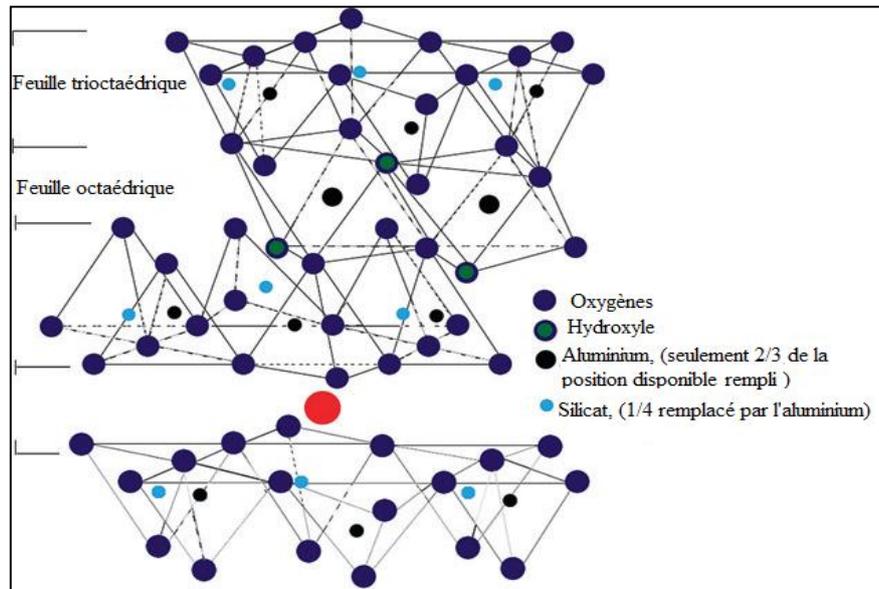
La formule moléculaire générale du groupe smectite est  $(Ca,Na,H)(Al,Mg,Fe,Zn)_2(Si,Al)_4O_{10}(OH)_{2-x}H_2O$ . Une caractéristique dans l'argile smectite est une substitution considérable dans la couche octaédrique et une partie de la couche tétraédrique. Dans la couche octaédrique, il ya remplacement du magnésium et du fer pour l'aluminium, tandis que la substitution de l'aluminium pour le silicium se produit dans la couche tétraédrique. Si les positions octaédriques sont principalement remplies d'aluminium, le minéral smectite est la beidellite, si il est rempli de magnésium, le minéral est appelé saponite, si il est rempli par le fer, le minéral est appelé la nontronite et si elle est remplie de lithium le minéral est appelé comme hectorite [89].

La montmorillonite de calcium et la montmorillonite de sodium sont les minéraux argileux les plus importants dans le groupe smectite. La principale différence de structure entre la montmorillonite de calcium et de sodium, est à la couche d'eau ; la montmorillonite de calcium possède deux couches d'eau dans la position d'interfoliaire tandis que pour la montmorillonite de sodium ont seulement une couche d'eau [89]. Avec une seule couche d'eau en position interfoliaire, la montmorillonite de sodium a des propriétés significativement différentes avec la bentonite de calcium. La montmorillonite sodique a une capacité de gonflement et une viscosité beaucoup plus élevées que la montmorillonite calcique.

Il existe plusieurs applications pour les minéraux de smectite parmi elles les suivantes: adsorbants, adhésifs, liaisons alimentaires pour animaux, terres de blanchiment, barrières argileuses, catalyseurs, ciment, céramique, cosmétiques, désodorisant, fluides de forage, dessiccants, détergents, stabilisant d'émulsion, additifs alimentaires, liaisons de fonderie, herbicide, adsorbants industriels, support d'insecticide, médicaments, nano-argiles, organo-argiles, peinture, papier, pesticides porteurs, produits pharmaceutiques, argiles à piliers, plastifiants, mastics, croissance des graines, stabilisation des sols, etc.

#### ***1.9.3.1.4 Groupe illite***

L'illite est un constituant important des sols argileux. Le groupe illite comprend les micas hydriques, la phengite, la brammalite, la celadonite et la glauconite ; formé par la décomposition de quelques micas et de feldspaths. Dans le terme de substitution de  $Al^{3+}$  pour  $Si^{4+}$  dans la couche tétraédrique, l'illite diffère de la muscovite. Dans l'illite, seul un tiers du  $Si^{4+}$  est remplacé par  $Al^{3+}$ , tandis que dans la muscovite, un quart est remplacé [89]. La structure de l'illite est composée d'un sandwich silice-gibbsite-silice, les pointes des tétraèdres de silice pointant vers la couche de gibbsite octaédrique et l'oxygène aux extrémités étant commun avec la couche octaédrique. La substitution isomorphe de l'aluminium pour le silicium dans la couche tétraédrique entraîne une charge négative sur la surface de ces couches. Cette charge est équilibrée par les ions potassium, césium et ammonium entre les couches 2:1. Ces ions s'adaptent étroitement dans les trous de rayon de  $1.32 \text{ \AA}$  dans les bases de la couche de silice et sont ainsi fixés en position et ne sont pas échangeables [102]. La structure schématique de l'illite est représentée sur la figure I.14. La formule générale de l'illite est  $K_yAl_4(Si_{8-y}, Al_y)O_{20}(OH)_4$ . La valeur de  $y$  habituellement comprise entre 1 et 1.5. En raison d'un éventuel déséquilibre de la charge, parfois Ca et Mg peuvent également remplacer K. Les argiles illite sont des argiles non expansives en raison de la présence de cations interfoliaire K (ou parfois Ca et Mg) qui empêchent l'intrusion de molécules d'eau dans la structure argileuse.



*Figure I.14 : Structure de l'illite*

#### ***1.9.3.1.5 Groupe chlorite***

Le chlorite est généralement présent dans les schistes et aussi dans les sous-couches associées aux joints de charbon [89]. Le groupe de chlorite comprend le baileychlore, le borocookeite, le chamosite, le clinochlore, le cookeite, le donbassite, le franklinfurnaceite, le nimite, l'orthochamosite et la sudoite. La structure du groupe chlorite principalement monoclinique (triclinique ou orthorhombique parfois aussi peut être trouvé) minéraux phyllosilicates micacés de type 2:1:1. Les couches tétraédriques de silicate aptes l'une vers l'autre, séparées par une couche intermédiaire qui peuvent être des cations simples coordonnés par octaèdre ou qui peuvent être une couche de brucite ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) de deux couches de groupes OH étroitement liés avec les interstices entre les couches fournissant l'octaèdre. La formule chimique simple du membre commun du groupe chlorite est  $(\text{Mg,Fe,Li})_6\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ . Les membres individuels du groupe ont aussi leur propre formule chimique : chamosite  $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_8$ , cookeite  $\text{LiAl}_5\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ , orthochamosite  $(\text{Fe}^{2+},\text{Mg,Fe}^{3+})_5\text{Al}(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})_8$ , clinochlore  $(\text{Mg,Fe}^{2+})_5\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ .

#### ***1.9.3.1.6 Groupe palygorskite et sépiolite***

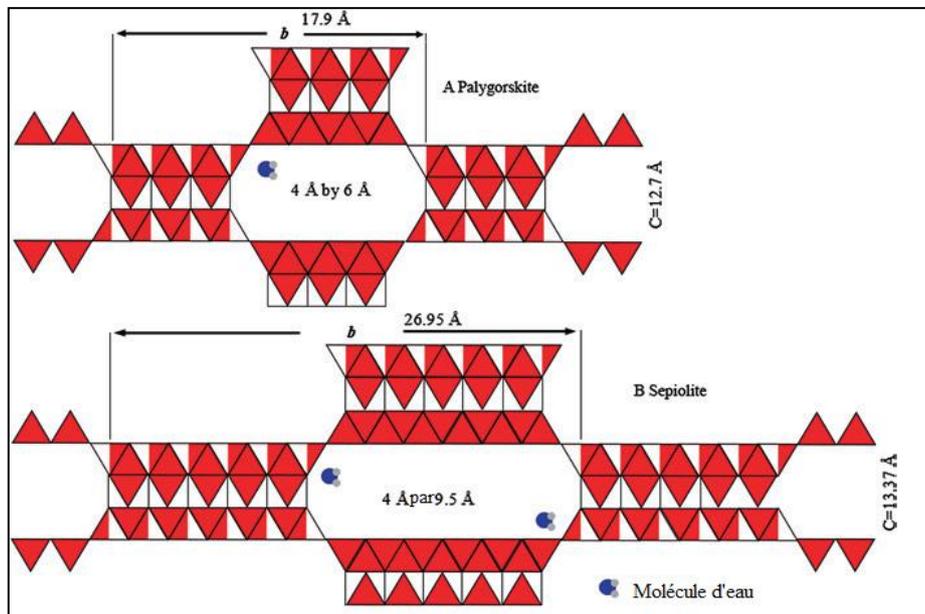
En raison de ses propriétés spéciales, la palygorskite et la sépiolite ont une large gamme d'applications industrielles. Elles sont des silicates de type 2:1 qui contiennent une couche tétraédrique bidimensionnelle continue et des couches octaédriques seulement continues dans une dimension. Les couches tétraédriques sont divisées en rubans, et chaque ruban est lié au ruban suivant par inversion de tétraédrique  $\text{SiO}_4$  le long d'un ensemble de liaisons Si-O-Si. Dans

la sépiolite, les rubans s'étendent parallèlement à l'axe X et ont une largeur moyenne le long de Y de trois chaînes unies liées à des pyroxènes, tandis que dans la palygorskite, la largeur moyenne des rubans est de deux chaînes liées [103].

La sépiolite a des canaux plus grands entre les bandes de ruban puis palygorskite comme indiqué sur la figure I.15, et ces canaux peuvent également contenir des cations échangeables. La formule chimique de la palygorskite est  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$  tandis que pour la sépiolite est  $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ .

La capacité d'échange de cations à la fois de la palygorskite et de la sépiolite est assez faible, à peine 4 à 40 *méq*/100 g. Comme la palygorskite et la sépiolite ont une surface spécifique élevée et que dans ses structures contiennent des micropores, ces deux minéraux argileux sont largement utilisés comme adsorbant. En raison de leur grande surface spécifique, de leur stabilité thermique et de leur résistance mécanique.

La palygorskite et la sépiolite sont également utilisées comme catalyseurs ou supports catalytiques. D'autres applications de ces minéraux argileux sont: des dérivés organo-minéraux, des charges, des peintures, des adhésifs, des produits d'étanchéité, des suspensions d'engrais, des produits cosmétiques, des boues de forage, des agents anti-agglomérants, des applications de nutrition animale, des matières décolorantes, etc [103].



**Figure I.15 :** Structure d'une palygorskite et d'une sépiolite [89]

**I.9.3.2 Classification suivant le type de couche et la charge par unité de formule**

Une autre classification des minéraux argileux est basée sur le type de feuillet et la charge des tétraèdres et des octaèdres (unité de formule), cette classification est donnée dans le tableau I.6.

**Tableau I.6 :** Classification des minéraux argileux suivant le type de feuillet et la charge par unité de formule ( $x =$  charge par unité de formule)

Type de feuillet	Groupe	Sous-groupe	Espèce	
1:1	Kaolinite-serpentine ( $x = 0$ )	Kaolinite	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite	
		Serpentine	Chrysotile, lizardite, amésite	
2:1	Pyrophyllite-talc ( $x = 0$ )	Pyrophyllite	Pyrophyllite	
		Talc	Talc	
	Smectite ( $x = 0.2-0.6$ )	Montmorillonite (dioctaédrique smectite)	Montmorillonite, beidellite, nontronite	
		Saponite (trioctaédrique smectite)	Saponite, hectorite,	
	Vermiculite ( $x = 0.6-0.9$ )	Vermiculite dioctaédrique	Vermiculite dioctahérique	
		Vermiculite trioctaédrique	Vermiculite trioctahérique	
	Mica ( $x = 0.5-1.0$ )	Mica dioctaédrique	Muscovite, illite, glauconite, aragonite	
		Mica trioctaédrique	Phlogopite, biotite, lépidolite	
	Brittle mica ( $x = 2$ )	Mica cassant dioctaédrique	Margarita	
		Mica fragile trioctaédrique	Clintonite, anandite	
	Palygorskite-sépiolite ( $x = variable$ )	Sépiolite	Sépiolite	
		Palygorskite	Palygorskite	
	2:1:1	Chlorite ( $x = variable$ )	Chlorure dioctaédrique	Donbassite Cookeite, sudoite
			Di, trioctaédrique chlorite	
Chlorite trioctaédrique			Clinochlore, chamosite, nimite	

### ***I.9.3.3 Classification suivant structures planaires de phyllosilicate hydraté***

R. Torrence Martin et al [104] fournissent une classification des minéraux argileux basée sur un schéma pour les structures planaires de phyllosilicate hydraté. Ces phyllosilicates sont divisés par type de couche et à l'intérieur du type de couche par groupes basés sur la charge par unité de formule, d'autres subdivisions par sous-groupes basés sur des caractères dioctaédriques ou trioctaédriques et enfin par des espèces basées sur la composition chimique. Le schéma de classification est basé sur des détails structuraux, et il correspond aussi à une succession d'étapes de raffinement dans l'identification [105]. Le tableau I.7 résume la classification des minéraux argileux sur la base d'un schéma pour les structures phyllosilicates hydratées planaires.

### **I.9.4 Propriétés des minéraux argileux**

L'existence d'une charge dans les minéraux argileux est à la base de l'échange de cations et des propriétés de gonflement des minéraux. Les feuilles tétraédriques et octaédriques de minéraux argileux possèdent habituellement une charge. La charge dans les minéraux argileux existe sous deux formes : structurelle et charge superficielle. La charge structurelle est permanente et existe en raison de substitutions ioniques alors que les charges superficielles dépendent généralement de la valeur du pH. La charge structurelle provient de l'intérieur des couches. Dans les minéraux argileux à couche 2:1, la charge superficielle provient de la surface basale des feuilles tétraédriques, alors que pour l'argile à couche 1:1, la charge superficielle provient des feuilles tétraédriques et octaédriques. Les bords des feuilles d'argile 1:1 et 2:1 contribuent également à la charge de surface [106].

L'hydrolyse des liaisons Si-OH ou Al-OH le long des réseaux d'argile produit la charge de surface. Selon la structure de la silice et le pH de la solution, la charge surfacique nette peut être positive ou négative. A pH inférieur à  $pH_{pzc}$ , l'argile aurait une capacité d'échange d'anions, tandis qu'à pH supérieur à  $pH_{pzc}$ , l'argile aurait une capacité d'échange cationique.



Pour les minerais d'argile de type couche 2:1, la contribution de la charge de surface à la charge totale de moins de 1 %, mais pour les minerais d'argile de type couche 1:1, la charge de surface contribue une part majeure à la charge totale [106].

**Tableau I.7 : Classification des phyllosilicates hydratés planaires [105]**

Type de feuillet	Matériau interfoliaire	Groupe	Caractère octaédrique	Espèce
1:1	Aucun ou H <sub>2</sub> O seulement, ( $x = 0$ )	Serpentine-kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierine, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite.
			Diocataédrique	
			Di, trioctaédrique	
				Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (planaire)
				Odinite
2:1	Aucun ( $x = 0$ )	Talc-pyrophyllite	Triocataédrique	Talc, willemseite, kérolite, pimelite
			Diocataédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés ( $x = 0,2-0,6$ )	Smectite	Triocataédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
			Diocataédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
	Cations échangeables hydratés ( $x = 0,6-0,9$ )	Vermiculite	Triocataédrique	Vermiculite trioctaédrique
			Diocataédrique	Vermiculite dioctaédrique
	Cations monovalents non hydratés, ( $\geq 55\%$ monovalents) ( $x = 0,85-1,00$ ) pour les dioctaédriques)	True (flexible) mica	Triocataédrique	Annite, phlogopite, lépidolite, aspidolite
			Diocataédrique	Muscovite, céladonite, paragonite
	Les cations mono- ou divalents non hydratés ( $x = 0,6-0,85$ )	Mica interchangeable	Triocataédrique	Illite, glauconite, brammallite
			Diocataédrique	Wonesite
Les cations divalents non hydratés, ( $\geq 55\%$ divalents), ( $x = 1,8-2,0$ )	Mica frêle	Triocataédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anandite	
		Diocataédrique	Margarite, chernykhite	
2:1	Interstratifiés régulièrement ( $x = variable$ )	Variable	Triocataédrique	Corrensite, aliettite, hydrobiotite, kulkeite
2:1:1	Feuille d'hydroxyde ( $x = variable$ )	Chlorite	Triocataédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimate, baileychlore
			Diocataédrique	Donbassite
			Di, trioctaédrique	Cookeite, sudoite
1:1, 2:1			Diocataédrique	Rectorite, tosudite, brinrobertsite
			Triocataédrique	Dozyite

Dans la structure kaolinite, seuls les deux tiers des positions octaédriques sont remplis par un atome d'aluminium. Les atomes d'aluminium sont entourés par quatre atomes d'oxygène et huit hydroxyles et les charges sur la structure, sont équilibrées comme on le voit dans la couche de répartition des charges (Tableau I.8). Par conséquent, la kaolinite est électriquement neutre [89, 106]. De plus, la distribution des charges de la couche de smectite est donnée dans le tableau I.9.

Comme mentionné précédemment, le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  des minéraux argileux détermine l'anion ou la capacité d'échange de cations. Le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  est le pH auquel la charge nette totale est nulle (charge nulle). Au  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ , la surface pourrait être non chargée ou chargée avec des densités égales de charges positives et négatives (Tableau I.10).

**Tableau I.8 : Distribution de charge de la couche de kaolinite [89]**

<i>Ion</i>	<i>Nombre d'ions</i>	<i>Charge totale</i>
$\text{O}^{2-}$	6	-12
$\text{Si}^{4+}$	4	+ 16
$\text{O}^{2-} + (\text{OH})^{-}$	$4\text{O}^{2-}$ et $2(\text{OH})^{-}$	-10 (feuillelet partagée par les couches tétraédriques et octaédriques)
$\text{Al}^{3+}$	4	+ 12
$(\text{OH})^{-}$	6	-6

**Tableau I.9 : Distribution de charge de la couche de smectite [89]**

<i>Ion</i>	<i>Nombre d'ions</i>	<i>Charge totale</i>
$\text{O}^{2-}$	6	-12
$\text{Si}^{4+}$	4	+16
$\text{O}^{2-}$ et $(\text{OH})^{-}$	$4\text{O}^{2-}$ et $2(\text{OH})^{-}$	-10 (Feuillelet partagée par les couches tétraédriques et octaédriques).
$\text{Al}^{3+}$	4	+12
$\text{O}^{2-}$ et $(\text{OH})^{-}$	$4\text{O}^{2-}$ et $2(\text{OH})^{-}$	-10 (Feuillelet partagée par les couches tétraédriques et octaédriques)
$\text{Si}^{4+}$	4	+16
$\text{O}_2^{-}$	6	-12

**Tableau I.10** :  $pH_{pzc}$  de plusieurs minéraux argileux

<i>Minéral argileux</i>	<i>Origine</i>	<i><math>pH_{pzc}</math></i>	<i>Références</i>
Kaolin	Géorgie, États-Unis	3.00	[107]
Illite	Zhejiang, Chine	2.50	[108]
Kaolinite	Nigeria	4.40	[109]
Bentonite	Fluka	3.00	[110]
Montmorillonite	Milos, Grèce	9.40	[111]
Ca-bentonite	Pacitan, Indonésie	3.85	[11]
Montmorillonite	Sigma Aldrich	3.40	[112]
Montmorillonite	Sipovo, Bosnie	7.70	[113]
Smectite	Tunisie	8.20	[114]
Kaolinite	Thaïlande	4.00–5.00	[115]

La capacité d'échange de cations (CEC) est l'une des propriétés importantes des minéraux argileux. La CEC est une mesure de la capacité des minéraux argileux à échanger des cations de la solution. La CEC est également une mesure de la concentration des cations non fixés dans les couches intermédiaires et les couches superficielles, qui dépendent de l'amplitude de la charge totale de la couche. Puisque la charge de la couche superficielle est la fonction du pH, ainsi, la CEC varie également avec le pH et habituellement la CEC est mesurée à  $pH=7$  [106].

Les valeurs CEC de plusieurs argiles sont données dans le tableau I.11. Les cations métalliques communs trouvés en position d'échange dans les minéraux argileux sont  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Na^+$  et  $K^+$ .

**Tableau I.11** : Valeurs CEC de plusieurs minéraux argileux.

<i>Minéral argileux</i>	<i>CEC (meq/100 g)</i>
Allophane	70
Kaolinite	3–15
Halloysite ( $2H_2O$ )	5–10
Montmorillonite sodique	80–130
Montmorillonite de calcium	40–70
Hectorite	80–130
Palygorskite	30–40
Sepiolite	30–40
Illite	10–40
Vermiculite	100–150

## **I.9.5 Adsorption des minéraux argileux**

### ***I.9.5.1 Adsorption des colorants***

Les colorants ont été utilisés par l'homme depuis le début de la civilisation humaine, et tous les colorants utilisés étaient d'origine naturelle. La fabrication de colorants synthétiques a commencé en 1856 et, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques avaient presque complètement supplanté les colorants naturels. En fonction de leur structure, les colorants synthétiques peuvent être classés en 20-30 groupes tels que l'azo (monoazo, diazo, triazo, polyazo), anthraquinone, phtalocyanine, triarylméthane, diarylméthane, indigoïde, azine, oxazine, thiazine, xanthène, nitro, nitroso, Méthine, thiazole, indamine, indophénol, lactone, aminocétone, etc. La classe la plus importante de colorants synthétiques dans l'indice de couleur est les colorants acides, et cette classe de colorants est des composés anioniques et est principalement des groupes azo, anthraquinone ou triarylmethane. Les colorants réactifs sont des colorants avec des groupes réactifs qui forment des liaisons covalentes avec des groupes OH<sup>-</sup>, NH<sup>-</sup> ou SH<sup>-</sup> dans les fibres. Le groupe réactif est souvent un noyau aromatique hétérocyclique substitué par un chlorure ou un fluorure, par exemple : dichlorotriazine. Un autre groupe réactif courant est le sulfone de vinyle. D'autres classes de colorants sont des colorants complexes métalliques, des colorants directs, des colorants basiques, des colorants mordants ; Les colorants de dispersion, les colorants de pigments, les colorants de cuves, les colorants anioniques et les colorants ingrains, les colorants de soufre, les colorants de solvant et les azurants fluorescents. De nombreux colorants sont visibles dans l'eau, même à des concentrations très faibles (1 ppm). Comme les colorants sont conçus pour être chimiquement et photolytiquement stable, ils sont très persistants dans les environnements naturels. La libération de colorants peut donc présenter un risque écotoxique et introduire le danger potentiel de bioaccumulation qui peut éventuellement affecter l'homme par le transport dans la chaîne alimentaire. Selon leurs structures chimiques, certains des colorants synthétiques sont très toxiques pour l'homme et l'environnement. Certains des colorants synthétiques disponibles sont cancérigènes, mutagènes ou tératogènes pour le biote aquatique et l'être humain. Une exposition prolongée de colorants à base de chrome provoque de graves dommages aux reins, au foie, au système nerveux central et au système reproducteur. Les colorants azoïques sont toxiques parce que leur présence dans l'environnement de l'eau libérera des amines toxiques. Les colorants à base d'anthraquinone sont très résistants à la dégradation et leur couleur disparaît pendant longtemps. Les colorants réactifs sont des colorants très stables en raison de sa structure chimique et très résistants à la biodégradation.

Un certain nombre de technologies de prétraitement physique, chimique et biologique sont disponibles et peuvent être utilisées pour éliminer la couleur des colorants contenant des eaux usées, telles que l'oxydation chimique, la coagulation, l'adsorption, la dégradation microbienne aérobie et anaérobie, la séparation de membrane, etc. Pour une faible concentration de colorant, l'adsorption à l'aide de divers adsorbants est toujours le meilleur choix pour le traitement de l'eau ou des eaux usées.

Un grand nombre d'études ont été consacrées à la recherche d'adsorbants appropriés et peu coûteux pour le traitement ou l'élimination des colorants de l'eau et des eaux usées, cependant, l'application à l'échelle industrielle est encore limitée en raison de l'absence d'étude de faisabilité complète d'un adsorbant de colorant potentiel et également de la complexité Des systèmes d'adsorption. Certains des minéraux argileux possèdent une capacité d'adsorption élevée vers plusieurs classes de colorants et leurs capacités d'adsorption sont comparables à celles des carbones activés. Des études récentes sur l'adsorption de colorants à l'aide de minéraux argileux et de ses formes modifiées sont résumées dans le tableau I.12. D'après ce dernier, on peut voir que certains des minéraux argileux naturels (principalement la montmorillonite/bentonite) présentent des capacités significatives d'élimination des colorants ; tandis que d'autres ont encore besoin de modifications pour améliorer ses capacités d'adsorption. Les performances d'adsorption des minéraux argileux et de leurs formes modifiées dépendent également fortement de la classe de colorant. Beaucoup de minéraux argileux naturels ont une capacité d'adsorption élevée pour lier des colorants basiques (cationiques) [116, 117], Mais souvent à peine de supprimer les colorants d'autres groupes ou classes de colorants.

Comme pour les autres systèmes d'adsorption en phase liquide, les facteurs qui affectent l'adsorption des colorants sur les minéraux argileux et ses formes modifiées sont le pH de la solution, la température, la concentration initiale de colorant, la présence d'autres substances, etc. Dans la plupart des systèmes d'adsorption en phase liquide, l'efficacité de l'adsorption dépend du pH du système, la variation du pH conduit à la variation de la charge superficielle de l'adsorbant et du degré d'ionisation de la molécule absorbante. La capacité d'adsorption de la surface et le type de centres de surface active sont indiqués par le facteur significatif qui est le  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  [118].

Bhattacharyya et al [119], Ont étudié l'adsorption de la Rhodamine B à partir d'une solution aqueuse à l'aide de kaolinite et de montmorillonite. Les expériences d'adsorption ont été conduites à une plage de pH de 2 à 12. La  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  de la kaolinite et ses formes traitées à l'acide étaient 2.9 (kaolinite), 4.0 (kaolinite traitée avec 0.25 M d'acide) et 4.2 (kaolinite traitée à l'acide 0.50 M).

**Tableau I.12** : Plusieurs études récentes sur l'élimination des colorants à partir d'une solution aqueuse à l'aide de minéraux argileux ou de ses formes modifiées

<i>Argile</i>	<i>Colorant</i>	<i>Performance</i>	<i>Référence</i>
Bentonite	Bleu de méthylène	Capacité d'adsorption maximale de la bentonite 2.22 mmol/g, après activation acide la capacité d'adsorption diminue à 1.56 mmol/g	[120]
Attapulгите	Rouge Congo	Capacité d'adsorption maximale de HTMA-bentonite 189.39 mg/g	[121]
Bentonite	Vert acide 25	Capacité d'adsorption maximale de CTA-bentonite 3.723 mmol/g	[122]
Bentonite	Rouge réactif 120	Capacité d'adsorption de cétylpyridinium-bentonite 81.97 mg/g	[123]
Bentonite	Acidebleu 12	Capacité d'adsorption de bentonite de bentonite 0.76 mmol/g, et de CTAbentonite 2.76 mmol/g	[124]
Na-montmorillonite	Méthyl orange	Capacité d'adsorption de Na-montmorillonite 22.83 mg/g, modifiée par le méthyltriméthyl Bromure d'ammonium 42.04 mg/g, tensioactif anionique, stéarate de sodium 121.97 mg/g	[125]
Bentonite	Bleu de méthylène	Capacité d'adsorption de la bentonite 194 mg/g et pour la rarasaponine-bentonite 256 mg/g	[116]
Rectorite	Bleu de méthylène	Capacité d'adsorption de la réctorite modifiée par l'acide 37 mg/g	[126]
Na-bentonite	Rouge Congo	Capacité d'adsorption de la bentonite naturelle 19.5 mg /g, activation acide 69.44 mg/g, activation thermique 54.64 mg/g, combinaison acide et thermique 75.75 mg/g	[127]
Kaolin	Malachite vert	Capacité d'adsorption de Kaolin 0.509 mmol/g, kaolin modifié par rarasponine 0.919 mmol/g	[128]
Kaolinite	Coomassie Brilliant Blue R 250	Capacité d'adsorption 22.89 mg/g, kaolinite traitée à l'acide 30.08 mg/g	[129]
Bentonite	Evans bleu	Capacité d'adsorption 0.263 mmol/g, traitée par rarasaponine 0.516 mmol/g	[130]
Alunite	Rouge acide 88	The adsorption capacity of calcined alunite 832.31 mg/g	[131]
Bentonite	Bleu de méthylène	Capacité d'adsorption du composite de chitosane-bentonite 142.86 mg/g	[132]
Bentonite	Orange II	Capacité d'adsorption de la bentonite d'alkyltriphénylphosphonium 53.78 mg/g	[133]
Bentonite	Amido noir 10B	Capacité d'adsorption du composite de chitosane / bentonite réticulé 323.6 mg/g	[119]

La montmorillonite dans leur étude n'a pas montré de pHPzc dans la plage de pH étudiée de pH 2.0 à pH 12.0 suggérant que même à un pH très bas, la surface de montmorillonite reste chargée négativement. Ils ont indiqué que l'absorption de la rhodamine B augmentait avec

l'augmentation du pH de 2 à 4, et une augmentation supplémentaire du pH, l'absorption du colorant a diminué de manière significative [119]. La Rhodamine B est un colorant xanthane existant sous la forme de trois espèces :

- $\text{RhBH}^+$  à pH 1.0 – 3.0
- $\text{RhBH}_2^{2+}$  à pH < 1.0
- Zwitterion  $\text{RhB}^\pm$  à pH > 4.0

Comme mentionné dans la section précédente, à  $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ , la charge surfacique nette de l'argile est positive et l'argile devient l'échange anionique. La surface du solide devient répulsive à  $\text{RhBH}^+$ , car les résultats de l'absorption de la Rhodamine B par la kaolinite et ses formes modifiées étaient faibles (l'absorption maximale était d'environ 24 mg/g). Dans le cas de la montmorillonite, l'absorption de la Rhodamine B est beaucoup plus élevée que celle de la kaolinite et de ses formes modifiées par l'acide, en raison de la charge négative de la surface de toute la gamme du pH étudié [119]. La valeur de charge négative de la surface de la montmorillonite est attribuée aux substitutions isomorphes des ions métalliques constitutifs du réseau par des cations de charge inférieure et des groupes silanol et aluminol déprotonés aux faces de bord dépendant du pH [134].

La température est un autre paramètre important du procédé physico-chimique dans le système d'adsorption. Le changement de la température peut altérer la vitesse d'adsorption du colorant tandis qu'après l'équilibre atteint, il peut affecter l'équilibre d'adsorption de l'adsorbant pour un adsorbat particulier [134]. Dans la plupart des systèmes d'adsorption de la teinture-argile minérale, la température possède un effet positif sur l'absorption de soluté, avec l'augmentation de la température, la quantité de colorant adsorbé par l'argile augmentent également [11, 134-137], Cependant, dans plusieurs systèmes, la température a donné un effet négatif sur la capacité d'adsorption [138].

L'adsorption du colorant cationique sur les argiles smectites est un processus instantané; Les cations organiques remplacent les cations échangeables dans l'espace intercouche et sur les surfaces externes et se produisent des agrégats de colorants. L'interaction entre le bleu de méthylène et la montmorillonite peut être utilisée pour la caractérisation de la charge de couche de montmorillonite. Pentrák et al [139], ont étudié le changement de la charge de couche des minéraux argileux lors d'un traitement acide utilisant l'adsorption du bleu de méthylène. Ils ont constaté que la diminution des valeurs de la capacité d'échange cationique (CEC) lors de l'attaque HCl a confirmé la réduction de la charge de couche de tous les systèmes étudiés.

## I.10 Etudes antérieures sur les polluants choisis

Les deux polluants utilisés dans cette étude sont un colorant azoïque : le Méthyle Orange (MO) et un herbicide de la famille des phénylurées (linuron (LN)).

### I.10.1 Les colorants

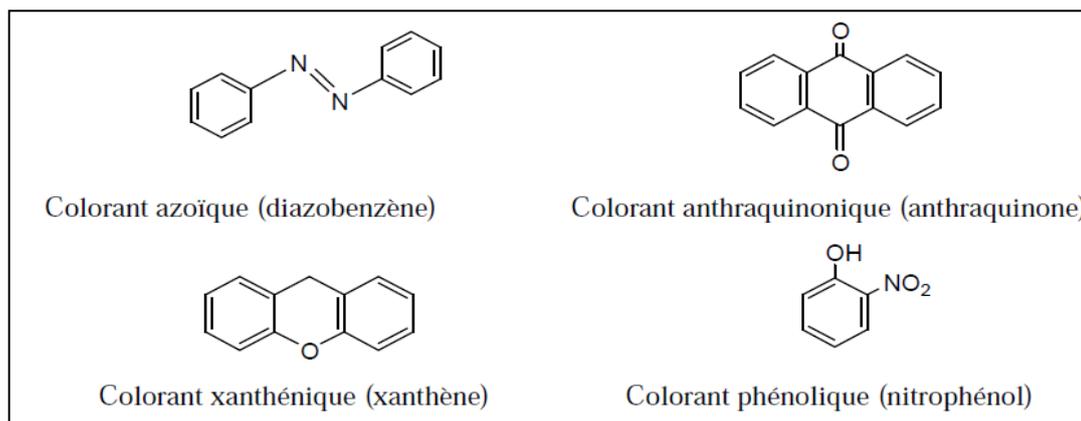
Les premiers colorants synthétiques sont considérés comme ayant apparus en 1858 lorsque le chimiste anglais W. H. Perkin tenta de synthétiser de la quinine artificielle afin de contrecarrer les épidémies de paludisme. De nombreux colorants synthétiques sont à la suite synthétisés et produit industriellement. Cette activité s'accélère surtout après la découverte de la structure moléculaire du benzène en 1865 par Kékulé [140]. En 1991, la production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an [140]. Chaque colorant est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre. La couleur visible des colorants résultent principalement de la présence de doubles liaisons conjuguées et d'autres chromophores tels que les liaisons C=C, les cycles aromatiques et les hétérocycliques contenant de l'oxygène, du soufre ou de l'azote [141] ainsi que des groupements auxochromes permettant d'assurer la solubilité du colorant dans l'eau, ou d'établir des liaisons efficaces avec les groupements chimiques du support à colorer.

Le tableau I.13 reprend les chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants [140].

**Tableau I.13 :** Chromophores et auxochromes habituellement utilisés dans la synthèse des colorants

<i>Chromophore</i>	<i>Auxochrome</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (> C=S)	Groupes donneurs d'électrons

Nous pouvons classer les colorants soit, selon leur constitution chimique (colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc) ou selon leur domaine d'application.



**Figure I.16 :** Exemple de structure chimique type de colorants

Parmi la totalité des colorants disponibles sur le marché, 60 à 70 % d'entre eux sont utilisés dans l'industrie textile. Les autres applications possibles se font dans l'industrie alimentaire, la peinture, le bâtiment, l'automobile, l'imprimerie, la cosmétique, la chimie et dans la plasturgie. Les colorants les plus présents dans le textile sont des colorants azoïques contenant une ou plusieurs fonctions azo (-N=N-). Si ces derniers possèdent de bonnes propriétés de fixation sur les fibres textiles, ils peuvent néanmoins s'avérer toxiques, être mutagènes [142] et cancérigènes [143].

### I.10.2 Pollution des eaux

Parce que l'industrie textile utilise de grands volumes d'eau, un grand nombre de colorants est rejeté dans l'environnement. La quantité libérée dans le milieu naturel est estimée entre 15 et 20 % de la production mondiale [144]. La pollution des eaux par les colorants qui est la plus courante reste un défi majeur, surtout dans les pays en voie de développement qui n'ont pas encore toutes les possibilités d'intégrer les concepts de développement durable. Par ailleurs, en répondant à des critères socioéconomiques, l'industrie textile est encline à synthétiser des colorants de plus en plus stables, donc difficiles à éliminer dans les eaux de rejet. Les effluents contenant des colorants nécessitent un traitement spécifique vu l'impact singulier qu'ils causent dans les eaux de réception [145]. Les colorants ne sont pas facilement biodégradables dans les conditions aérobies en raison de la complexité des structures chimiques et de la présence de cycles aromatiques [146]. Par ailleurs, dans des conditions anaérobies les colorants azoïques peuvent être réduits en sous-produits cancérigènes [147]. Parmi ceux-ci, le phénol qui constitue une matière première de base dans la fabrication des colorants de ce fait, est souvent trouvé dans les effluents issus de l'industrie textile. En raison de leur forte toxicité dans l'eau, les composés

phénoliques sont particulièrement ciblés en pollution de l'eau. D'autre part, les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques) présentent l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boue à forte concentration en colorant, créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse. L'ozonation et la chloration sont des traitements qui peuvent également être utilisés pour la destruction de colorants, mais la première est encore chère et la deuxième ne réduit pas la quantité de carbone dans l'effluent [148].

L'utilisation des colorants synthétiques par l'industrie algérienne (textiles, papiers..) a une influence importante sur les eaux de rejets qui sont souvent utilisées par les agriculteurs comme eaux d'irrigation. Les procédés classiques de leur élimination (biologique, adsorption sur charbon actif, osmose inverse..) restent inadapés à une réglementation de plus en plus sévère et la présence de ces colorants dans les rejets posent des problèmes de santé publique.

### **I.10.3 Les colorants et leurs impacts environnementaux**

Beaucoup de colorants sont visibles dans l'eau même à de très faibles concentrations ( $< 1 \text{ mg/L}$ ). Ainsi, ils contribuent aux problèmes de pollution liés à la génération d'une quantité considérable d'eau usée contenant des colorants résiduels [149]. Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème est une source dramatique de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire.

### **I.10.4 Bioaccumulation**

Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant aller jusqu'à cent mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau (illustration du phénomène de bioaccumulation d'insecticides)

### I.10.5 Toxicité des colorants

Par définition, la toxicité est la mesure de la capacité d'une substance à provoquer des effets néfastes sur toute forme de vie, telle qu'un être humain, une bactérie ou une plante ou une sous structure de cet organisme tel que le foie. Le sujet d'une étude toxicologique se fait sur une substance ou sur les conditions externes et leurs effets délétères sur les organismes vivants, tissus, cellules ou organites. Selon la dose on distingue trois formes de toxicité :

- La toxicité aiguë.
- La toxicité sub- aiguë.
- La toxicité à long terme

L'indicateur quantitatif le plus utilisé de la toxicité est la dose létale 50 (DL50). Il s'agit de la masse de substance nécessaire pour tuer 50 % d'organismes dans un lot. Elle s'exprime en milligrammes de matière active par kilogramme de biomasse. Le tableau I.14 présente, les différentes classes de la toxicité en fonction de la dose létale.

Une étude effectuée sur le recoupement des DL50 avec les classifications chimiques et tinctoriales des colorants, démontre que les colorants synthétiques organiques les plus toxiques sont les colorants diazo et cationiques [149].

**Tableau I.14** : Principales classes de toxicité ; échelle de Gosselin

<i>Dose orale probablement mortelle</i>	<i>Classe de toxicité</i>
Moins de 5 mg/kg	Super toxique
De 5 à 50 mg/kg	Extrêmement toxique
De 50 à 500 mg/kg	Très toxique
De 500 à 5000 mg/kg	Modérément toxique
De 5 000 à 15 000 mg/kg	Légèrement toxique
Plus de 15 000 mg/kg	Très peu toxique

Des études faites sur divers colorants commerciaux ont démontré que les colorants basiques sont les plus toxiques pour les algues [150, 151]. Ce résultat a été prouvé par le test de mortalité des poissons effectués sur 3000 colorants commerciaux où il s'est avéré que les colorants basiques, et particulièrement ceux de la famille de triphénylméthane sont les plus toxiques. Par ailleurs, les poissons semblent être relativement sensibles aux colorants acides [152]. D'autre part, la mortalité examinée avec des rats a montré que seulement 1 % sur 4461 colorants commerciaux présentent des valeurs de DL50 au-dessous du poids corporel de 250 mg/kg. Par conséquent, la chance de la mortalité humaine due à la toxicité aiguë de colorant est

probablement très basse. Cependant, il faut sensibiliser l'être humain quant à l'utilisation de certains colorants. En effet, il a été prouvé que quelques colorants dispersés peuvent causer des réactions allergiques, dermatologiques, etc [153].

En revanche, la toxicité des amines aromatiques est fortement liée à la structure spatiale de la molécule ou, en d'autres termes, à la position des groupes aminés. Par exemple, le 2-naphtylamine est cancérigène, par contre, le 1-naphtylamine est beaucoup moins toxique que le premier [154]. La toxicité des colorants azoïques dépend ainsi de la nature et de la position des substituants. Elle est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Cependant, la substitution avec des groupes carboxyliques ou sulfonates diminue la toxicité [155]. Des travaux de recherche faisant l'objet d'étude de l'effet mutagène et cancérigène des amines aromatiques sulfonées, ont montré qu'ils ne présentent aucun ou un très faible effet génotoxique et cancérigène, contrairement à leurs analogues non sulfonés [156]. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement.

#### **I.10.6 Législation sur l'environnement**

La législation sur les rejets d'eaux résiduaires devient de plus en plus stricte. La Tunisie est dotée d'une réglementation (NT n° 06-141 2006) sur les rejets d'effluents dans le milieu hydrique. Face à ce problème de pollution, des pratiques environnementales courantes dans les entreprises du secteur textile algérien ont été implantées visant la prévention de la pollution : 10 % des entreprises réutilisent les bains de finissage, 5 % possèdent des laboratoires automatiques de couleurs, 40 % appliquent des systèmes de prévention de la génération des produits périmés et 50 % pratiquent un entretien préventif de leurs installations.

#### **I.10.7 Les recherches pour l'élimination de méthyle orange**

Dans cette partie nous présentons une recherche bibliographie sur les différentes techniques utilisés pour dégrader les colorants utilisés dans cette étude. Pour mieux comprendre le comportement de ces colorants en solution aqueuse et sous l'irradiation UV et en présence de semi-conducteurs naturels. Les résultats trouvés sont résumés dans ce qui suit :

La dégradation du méthyle orange (colorant azoïque) par les procédés d'oxydation avancée est largement étudiée. Dans ce qui suit, nous citons quelques exemples avec un résumé des résultats trouvés :

*I.* Miaoliang Huang et al [157], ont étudié la décoloration photocatalytique de la solution de méthyl orange par TiO<sub>2</sub> modifié par Pt chargé sur de la zéolite naturelle. Le TiO<sub>2</sub> modifié par Pt

chargé sur des zéolithes naturelles a été préparé par une technique de sol-gel et un procédé de dépôt photoréducteur. Le dopage Pt est utile pour l'amélioration de la décoloration photocatalytique et le dopage optimal en Pt est d'environ 1.5 % en poids avec 86.2 % de taux de décoloration en 30 *min* de temps d'irradiation. Cette amélioration est attribuée à l'action des particules de Pt en tant que pièges à électrons pour inhiber la recombinaison de la paire d'électrons et de trous photogénérés. La vitesse de décoloration est fortement influencée par le pH et l'addition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le catalyseur montre des activités plus élevées à un pH plus faible qu'à un pH plus élevé en raison de la forte adsorption d'orange de méthyle sur la surface du catalyseur. Le catalyseur a une bonne répétabilité après cinq cycles.

2. Une étude de dégradation photographique du colorant azoïque de méthyl orange par le procédé avancé de Fenton utilisant du fer métallique à zéro valence : Influence de divers paramètres de réaction et de son mécanisme de dégradation a été effectuée par L. Gomathi Devi et al [158], qui ont montré que La dégradation de MO a été étudiée par l'AFP en utilisant de la poudre de fer comme source de Fe<sup>2+</sup>. La constante de vitesse et l'efficacité du procédé calculées pour les différents procédés à l'obscurité et en présence de lumière UV ont montré que l'efficacité du procédé était améliorée en présence de lumière UV et de poudre de FeO. La diminution de la vitesse de réaction de l'APS en tant qu'oxydant s'explique par sa faible réactivité avec la surface du fer par rapport à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La dose plus élevée de fer diminue la vitesse de dégradation soit par l'effet d'inhibition du Fe<sup>2+</sup>, soit par la précipitation des hydroxydes, car la réaction tend vers l'état basique. A un pH plus bas, la formation d'acide benzène sulfonique substitué par une amine retarde la vitesse de dégradation tandis qu'à un pH plus élevé, la formation d'aniline diminue la minéralisation du colorant. La poudre de fer conserve son efficacité de recyclage mieux en présence de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport à l'APS. Bien que le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> semble être un meilleur oxydant que l'APS dans tous les aspects, mais son efficacité diminue de façon drastique en présence d'un racleur de radicaux hydroxyle. Sur la base des intermédiaires analysés par spectroscopie UV-vis et GM-MS technique, une voie de dégradation probable a été proposée. La concentration des ions Fe<sup>2+</sup> lixiviés à la fin de l'expérience de dégradation optimisée s'élève à  $2.78 \times 10^{-3}$  M. La présente recherche s'appuie sur une technologie simple, peu coûteuse et nouvelle pour la dégradation hétérogène des colorants azoïques utilisant de la poudre de fer respectueuse de l'environnement le catalyseur.

3. Luis Alejandro Galeano et al [159], ont étudié l'effet du rapport métal atomique actif dans les solutions d'inter-calcination Al/Fe, Al/Cu et Al/(Fe-Cu) sur les propriétés physicochimiques et

l'activité catalytique des argiles piliers dans l'oxydation catalytique au peroxyde humide de l'orange méthylique. Ils ont préparé des argiles à enroulement Al/Fe, Al/Cu et Al/(Fe-Cu) à partir d'une bentonite colombienne. Ils ont étudié l'effet du chargement de faibles quantités de métaux actifs (Fe et/ou Cu) liés à Al dans les solutions d'intercalation ( $AMR \leq 10\%$ ), dans les propriétés physico-chimiques et catalytiques (élimination aqueuse de CWPO de méthyle orange).

L'étude a montré que l'activité catalytique plus faible des Al/Cu-PILC est due aux très faibles quantités de Cu stabilisées par le procédé de pilonnage, étant donné que leur activité par rapport à la quantité nette du métal actif stabilisé est encore plus élevée que pour les Al/Fe-PILC.

4. Niranjan Panda et al [160], ont étudié la décoloration de l'orange méthylique à l'aide d'un composite mésoporeux  $Fe_2O_3-SiO_2$  de type Fenton et ont montré que dans ce rapport, l'activité catalytique du composite  $Fe_2O_3/SiO_2$  mésoporeux semblable à Fenton en vue d'une décoloration réussie de MO dans une période de 20 min a été démontrée. La réaction de décoloration suit une cinétique de premier ordre avec une constante de vitesse de  $3.36 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ . Parmi les composites synthétisés, l'échantillon ayant Si/Fe = 10 s'est avéré avoir l'activité la plus élevée en raison de la disponibilité de sites actifs plus élevés. Le processus de décoloration se révèle être optimal dans une plage du pH acide de 1 à 3. Ils ont trouvé que le retrait de COD du colorant était de 60 % dans des conditions optimales. La réutilisabilité successive du catalyseur peut fournir une alternative facile et rentable pour le traitement des eaux usées.

5. Guang-Tao Wei et al [161], ont également étudié la dégradation photo-Fenton de méthyle orange en utilisant du catalyseur de Fe-bentonite supporté par  $H_3PW_{12}O_{40}$ . HPW-Fe-Bent a été préparé par un procédé d'imprégnation avec  $H_3PW_{12}O_{40}$  et Fe-bentonite. La caractérisation par catalyseur a montré que les espèces  $H_3PW_{12}O_{40}$  et de fer ont été immobilisées avec succès sur HPW-Fe-Bent, et l'activité photo du HPW-Fe-Bent était meilleure que celle du Fe-Bent. Le rapport de dégradation photo-Fenton de MO par HPW-Fe-Bent en tant que catalyseur hétérogène a été influencé par la concentration en  $H_2O_2$ , le temps de réaction, le dosage du catalyseur, et ainsi de suite. HPW-Fe-Bent avait une large plage du pH et de température pour le traitement des eaux usées. En outre, HPW-Fe-Bent a conservé presque toute sa stabilité catalytique et son activité après cinq temps de recyclage. La dégradation photo-Fenton de MO par HPW-Fe-Bent comme catalyseur hétérogène montre que HPW-Fe-Bent avait certains avantages dans le processus photo-Fenton.

6. T. Wang et al [162], ont étudié l'élimination de méthyle orange dans une solution aqueuse par l'utilisation des nanoparticules nZVI/Pd bimétalliques supportées sur l'argile fonctionnelle. La présente étude a démontré que des particules B/nZVI/Pd peuvent être utilisées pour dégrader efficacement le MO en solution aqueuse en clivant les liaisons azoïques. Les expériences SEM, XRD, UV-vis et Batch ont confirmé les caractéristiques de ce composite multifonctionnel : (1) nZVI dans le composite a joué son rôle de réducteur, assurant une dégradation de MO efficace par des réactions de réduction, (2) la bentonite agissant comme dispersant et stabilisant, ce qui a réduit l'étendue de l'agrégation de nZVI et donc une réactivité accrue, et (3) le rôle de Pd comme catalyseur a contribué à améliorer la réduction du MO par nZVI. En outre, le modèle de pseudo-premier ordre suggère que la réaction s'est produite à l'interface de l'eau-nZVI et la concentration initiale du MO et les sites de surface active de B/nZVI / Pd ont significativement affecté le taux de dégradation. En outre, la réactivité de B/nZVI/Pd est restée relativement stable après un vieillissement d'air pendant un mois et, par conséquent, a pu être mise à l'échelle pour application in situ. Enfin, l'efficacité de décoloration de 93.75 % dans les eaux usées réelles a démontré sa promesse dans la restauration des eaux usées de colorants.

#### **I.10.8 Les pesticides et leurs impacts environnementaux**

C'est dans les années 40 que les premiers pesticides de synthèse sont apparus sur le marché, avec des résultats très positifs quant à l'augmentation des rendements agricoles. Vingt ans plus tard, les premières accusations d'atteinte à la santé des gens et à l'environnement se firent entendre [163]. Le débat sur les risques encourus et les bénéfices recueillis de la lutte chimique s'est prolongé depuis et l'on a consacré de très nombreux travaux de recherche à mieux connaître l'impact des pesticides sur l'environnement. On estime que 2.5 millions de tonnes de pesticides sont appliqués chaque année sur les cultures de la planète. La part qui entre en contact avec les organismes indésirables cibles (ou qu'ils ingèrent) est minime. La plupart des chercheurs l'évaluent à moins de 0.3 %, ce qui veut dire que 99.7 % des substances déversées s'en vont «ailleurs» [164]. Comme la lutte chimique expose inévitablement aux traitements des organismes non-cibles (dont l'homme) des effets secondaires indésirables peuvent se manifester sur des espèces, des communautés ou des écosystèmes entiers. Les organismes officiels prennent en compte de plus en plus d'effets environnementaux des traitements pesticides et imposent de plus en plus de restrictions et d'interdictions. Même si les matières actives les plus dommageables à l'environnement ne sont plus sur le marché, l'agriculteur dispos d'une panoplie d'armes chimiques diversement dangereuses.

Depuis la fin des années 70, on s'est beaucoup intéressé à l'agriculture intégrée où l'on s'efforce de réduire les intrants comme les engrais, les combustibles fossiles et les produits phytosanitaires issus de la chimie [165]. En agriculture conventionnelle, l'exploitant choisit tel pesticide essentiellement en fonction de son efficacité attendue sur l'indésirable, de sa phytotoxicité potentielle sur la culture et du coût du traitement. En agriculture intégrée, un quatrième critère majeur est pris en compte : les effets environnementaux du traitement. Ce n'est que depuis peu qu'on peut aider l'agriculteur à estimer ces effets.

On s'accorde très généralement sur le fait que l'impact environnemental d'un pesticide dépend du degré d'exposition (résultant de sa dispersion et de sa concentration dans l'environnement) et de ses caractéristiques toxicologiques [166, 167]. L'estimation des risques environnementaux (faite dans le cadre des procédures d'homologation) implique la mesure de l'exposition au pesticide et de ses effets [168]. Pour estimer l'exposition, il faut connaître la dispersion de la molécule dans l'environnement et évaluer la « concentration environnementale prédite » (CEP) à laquelle les organismes seront exposés. Pour estimer les effets, il faut faire la synthèse des effets des matières actives sur des organismes représentatifs choisis et, à partir de ces données, fixer la valeur de la « concentration environnementale sans effet prédit » pour tel ou tel compartiment du milieu. Le rapport de ces deux valeurs (CEP/CSEP) est un indice du risque relatif pour un emploi donné du produit [169].

#### ***1.10.8.1 Dispersion des pesticides dans l'environnement***

Les matières actives phytosanitaires sont appliquées le plus souvent sous la forme de liquides pulvérisés sur les plantes et/ou sur le sol. Dans certains cas, elles sont incorporées au sol ou y sont injectées ou sont déposées sous forme de granulés, ou encore les graines en sont enrobées. Le produit de traitement, lors d'une application, se trouve réparti en proportion variant avec le stade de la culture, la formulation, la cible, la technique d'application et les conditions météorologiques entre le sol, le feuillage de la plante ou les résidus de culture et des pertes dues à la dérive. Lors des traitements par aéronef, jusqu'à la moitié du produit peut être entraîné par le vent en dehors de la zone à traiter [170]. L'utilisation de rampes de pulvérisation réduit ces pertes qui atteignent toutefois 1 à 10 % [167] ou 10 à 30 % [170].

Les adjuvants incorporés aux préparations phytosanitaires ont pour rôle de modifier des caractéristiques telles que l'efficacité ou la phytotoxicité. Ils peuvent influencer sur les effets environnementaux en modifiant le mode de dispersion du produit ou sa persistance [171]. On n'en dira pas plus ici car la littérature scientifique demeure très pauvre sur ce sujet.

Dès qu'ils ont atteint le sol ou la plante, les pesticides commencent à disparaître : ils sont dégradés ou sont dispersés. Les matières actives peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbées par des plantes ou des organismes du sol ou rester dans le sol. Le ruissellement emporte, durant la saison, en moyenne 2 % d'un pesticide appliqué sur le sol, rarement plus de 5 à 10 % [172, 173] ; les pertes par lessivage sont généralement moins importantes [172, 174]. En revanche, les chercheurs ont parfois constaté des pertes par volatilisation de 80 à 90 % du produit appliqué, quelques jours après le traitement [174, 175]. ils s'intéressent à la présence de pesticides dans les eaux superficielles depuis les années 60, depuis qu'on s'est aperçu de la toxicité directe d'insecticides organochlorés pour des animaux aquatiques [163, 176]. Durant les deux décennies suivantes, ils ont trouvé de plus en plus de pesticides dans les eaux souterraines [173, 177-179], provoquant une grande inquiétude, l'eau de boisson étant dans bien des cas puisée dans les nappes. Ils ont commencé à se soucier du passage des pesticides dans l'atmosphère durant les années 70 et 80, constatant que les substances peuvent se répandre très loin comme l'atteste leur découverte dans les embruns océaniques [180] et dans la neige de l'Arctique [181].

#### ***I.10.8.2 Devenir dans le sol***

Les processus suivants déterminent le comportement des pesticides dans les sols :

- ✓ Dégradation par les micro-organismes ;
- ✓ Dégradation chimique (par hydrolyse) ;
- ✓ Rétention par des composants organiques et minéraux ;
- ✓ Absorption par les racines des plantes ;
- ✓ Volatilisation ;
- ✓ Effet de dilution par les mouvements de l'eau.

#### ***I.10.8.3 Toxicologie des pesticides***

C'est le manque de sélectivité des pesticides vis-à-vis de leur cible qui provoque la plupart des effets nocifs pour l'environnement. Les animaux absorbent les pesticides via la nourriture ou l'eau d'alimentation, via l'air respiré ou à travers de leur peau ou de leur cuticule. Ayant franchi diverses barrières, le toxique atteint les sites du métabolisme ou est stocké. On utilise habituellement pour estimer la toxicité d'une substance chimique la dose (ou la concentration) qui provoque un effet particulier chez la moitié (statistiquement) de la population soumise au toxique (DE50 ou CE50). Si cet effet est la mort, on parle de dose (ou de concentration) létale 50 (DL50 ou CL50). La dose (ou la concentration) maximale sans effet

(DMSE) est la dose immédiatement inférieure à celle qui provoque le moindre effet dans la même épreuve expérimentale [166]. Dans les cas où les vitesses d'excrétion ou de métabolisation de la molécule sont faibles, où elle est liposoluble, où elle est fortement liée à d'autres constituants de l'organisme, sa concentration finale dans l'organisme sera plus élevée que dans le milieu de cet organisme [182]. Pour ce qui est des substances liposolubles, la bioaccumulation dépend du coefficient de partage octanol-eau  $K_{ow}$  ; si celui-ci est élevé et la vitesse de dégradation faible, la substance s'accumulera à des concentrations croissantes dans les organismes se succédant le long de la chaîne trophique. C'est ce qu'on appelle la bioaccumulation [183]. Et il est évident qu'un pesticide qui suit ce processus est, à exposition et toxicité égales, plus dangereux pour l'environnement qu'un autre produit qui ne s'accumule pas. La toxicité, et notamment la toxicité chronique, se manifeste par des effets très divers. Pour ce qui est de l'impact sur l'homme, on doit prendre en compte, outre la toxicité proprement dite, les effets carcinogènes, immunodépresseurs, mutagènes, neurotoxiques et tératogènes [184]. Les chercheurs ont montré récemment que les pesticides étaient capables d'endommager le système immunitaire ou de perturber les régulations hormonales, tant chez l'homme que chez l'animal, provoquant des symptômes variés [185]. Parmi les problèmes de santé humaine, ils ont soupçonné un lien entre la présence de produits chimiques « perturbateurs endocriniens » et un taux accru de cancers du sein, de la prostate, du testicule, d'endométriose, de malformations congénitales de l'appareil reproducteur masculin et de réductions du nombre de spermatozoïdes [186].

Si on dispose des données sur la toxicité aiguë pour l'homme (à partir de tests sur des mammifères) pour presque toutes les matières actives pesticides, nos connaissances sur leur toxicité chronique (en particulier si l'on considère les risques récemment découverts cités plus haut) sont insuffisantes pour beaucoup de substances. Soulignons qu'il aura fallu plusieurs décennies pour mettre en évidence les effets de perturbation des régulations hormonales que possèdent quelques-uns des pesticides les plus employés (ou leurs métabolites). Ceci fournit un argument puissant à ceux qui tiennent notre connaissance des effets indésirables des pesticides sur l'homme et sur la nature pour incomplète par définition et qui veulent imposer au nom du « principe de précaution » une stricte limitation des expositions aux pesticides.

#### ***1.10.8.4 Toxicité pour l'homme***

Lorsqu'un pesticide atteint des zones non cibles, ce qui peut arriver de pire est que des gens s'empoisonnent. On estime à un million par an le nombre d'intoxications accidentelles par pesticides dans le monde et à 20 000 celui de cas mortels [187]. Si l'on ajoute les cas

intentionnels (il s'agit surtout de suicides) on arrive à 3 millions d'empoisonnements, dont 220000 morts [188].

Le plus souvent, le toxique est ingéré sous forme de résidus présents dans la nourriture ; mais l'absorption peut se faire dans l'eau de boisson, par l'air inhalé ou par contact de la peau avec le produit [189]. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements risquent plus que le reste de la population d'être atteints par contact de la peau ou par inhalation. Aux États-Unis, 99 % des gens stockent du DDT (ou des dérivés de cet organochloré) dans leurs tissus adipeux, et ce à raison de quelque 4 ppm. Ils ont trouvé beaucoup de pesticides dans le lait humain, parfois en quantité supérieure à la DJA pour le nourrisson [190].

#### ***I.10.8.5 Écotoxicité***

Même si la plupart des traitements sont appliqués sur les parties aériennes des plantes, une bonne part du produit atteint toujours le sol, où vivent des bactéries, des champignons, des algues, des vers de terre et des insectes, entre autres [191]. On doit faire particulièrement attention aux effets nocifs des pesticides sur la microflore du sol, laquelle est essentielle au maintien de la fertilité. De très nombreux travaux ont montré que les traitements faits correctement ont un effet limité sur le métabolisme microbien du sol, car les espèces les plus sensibles peuvent être remplacées par de plus résistantes. Un changement qui peut n'être pas dépourvu de conséquences néfastes à long terme, à cause des espèces phytopathogènes qui se trouvent parmi cette microflore [192].

La lecture des articles consacrés à l'impact environnemental des pesticides et l'examen des méthodes proposées nous suggèrent des pistes pour les recherches à poursuivre. L'impact d'un pesticide sur l'environnement dépend essentiellement :

1. De la quantité de matière active employée et de son mode d'application ;
2. De sa répartition entre l'air, le sol, les eaux de surface et les eaux souterraines et de la concentration qu'il atteint dans chacun de ces compartiments ;
3. De sa vitesse de dégradation dans chacun de ces compartiments ;
4. De sa toxicité pour chacune des espèces qui y sont présentes.

Le mieux est d'utiliser un modèle complet de simulation, une démarche intéressante car elle permet d'estimer réellement l'impact environnemental du pesticide et se prête à la validation des résultats. Mais pour des raisons pratiques (faute de données, faute de disposer d'un modèle complet et pour convenir aux utilisateurs), il est bien plus souvent recours à des outils plus simples, moins ambitieux, qui donnent une valeur à un indice, qui résume plusieurs paramètres liés à l'impact environnemental du pesticide.

### **I.10.9 Nature des herbicides**

Les herbicides exploités aujourd'hui appartiennent soit à la chimie inorganique soit à la chimie organique. Dans le premier type, nous retrouvons des composés tels que le chlorate de soude, le sulfate de fer, sulfamate d'ammonium et les sels de cuivre. Mais l'épandage moderne fait principalement appel aux composés organiques de synthèse. Parmi les différents herbicides, certaines substances procurent un désherbage total en éliminant toute végétation qui se voit exposées et affectées par le produit chimique tandis que d'autres assurent un désherbage sélectif impliquant un seul type de mauvaises herbes sans que la culture saine en soit grandement affectée. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive.

#### ***I.10.9.1 Transfert vers les eaux souterraines***

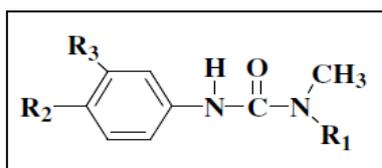
La dégradation et l'immobilisation influent sur la concentration de l'herbicide dans le sol, et donc sur les quantités des résidus susceptibles de migrer vers la nappe phréatique. Le transfert des herbicides, une fois épandus sur les champs, peut se produire de différentes façons : soit par le transfert à partir de la zone de traitement provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et cours d'eau) [193-195]. Soit également par élévation de température ou de vent favorisant la volatilisation des substances ou leurs dispersions au cours du traitement. Les quantités transférées dépendent donc essentiellement des conditions météorologiques qui suivent la période du traitement. L'importance de chaque processus de transfert sera également dépendant des conditions d'application (pré-ou postsemis, incorporation, traitement des feuilles ou du sol), des caractéristiques du sol (humidité, pente, teneur en matière organique, porosité, etc). La mesure de la persistance d'un herbicide dans un sol est donc une donnée essentielle pour évaluer ses possibilités de transfert par l'eau.

#### ***I.10.10 Les herbicides phénylurées***

Les herbicides phénylurées sont quelques-unes des matières actives utilisées par les collectivités ou les services de l'état pour le désherbage des bordures de voirie ou des voies ferrées et aussi utilisé par les agriculteurs [196, 197]. Leurs présences a été mise en évidence dans les eaux de surface et de ruissellement urbaines, parfois à des concentrations de plusieurs microgrammes par litre [198]. Etant donné la toxicité potentielle de ces herbicides et de leurs sous-produits, leur élimination des eaux naturelles s'avère une réelle nécessité.

**I.10.10.1 Structure chimique**

Les composés de type phénylurées sont des molécules dérivées de l'urée ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) (Figure I.17). Ils ont en commun une fonction phényle sur l'un des azotes. Ils sont différents entre eux par la nature des substituants portés soit par le deuxième atome d'azote soit par le cycle aromatique. Deux principaux groupes de pesticides de la famille des phénylurées peuvent être distingués, ils recouvrent les composés présentant une fonction *N*-terminale substituée respectivement par deux fonctions méthyle ou par une fonction méthyle et une fonction méthoxy (Tableau I.15).



**Figure I.17** : Structure des pesticides de la famille phénylurées

**Tableau I.15** : Structure des pesticides de la famille phénylurées

<i>Nom usuel</i>	$R_2$	$R_3$	<i>Nom chimique</i>
$R_1 = \text{CH}_3$			
Fénuron	H	H	3-phényl-1,1-diméthylurée
Monuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1,1-diméthylurée
Diuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1,1-diméthylurée
Fluométron	H	$\text{CF}_3$	3-(3-trifluométhylphényl)-1,1-diméthylurée
Chlorotoluron	$\text{CH}_3$	Cl	3-(3-chloro-4-méthylphényl)-1,1-diméthylurée
Métoxuron	$\text{CH}_3\text{O}$	Cl	3-(3-chloro-4-méthoxyphényl)-1,1-diméthylurée
Chloroxuron	$\text{Cl}-(\text{C}_6\text{H}_4)-\text{O}$	H	3-(4-[4-chlorophénoxy]phényl)-1,1-diméthylurée
Isoproturon	iPr	H	3-(4-isopropylphényl)-1,1-diméthylurée
$R_1 = \text{OCH}_3$			
Monolinuron	Cl	H	3-(4-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Linuron	Cl	Cl	3-(3,4-dichlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Métobromuron	Br	H	3-(4-bromophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée
Chlorbromuron	Br	Cl	3-(4-bromo-3-chlorophényl)-1-méthoxy-1-diméthylurée

### ***I.10.10.2 Mode d'action des phénylurées***

Les phénylurées sont des herbicides inhibiteurs de la photosynthèse. Absorbées par les racines de la plante, les molécules de pesticides migrent ensuite par la sève jusqu'aux feuilles. Elles pénètrent alors dans les chloroplastes et bloquent le transfert électronique au niveau du photosystème II.

La sélectivité d'un pesticide est liée aux phénomènes de pénétration dans la plante et de transport vers les sites cibles ainsi qu'à l'aptitude de la plante à le métaboliser en composés inactifs. Les phénylurées sont généralement dégradés au sein des plantes par des réactions d'oxydations concernant principalement la fonction alkyle portée par le cycle ou l'azote terminal. Les produits formés correspondent à des composés *N*-désubstitués.

### ***I.10.10.3 Propriétés physico-chimiques et toxicité des phénylurées***

L'ensemble des grandeurs caractérisant les propriétés physico-chimiques et toxicologiques des phénylurées faisant l'objet de cette étude sont regroupés dans le tableau I.15.

### ***I.10.10.4 Solubilité dans l'eau***

La solubilité dans l'eau des phénylurées étudié est de l'ordre de *mg/L*. On note un accroissement de la solubilité avec la diminution du nombre de chlore substitué sur le groupe phényle.

### ***I.10.10.5 Adsorption sur le sol***

Le paramètre permettant l'évaluation de l'adsorption d'un composé est donc le coefficient de partage entre le carbone organique et l'eau (KOC). Une valeur élevée reflète une forte adsorption du pesticide sur le sol. Les valeurs observées pour les phénylurées révèlent leur tendance à s'adsorber sur les sols. Toutefois, plusieurs études mettent en évidence la présence de ces pesticides dans les eaux naturelles, ce qui signifie que cette adsorption n'est pas irréversible [199, 200].

### ***I.10.10.6 Toxicité de certaines phénylurées***

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

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

Les phénylurées étudiées présentent une faible toxicité aiguë. Les principaux effets chroniques semblent consister en une tendance à l'anorexie et l'anémie [201].

Le monuron pourrait de plus présenter des propriétés carcinogènes, mais l'insuffisance des études sur cet aspect n'autorise aucune affirmation. Peu de publications sont disponibles sur la toxicité des métabolites. Toutefois, certains produits potentiels de dégradation sont connus pour leurs risques carcinogènes (dérivés phénoliques, anilines). La mise en évidence de propriétés phytosanitaire supérieure ou égale à celle du pesticide pour certains composés résultant de N-déalkylation entraîne une interrogation quant aux risques pour l'homme [201].

### **I.10.11 Dépollution des eaux**

Les pesticides et les métaux lourds représentent une menace réelle pour les ressources en eau. Cette pollution affecte en priorité les eaux de surface, où l'on observe une présence de pesticides et de métaux lourds sur l'ensemble des cours d'eau. La dépollution d'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 incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

#### ***I.10.11.1 Recherches sur l'élimination de linuron***

Dans cette partie nous présentons une recherche bibliographique sur les différentes techniques utilisés pour éliminer l'herbicide utilisé dans cette étude. Pour mieux comprendre le comportement de ce polluant en solution aqueuse et sous l'irradiation UV et en présence de semi-conducteur. Les résultats trouvés sont résumés dans ce qui suit :

*I.* Rodriguez-Cruz M. S. et al [202], a réalisé une étude sur la modification des barrières argileuses avec un agent tensioactif cationique pour améliorer la rétention des pesticides dans les sols. Les travaux réalisés ont permis de montrer que des corrélations significatives ont également été trouvées entre ces facteurs R et les valeurs de volume poreux correspondant aux pics maximaux des BTC ( $R^2 = 0.83$  ;  $p < 0.01$ ) ou les volumes totaux lessivés ( $R^2 = 0.44$  ;  $p < 0.05$ ) pour les pesticides atrazines et métalaxyle. Les résultats obtenus montrent l'intérêt pour l'utilisation de barrières d'argile réactive pour l'immobilisation presque complète des pesticides hydrophobes ou pour la diminution de la lixiviation des pesticides modérément hydrophobes issus de sources ponctuelles de pollution. Ces résultats mettent en évidence l'intérêt pour les barrières de sorption à diminuer la lixiviation de pesticides d'hydrophobicité différente à partir de sources de pollution ponctuelles, empêchant la production de concentrations élevées causées par un lavage rapide du pesticide.

2. Une étude sur l'efficacité des différents minéraux argileux modifiés par un agent tensioactif cationique (ODTMA) dans l'adsorption des pesticides : influence du type argile et de l'hydrophobicité des pesticides a été réalisé par Sanchez-Martinet M. J al [203]. Les résultats montrent que bien que l'efficacité des autres minéraux argileux modifiés soit plus faible, étant donné que leur  $K_{des}$  OM est supérieur à celui de la montmorillonite, un sol saturé d'un tensioactif cationique peut présenter une bonne efficacité dans l'adsorption de pesticides hydrophobes si son contenu en argile est élevé bien que la montmorillonite ne soit pas présente. En conséquence, selon la teneur en argile et sa typologie, les sols saturés en ODTMA in situ peuvent constituer des barrières naturelles pour diminuer dans une plus ou moins grande mesure la mobilité des pesticides non ioniques dans les sols, en fonction du degré d'hydrophobicité des pesticides. Les résultats actuels sont particulièrement intéressants car les pesticides sélectionnés sont largement utilisés dans l'agriculture et sont souvent détectés dans les eaux de surface et souterraines.

3. Moisés C. L et al [204], ont étudiés le mécanismes de la dégradation UV directe et  $TiO_2$ -photocatalyse des herbicides phénylurées. Les études d'adsorption du  $TiO_2$  montrent que la photocatalyse est indépendante de la zone spécifique du catalyseur. Différents composés ont été observés lors de la dégradation photocatalytique de diuron, alors que seuls deux dérivés hydroxychloro ont été découverts après irradiation directe de 365 nm (longueur d'onde d'émission principale). La dégradation photocatalytique se déroule selon trois voies principales : 1) l'oxydation du groupe Me de la chaîne latérale, 2) l'hydroxylation du cycle aromatique et 3) la déchloration. Différents photoproduits de dégradation photocatalytique sont trouvés en fonction de la forme polymorphe du  $TiO_2$  utilisé, la raison de cette incertitude.

4. Garrido-Ramírez E. G et al [205] ont étudiés l'utilisation des argiles et minéraux oxydes comme catalyseurs dans des réactions de type Fenton. Les résultats montrent que les argiles et les minéraux d'oxyde de fer possèdent des caractéristiques de structure et de charge de surface qui favorisent leur utilisation comme supports de phases catalytiquement actives (Fe, Cu) ou comme catalyseurs hétérogènes solides pour la réaction de type Fenton. Ces minéraux peuvent fonctionner sur une large gamme du pH et de température, sont faciles à séparer et conserver l'activité au cours de traitements successifs. L'efficacité catalytique des catalyseurs solides dans la décomposition des polluants organiques par la réaction hétérogène de type Fenton est influencée par les facteurs suivants : concentration et type de catalyseur, surface du catalyseur,

concentration en peroxyde d'hydrogène, température du milieu, pH moyen et structure du polluant.

5. Shima Rahim Pouran et al [206], ont réalisé une étude sur les progrès du système d'oxydation photo-Fenton pour les eaux résiduaires récalcitrantes. Il est difficile de traiter les lixiviats et les eaux usées des décharges des usines pharmaceutiques, agrochimiques et de raffinage de pétrole de manière efficace par des méthodes conventionnelles en raison de leur nature récalcitrante et de leur résistance à la biodégradation. Le système d'oxydation photo-Fenton a été identifié comme un système d'oxydation réalisable pour le traitement de ces eaux usées. Néanmoins, la rentabilité est l'une des principales préoccupations. Cependant, la réduction des coûts peut être obtenue par l'application de catalyseurs hétérogènes, de chélatants, d'énergie solaire et d'intégration avec des technologies de traitement biologique :

- Les catalyseurs hétérogènes tels que des oxydes de fer sont utilisés pour surmonter la limitation du pH de systèmes homogènes qui sont séparés facilement du milieu réactionnel. De plus, ils peuvent être utilisés plusieurs fois sans perte significative en termes d'efficacité de traitement. Par conséquent, ils sont souhaitables pour de grandes échelles de traitement.

- Les agents chélatants, d'autre part, stabilisent les espèces de fer dans la solution et empêchent la production de boues à des valeurs de pH supérieures à 4,0 et augmentent l'efficacité de la dégradation de photo-Fenton par plusieurs voies.

- Différentes stratégies pour l'alimentation en réactif de Fenton montrent que le dosage de  $H_2O_2$  et de fer à différentes étapes augmente l'efficacité de dégradation à des valeurs de pH neutres au niveau normalement atteint en solution acide.

- Il est possible de développer des systèmes de traitement plus efficaces et moins coûteux pour éliminer de nombreux contaminants organiques récalcitrants en intégrant la photo-Fenton aux technologies biologiques et en utilisant l'énergie solaire.

Les études futures devraient se concentrer sur les eaux usées provenant d'industries telles que la pétrochimie et les usines de raffinage de pétrole où les données sur l'application de photo-Fenton sur cette catégorie d'eaux usées sont rares. En outre, ces études devraient viser à relever les différents défis pour surmonter la dépendance du pH de la réaction et ses applications industrielles futures en utilisant l'énergie solaire qui peut minimiser le coût d'énergie pertinent.

## Références

- [1] D. Barceló, *Emerging organic pollutants in waste waters and sludge*, Springer Science & Business Media, 2005.
- [2] I. Ali, M. Asim, T.A. Khan, *Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater*, *Journal of environmental management*, 113 (2012) 170-183.
- [3] S. Harrad, *Persistent organic pollutants: Environmental behaviour and pathways of human exposure*, Springer Science & Business Media, 2001.
- [4] L.P. Burkhard, M.T. Lukasewycz, *Toxicity equivalency values for polychlorinated biphenyl mixtures*, *Environmental toxicology and chemistry*, 27 (2008) 529-534.
- [5] G. Crini, *Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment*, *Progress in polymer science*, 30 (2005) 38-70.
- [6] T.A. Kurniawan, W.-h. Lo, *Removal of refractory compounds from stabilized landfill leachate using an integrated H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxidation and granular activated carbon (GAC) adsorption treatment*, *Water research*, 43 (2009) 4079-4091.
- [7] R.G. Jenkins, *Adsorption processes for water treatment: Samuel D. Faust and Osman M. Aly*, Butterworths, 1987, 509 pp.+ xi, List Price \$59.95, in, Pergamon, 1988.
- [8] C. Moreno-Castilla, *Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials*, *Carbon*, 42 (2004) 83-94.
- [9] A. Amokrane, C. Comel, J. Veron, *Landfill leachates pretreatment by coagulation-flocculation*, *Water research*, 31 (1997) 2775-2782.
- [10] J. Surmacz-Gorska, *Degradation of organic compounds in municipal landfill leachate*, Publishers of Environmental Engineering Committee of Polish Academy of Sciences, Lublin ISBN, (2001) 83-915874.
- [11] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadi, *Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater: Mechanisms, isotherms and kinetics*, *Water research*, 43 (2009) 2419-2430.
- [12] M. Lillo-Ródenas, D. Cazorla-Amorós, A. Linares-Solano, *Behaviour of activated carbons with different pore size distributions and surface oxygen groups for benzene and toluene adsorption at low concentrations*, *Carbon*, 43 (2005) 1758-1767.
- [13] F.D. Ardejani, K. Badii, N.Y. Limaee, N. Mahmoodi, M. Arami, S. Shafaei, A. Mirhabibi, *Numerical modelling and laboratory studies on the removal of Direct Red 23 and Direct Red 80 dyes from textile effluents using orange peel, a low-cost adsorbent*, *Dyes and Pigments*, 73 (2007) 178-185.
- [14] V.K. Gupta, A. Mittal, R. Jain, M. Mathur, S. Sikarwar, *Adsorption of Safranin-T from wastewater using waste materials—activated carbon and activated rice husks*, *Journal of colloid and interface science*, 303 (2006) 80-86.
- [15] O. Hamdaoui, *Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick*, *Journal of Hazardous Materials*, 135 (2006) 264-273.
- [16] P. Leechart, W. Nakbanpote, P. Thiravetyan, *Application of 'waste' wood-shaving bottom ash for adsorption of azo reactive dye*, *Journal of environmental management*, 90 (2009) 912-920.
- [17] W.-T. Tsai, H.-C. Hsu, T.-Y. Su, K.-Y. Lin, C.-M. Lin, *Removal of basic dye (methylene blue) from wastewaters utilizing beer brewery waste*, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 73-78.
- [18] M. Rashed, *Acid dye removal from industrial wastewater by adsorption on treated sewage sludge*, *International Journal of Environment and Waste Management*, 7 (2010) 175-191.
- [19] F. Rozada, M. Otero, A. Morán, A. García, *Adsorption of heavy metals onto sewage sludge-derived materials*, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 6332-6338.

- [20] J. Torrent, V. Barrón, *The visible diffuse reflectance spectrum in relation to the color and crystal properties of hematite*, *Clays and Clay Minerals*, 51 (2003) 309-317.
- [21] M.J. Martin, A. Artola, M.D. Balaguer, M. Rigola, *Towards waste minimisation in WWTP: activated carbon from biological sludge and its application in liquid phase adsorption*, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 77 (2002) 825-833.
- [22] B. Acemioğlu, *Adsorption of Congo red from aqueous solution onto calcium-rich fly ash*, *Journal of colloid and interface science*, 274 (2004) 371-379.
- [23] G.-z. Gong, X. Qiang, Y.-f. Zheng, S.-f. Ye, Y.-f. Chen, *Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon*, *New Carbon Materials*, 24 (2009) 141-146.
- [24] B.S. Girgis, E. Smith, M.M. Louis, A.-N.A. El-Hendawy, *Pilot production of activated carbon from cotton stalks using H 3 PO 4*, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86 (2009) 180-184.
- [25] Y.S. Al-Degs, M.I. El-Barghouthi, A.H. El-Sheikh, G.M. Walker, *Effect of solution pH, ionic strength, and temperature on adsorption behavior of reactive dyes on activated carbon*, *Dyes and Pigments*, 77 (2008) 16-23.
- [26] O. Ozdemir, B. Armagan, M. Turan, M.S. Celik, *Comparison of the adsorption characteristics of azo-reactive dyes on mezoporous minerals*, *Dyes and Pigments*, 62 (2004) 49-60.
- [27] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, *Removal of Orange-G and Methyl Violet dyes by adsorption onto bagasse fly ash—kinetic study and equilibrium isotherm analyses*, *Dyes and Pigments*, 69 (2006) 210-223.
- [28] M. Anbia, S. Salehi, *Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3*, *Dyes and Pigments*, 94 (2012) 1-9.
- [29] E.N. El Qada, S.J. Allen, G.M. Walker, *Adsorption of methylene blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: a study of equilibrium adsorption isotherm*, *Chemical Engineering Journal*, 124 (2006) 103-110.
- [30] M.U. Dural, L. Cavas, S.K. Papageorgiou, F.K. Katsaros, *Methylene blue adsorption on activated carbon prepared from Posidonia oceanica (L.) dead leaves: Kinetics and equilibrium studies*, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 77-85.
- [31] Y. Bao, G. Zhang, *Study of adsorption characteristics of methylene blue onto activated carbon made by Salix psammophila*, *Energy Procedia*, 16 (2012) 1141-1146.
- [32] A.M. Vargas, A.L. Cazetta, M.H. Kunita, T.L. Silva, V.C. Almeida, *Adsorption of methylene blue on activated carbon produced from flamboyant pods (Delonix regia): Study of adsorption isotherms and kinetic models*, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 722-730.
- [33] A. Ahmad, M. Loh, J. Aziz, *Preparation and characterization of activated carbon from oil palm wood and its evaluation on methylene blue adsorption*, *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 263-272.
- [34] I. Tan, A. Ahmad, B. Hameed, *Enhancement of basic dye adsorption uptake from aqueous solutions using chemically modified oil palm shell activated carbon*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 318 (2008) 88-96.
- [35] F. Shaarani, B. Hameed, *Batch adsorption of 2, 4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste*, *Desalination*, 255 (2010) 159-164.
- [36] R.J. Gilliom, *Pesticides in US streams and groundwater*, *Environmental Science and Technology*, 41 (2007) 3408-3414.
- [37] H. Liu, X. Cai, Y. Wang, J. Chen, *Adsorption mechanism-based screening of cyclodextrin polymers for adsorption and separation of pesticides from water*, *Water research*, 45 (2011) 3499-3511.
- [38] I.W.G.o.t.E.o.C.R.t. Humans, W.H. Organization, I.A.f.R.o. Cancer, *Overall evaluations of carcinogenicity: an updating of IARC monographs volumes 1 to 42*, World Health Organization, 1987.

- [39] N. Cui, X. Zhang, Q. Xie, S. Wang, J. Chen, L. Huang, X. Qiao, X. Li, X. Cai, *Toxicity profile of labile preservative bronopol in water: the role of more persistent and toxic transformation products*, *Environmental pollution*, 159 (2011) 609-615.
- [40] P.H. Howard, *Handbook of environmental fate and exposure data: for organic chemicals, volume III pesticides*, CRC press, 1991.
- [41] R. Allabashi, M. Arkas, G. Hörmann, D. Tsiourvas, *Removal of some organic pollutants in water employing ceramic membranes impregnated with cross-linked silylated dendritic and cyclodextrin polymers*, *Water research*, 41 (2007) 476-486.
- [42] G. Crini, M. Morcellet, *Synthesis and applications of adsorbents containing cyclodextrins*, *Journal of Separation Science*, 25 (2002) 789-813.
- [43] G. Kyriakopoulos, D. Doulia, E. Anagnostopoulos, *Adsorption of pesticides on porous polymeric adsorbents*, *Chemical Engineering Science*, 60 (2005) 1177-1186.
- [44] O.A. Ioannidou, A.A. Zabaniotou, G.G. Stavropoulos, M.A. Islam, T.A. Albanis, *Preparation of activated carbons from agricultural residues for pesticide adsorption*, *Chemosphere*, 80 (2010) 1328-1336.
- [45] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam, *Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste*, *Chemical Engineering Journal*, 189 (2012) 203-212.
- [46] D. Chaara, I. Pavlovic, F. Bruna, M. Ulibarri, K. Draoui, C. Barriga, *Removal of nitrophenol pesticides from aqueous solutions by layered double hydroxides and their calcined products*, *Applied Clay Science*, 50 (2010) 292-298.
- [47] G.Z. Memon, M. Bhangar, M. Akhtar, F.N. Talpur, J.R. Memon, *Adsorption of methyl parathion pesticide from water using watermelon peels as a low cost adsorbent*, *Chemical Engineering Journal*, 138 (2008) 616-621.
- [48] Y. Watanabe, J. Minato, H. Yamada, J. Tanaka, Y. Komatsu, Y. Moriyoshi, *Environmental purification materials: removal of ammonium and phosphate ions in water system*, *TRANSACTIONS-MATERIALS RESEARCH SOCIETY OF JAPAN*, 29 (2004) 2309-2312.
- [49] M.N. Rashed, *Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater*, INTECH Open Access Publisher, 2013.
- [50] M. Borisover, E.R. Graber, F. Bercovich, Z. Gerstl, *Suitability of dye-clay complexes for removal of non-ionic organic compounds from aqueous solutions*, *Chemosphere*, 44 (2001) 1033-1040.
- [51] T. Undabeytia, S. Nir, T. Sánchez-Verdejo, J. Villaverde, C. Maqueda, E. Morillo, *A clay-vesicle system for water purification from organic pollutants*, *Water research*, 42 (2008) 1211-1219.
- [52] Y. Zhao, M. Ding, D. Chen, *Adsorption properties of mesoporous silicas for organic pollutants in water*, *Analytica chimica acta*, 542 (2005) 193-198.
- [53] S.A. El-Safty, A. Shahat, M. Ismael, *Mesoporous aluminosilica monoliths for the adsorptive removal of small organic pollutants*, *Journal of Hazardous Materials*, 201 (2012) 23-32.
- [54] O. Bouras, J.-C. Bollinger, M. Baudu, H. Khalaf, *Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays*, *Applied Clay Science*, 37 (2007) 240-250.
- [55] W.H. Glaze, *Drinking-water treatment with ozone*, *Environmental science & technology*, 21 (1987) 224-230.
- [56] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel, *Metcalf & Eddy, Wastewater engineering: treatment and reuse*, (2003).
- [57] C.S. Turchi, D.F. Ollis, *Photocatalytic degradation of organic water contaminants: mechanisms involving hydroxyl radical attack*, *Journal of catalysis*, 122 (1990) 178-192.
- [58] C. Huang, C. Dong, Z. Tang, *Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment*, *Waste management*, 13 (1993) 361-377.

- [59] C. Gottschalk, J.A. Libra, A. Saupe, *Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications*, John Wiley & Sons, 2009.
- [60] F.J. Benitez, J. Beltran-Heredia, J.L. Acero, F.J. Rubio, *Chemical decomposition of 2, 4, 6-trichlorophenol by ozone, Fenton's reagent, and UV radiation*, *Industrial & engineering chemistry research*, 38 (1999) 1341-1349.
- [61] H. Fenton, LXXIII.—*Oxidation of tartaric acid in presence of iron*, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, 65 (1894) 899-910.
- [62] J.J. Pignatello, D. Liu, P. Huston, *Evidence for an additional oxidant in the photoassisted Fenton reaction*, *Environmental science & technology*, 33 (1999) 1832-1839.
- [63] J.J. Pignatello, E. Oliveros, A. MacKay, *Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry*, *Critical reviews in environmental science and technology*, 36 (2006) 1-84.
- [64] R.J. Bigda, *Consider Fentons chemistry for wastewater treatment*, *Chemical Engineering Progress*, 91 (1995).
- [65] R.F. Pontes, J.E. Moraes, A. Machulek, J.M. Pinto, *A mechanistic kinetic model for phenol degradation by the Fenton process*, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010) 402-413.
- [66] G.A. Hamilton, J.P. Friedman, P.M. Campbell, *The Hydroxylation of Anisole by Hydrogen Peroxide in the Presence of Catalytic Amounts of Ferric Ion and Catechol. Scope, Requirements, and Kinetic Studies I, 2*, *Journal of the American Chemical Society*, 88 (1966) 5266-5268.
- [67] R. Chen, J.J. Pignatello, *Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds*, *Environmental science & technology*, 31 (1997) 2399-2406.
- [68] R.F.P. Nogueira, M.R.A.d. Silva, A. Trovó, *Influence of the iron source on the solar photo-Fenton degradation of different classes of organic compounds*, *Solar Energy*, 79 (2005) 384-392.
- [69] A. Aguiar, A. Ferraz, D. Contreras, J. Rodríguez, *Mecanismo e aplicações da reação de fenton assistida por compostos fenólicos redutores de ferro*, *Química Nova*, 30 (2007) 623.
- [70] C.L.P. Zanta, L.C. Friedrich, A. Machulek, K.M. Higa, F.H. Quina, *Surfactant degradation by a catechol-driven Fenton reaction*, *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010) 258-263.
- [71] P.L. Huston, J.J. Pignatello, *Degradation of selected pesticide active ingredients and commercial formulations in water by the photo-assisted Fenton reaction*, *Water research*, 33 (1999) 1238-1246.
- [72] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, *The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73 (1993) 75-78.
- [73] I. Martyanov, E. Savinov, V. Parmon, *A comparative study of efficiency of photooxidation of organic contaminants in water solutions in various photochemical and photocatalytic systems I. Phenol photooxidation promoted by hydrogen peroxide in a flow reactor*, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 107 (1997) 227-231.
- [74] A. Buchachenko, *Mechanism of Fe (OH) 2 (aq) photolysis in aqueous solution*, *Pure Appl. Chem*, 72 (2000) 2243-2248.
- [75] E. Oliveros, O. Legrini, M. Hohl, T. Müller, A.M. Braun, *Industrial waste water treatment: large scale development of a light-enhanced Fenton reaction*, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 36 (1997) 397-405.
- [76] A. Machulek Jr, J.E. Moraes, C. Vautier-Giongo, C.A. Silverio, L.C. Friedrich, C.A. Nascimento, M.C. Gonzalez, F.H. Quina, *Abatement of the inhibitory effect of chloride anions on the photo-Fenton process*, *Environmental science & technology*, 41 (2007) 8459-8463.
- [77] A. Machulek, C. Vautier-Giongo, J.E. Moraes, C.A. Nascimento, F.H. Quina, *Laser Flash Photolysis Study of the Photocatalytic Step of the Photo-Fenton Reaction in Saline Solution*, *Photochemistry and photobiology*, 82 (2006) 208-212.

- [78] M. Marin, V. Lhiaubet-Vallet, L. Santos-Juanes, J. Soler, J. Gomis, A. Arques, A. Amat, M. Miranda, A photophysical approach to investigate the photooxidation mechanism of pesticides: Hydroxyl radical versus electron transfer, *Applied Catalysis B: Environmental*, 103 (2011) 48-53.
- [79] F. Podda, D. Medas, G. De Giudici, P. Ryszka, K. Wolowski, K. Turnau, Zn biomineralization processes and microbial biofilm in a metal-rich stream (Naracauli, Sardinia), *Environmental Science and Pollution Research*, 21 (2014) 6793-6808.
- [80] J. Soler, A. García-Ripoll, N. Hayek, P. Miró, R. Vicente, A. Arques, A. Amat, Effect of inorganic ions on the solar detoxification of water polluted with pesticides, *Water research*, 43 (2009) 4441-4450.
- [81] A. Zapata, I. Oller, E. Bizani, J. Sánchez-Pérez, M. Maldonado, S. Malato, Evaluation of operational parameters involved in solar photo-Fenton degradation of a commercial pesticide mixture, *Catalysis Today*, 144 (2009) 94-99.
- [82] J. Kiwi, A. Lopez, V. Nadtochenko, Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl-), *Environmental science & technology*, 34 (2000) 2162-2168.
- [83] A. Machulek Jr, J.E.F. Moraes, L.T. Okano, C.A. Silvério, F.H. Quina, Photolysis of ferric ions in the presence of sulfate or chloride ions: implications for the photo-Fenton process, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (2009) 985-991.
- [84] J. De Laat, T.G. Le, Kinetics and modeling of the Fe (III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> system in the presence of sulfate in acidic aqueous solutions, *Environmental science & technology*, 39 (2005) 1811-1818.
- [85] H.-J. Benkelberg, P. Warneck, Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO<sub>4</sub>-quantum yields, *The Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995) 5214-5221.
- [86] S.M. Kim, A. Vogelpohl, Degradation of organic pollutants by the photo-fenton-process, *Chemical Engineering & Technology*, 21 (1998) 187-191.
- [87] M.R. Silva, W. Vilegas, M.V.B. Zanoni, R.F.P. Nogueira, Photo-Fenton degradation of the herbicide tebuthiuron under solar irradiation: Iron complexation and initial intermediates, *Water research*, 44 (2010) 3745-3753.
- [88] G. Sposito, N.T. Skipper, R. Sutton, S.-h. Park, A.K. Soper, J.A. Greathouse, Surface geochemistry of the clay minerals, *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 96 (1999) 3358-3364.
- [89] H.H. Murray, *Applied clay mineralogy: occurrences, processing and applications of kaolins, bentonites, palygorskitesepiolite, and common clays*, Elsevier, 2006.
- [90] C. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*. éd Septima, Paris, (1990).
- [91] G. Brown, *Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification*, The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 1982.
- [92] S.H. CAILLÈRE, M. RAUTUREAU, *Minéralogie des argiles*. INRA, actualités scientifiques et agronomiques N 9, Tome 2, Ed, in, Masson Paris, 1982.
- [93] R. Morel, *Les sols cultivés*. 2e édition Lavoisier, in, Paris, 1996.
- [94] H. Van Olphen, *Introduction to clay colloid chemistry*, Wiley, 1977.
- [95] G. Lorenzi, D. Bossiroy, R. Dreesen, *Les minéraux argileux au service des corrélations stratigraphiques des formations houillères du carbonifère*, EUR(Luxembourg), (1992).
- [96] B. Högbom, *Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar*, Geologiska Föreningen i Stockholm Förhandlingar, 35 (1913) 151-156.
- [97] T. Henmi, K. Wada, Morphology and composition of allophane, *American Mineralogist*, 61 (1976) 379-390.
- [98] R.E. Grim, *Clay mineralogy*, (1968).
- [99] E. Galan, *Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays*, *Clay Minerals*, 31 (1996) 443-453.

- [100] E. Eslinger, D.R. Pevear, *Clay minerals for petroleum geologists and engineers*, Society of Economic Paleontologists and Mineralogists, 1988.
- [101] J. Pires, M. Pinto, *Pillared interlayered clays as adsorbents of gases and vapors*, in: *Pillared Clays and Related Catalysts*, Springer, 2010, pp. 23-42.
- [102] T.J. Pinnavaia, *Intercalated clay catalysts*, *Science*, 220 (1983) 365-371.
- [103] M. Molina-Sabio, J. González, F. Rodríguez-Reinoso, *Adsorption of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S on activated carbon and activated carbon-sepiolite pellets*, *Carbon*, 42 (2004) 448-450.
- [104] D. Nguyen-Thanh, K. Block, T.J. Bandosz, *Adsorption of hydrogen sulfide on montmorillonites modified with iron*, *Chemosphere*, 59 (2005) 343-353.
- [105] K.V. Stepova, D.J. Maquarrie, I.M. Krip, *Modified bentonites as adsorbents of hydrogen sulfide gases*, *Applied Clay Science*, 42 (2009) 625-628.
- [106] L.C. Batista, D. de S. Dantas, R.F. de Farias, *Dye adsorption on inorganic matrices as a new strategy to gas capture: hydrogen sulfide adsorption on rodhamine B modified kaolinite*, *Synthesis and Reactivity in Inorganic, Metal-Organic, and Nano-Metal Chemistry*, 44 (2014) 1398-1400.
- [107] M. Tschapek, L. Tcheichvili, C. Wasowski, *The point of zero charge (pzc) of kaolinite and SiO<sub>2</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixtures*, *Clay Miner*, 10 (1974) 219-229.
- [108] Y.-h. Wang, C.-b. Huang, Y.-h. Hu, Y.-m. Hu, Y. Lan, *Beneficiation of diasporic-bauxite ore by selective flocculation with a polyacrylate flocculant*, *Minerals Engineering*, 21 (2008) 664-672.
- [109] E. Unuabonah, B. Olu-Owolabi, K. Adebawale, L. Yang, *Removal of lead and cadmium ions from aqueous solution by polyvinyl alcohol-modified kaolinite clay: a novel nano-clay adsorbent*, *Adsorption Science & Technology*, 26 (2008) 383-405.
- [110] T. Anirudhan, P. Suchithra, S. Rijith, *Amine-modified polyacrylamide-bentonite composite for the adsorption of humic acid in aqueous solutions*, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 326 (2008) 147-156.
- [111] G. Balomenou, P. Stathi, A. Enotiadis, D. Gournis, Y. Deligiannakis, *Physicochemical study of amino-functionalized organosilicon cubes intercalated in montmorillonite clay: H-bonding and metal uptake*, *Journal of colloid and interface science*, 325 (2008) 74-83.
- [112] C.O. Ijagbemi, M.-H. Baek, D.-S. Kim, *Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions*, *Journal of Hazardous Materials*, 166 (2009) 538-546.
- [113] A. Daković, M. Kragović, G.E. Rottinghaus, D.R. Ledoux, P. Butkeraitis, D.Z. Vojislavljević, S.D. Zarić, L. Stamenić, *Preparation and characterization of zinc-exchanged montmorillonite and its effectiveness as aflatoxin B<sub>1</sub> adsorbent*, *Materials Chemistry and Physics*, 137 (2012) 213-220.
- [114] S. Arfaoui, N. Hamdi, N. Frini-Srasra, E. Srasra, *Determination of point of zero charge of PILCS with single and mixed oxide pillars prepared from Tunisian-smectite*, *Geochemistry International*, 50 (2012) 447-454.
- [115] K. Khawmee, A. Suddhiprakarn, I. Kheoruenromne, B. Singh, *Surface charge properties of kaolinite from Thai soils*, *Geoderma*, 192 (2013) 120-131.
- [116] A. Kurniawan, H. Sutiono, Y.-H. Ju, F.E. Soetaredjo, A. Ayucitra, A. Yudha, S. Ismadji, *Utilization of rarasaponin natural surfactant for organo-bentonite preparation: application for methylene blue removal from aqueous effluent*, *Microporous and Mesoporous Materials*, 142 (2011) 184-193.
- [117] M. Auta, B. Hameed, *Modified mesoporous clay adsorbent for adsorption isotherm and kinetics of methylene blue*, *Chemical Engineering Journal*, 198 (2012) 219-227.
- [118] M.S.U. Rehman, M. Munir, M. Ashfaq, N. Rashid, M.F. Nazar, M. Danish, J.-I. Han, *Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay*, *Chemical Engineering Journal*, 228 (2013) 54-62.

- [119] Q. Liu, B. Yang, L. Zhang, R. Huang, Adsorption of an anionic azo dye by cross-linked chitosan/bentonite composite, *International journal of biological macromolecules*, 72 (2015) 1129-1135.
- [120] M. Hajjaji, H. El Arfaoui, Adsorption of methylene blue and zinc ions on raw and acid-activated bentonite from Morocco, *Applied Clay Science*, 46 (2009) 418-421.
- [121] H. Chen, J. Zhao, Adsorption study for removal of Congo red anionic dye using organo-attapulgit, *Adsorption*, 15 (2009) 381-389.
- [122] R. Koswojo, R.P. Utomo, Y.-H. Ju, A. Ayucitra, F.E. Soetaredjo, J. Sunarso, S. Ismadji, Acid Green 25 removal from wastewater by organo-bentonite from Pacitan, *Applied Clay Science*, 48 (2010) 81-86.
- [123] A. Tabak, N. Baltas, B. Afsin, M. Emirik, B. Caglar, E. Eren, Adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solutions by cetylpyridinium-bentonite, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 85 (2010) 1199-1207.
- [124] S.F. Yesi, Y. Ju, F. Soetaredjo, S. Ismadji, Adsorption of acid blue 129 from aqueous solutions onto raw and surfactantmodified bentonite, *Adsorption Science and Technology*, 28 (2010) 847-868.
- [125] D. Chen, J. Chen, X. Luan, H. Ji, Z. Xia, Characterization of anion-cationic surfactants modified montmorillonite and its application for the removal of methyl orange, *Chemical Engineering Journal*, 171 (2011) 1150-1158.
- [126] G. Zhang, G. Liu, Y. Guo, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto hydrochloric acid-modified rectorite, *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 26 (2011) 817-822.
- [127] M. Toor, B. Jin, Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye, *Chemical Engineering Journal*, 187 (2012) 79-88.
- [128] A.C. Suwandi, N. Indraswati, S. Ismadji, Adsorption of N-methylated diaminotriphenylmethane dye (malachite green) on natural rarasaponin modified kaolin, *Desalination and Water Treatment*, 41 (2012) 342-355.
- [129] F. Priscila, Z.M. Magriotis, M.A. Rossi, R.F. Resende, C.A. Nunes, Optimization by response surface methodology of the adsorption of coomassie blue dye on natural and acid-treated clays, *Journal of environmental management*, 130 (2013) 417-428.
- [130] I. Chandra, Y.-H. Ju, A. Ayucitra, S. Ismadji, Evans blue removal from wastewater by rarasaponin-bentonite, *International Journal of Environmental Science and Technology*, 10 (2013) 359-370.
- [131] S. Tunali Akar, T. Alp, D. Yilmazer, Enhanced adsorption of Acid Red 88 by an excellent adsorbent prepared from alunite, *Journal of chemical technology and biotechnology*, 88 (2013) 293-304.
- [132] Y. Bulut, H. Karaer, Adsorption of methylene blue from aqueous solution by crosslinked chitosan/bentonite composite, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 36 (2015) 61-67.
- [133] S. Bouzid, A. Khenifi, K. Bennabou, R. Trujillano, M. Vicente, Z. Derriche, Removal of orange II by phosphonium-modified algerian bentonites, *Chemical Engineering Communications*, 202 (2015) 520-533.
- [134] A. Öztürk, E. Malkoc, Adsorptive potential of cationic Basic Yellow 2 (BY2) dye onto natural untreated clay (NUC) from aqueous phase: mass transfer analysis, kinetic and equilibrium profile, *Applied Surface Science*, 299 (2014) 105-115.
- [135] M. Anggraini, A. Kurniawan, L.K. Ong, M.A. Martin, J.-C. Liu, F.E. Soetaredjo, N. Indraswati, S. Ismadji, Antibiotic detoxification from synthetic and real effluents using a novel MTAB surfactant-montmorillonite (organoclay) sorbent, *RSC Advances*, 4 (2014) 16298-16311.
- [136] D. Fuoco, Classification framework and chemical biology of tetracycline-structure-based drugs, *Antibiotics*, 1 (2012) 1.
- [137] D.J. Diekema, R.N. Jones, Oxazolidinones, *Drugs*, 59 (2000) 7-16.

- [138] W.-T. Jiang, C.-J. Wang, Z. Li, *Intercalation of ciprofloxacin accompanied by dehydration in rectorite*, *Applied Clay Science*, 74 (2013) 74-80.
- [139] Q. Zhang, C. Yang, W. Huang, Z. Dang, X. Shu, *Sorption of tylosin on clay minerals*, *Chemosphere*, 93 (2013) 2180-2186.
- [140] S. Hammami, N. Bellakhal, N. Oturan, M.A. Oturan, M. Dachraoui, *Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated •OH radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: A mechanistic study*, *Chemosphere*, 73 (2008) 678-684.
- [141] J. Carriere, J. Jones, A. Broadbent, *Decolorization of textile wastewaters by ozonation*, *AATCC Book of paper*, (1991) 232.
- [142] G. de Aragao Umbuzeiro, H.S. Freeman, S.H. Warren, D.P. De Oliveira, Y. Terao, T. Watanabe, L.D. Claxton, *The contribution of azo dyes to the mutagenic activity of the Cristais River*, *Chemosphere*, 60 (2005) 55-64.
- [143] K. Sahel, N. Perol, H. Chermette, C. Bordes, Z. Derriche, C. Guillard, *Photocatalytic decolorization of Remazol Black 5 (RB5) and Procion Red MX-5B—Isotherm of adsorption, kinetic of decolorization and mineralization*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 77 (2007) 100-109.
- [144] A. Houas, H. Lachheb, M. Ksibi, E. Elaloui, C. Guillard, J.-M. Herrmann, *Photocatalytic degradation pathway of methylene blue in water*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 31 (2001) 145-157.
- [145] I. Tan, A.L. Ahmad, B. Hameed, *Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies*, *Journal of Hazardous Materials*, 154 (2008) 337-346.
- [146] S.A. Figueiredo, J. Loureiro, R. Boaventura, *Natural waste materials containing chitin as adsorbents for textile dyestuffs: Batch and continuous studies*, *Water research*, 39 (2005) 4142-4152.
- [147] K.-T. Chung, G. Fulk, A. Andrews, *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*, *Applied and Environmental Microbiology*, 42 (1981) 641-648.
- [148] S.H. Lin, C.M. Lin, *Treatment of textile waste effluents by ozonation and chemical coagulation*, *Water research*, 27 (1993) 1743-1748.
- [149] H. Zollinger, *Color chemistry: syntheses, properties, and applications of organic dyes and pigments*, John Wiley & Sons, 2003.
- [150] J.C. Greene, G.L. Baughman, *Effects of 46 Dyes on Population Growth of Freshwater Green Alga *Scenedesmus capricornutum**, (1996).
- [151] L. Little, M. Chillingworth, *Reports on Selected Dyes And Their Effect*, American Dye Manufacturers Institute, New York, (1974).
- [152] A.J. Pik, *Handbook of environmental chemistry, anthropogenic compounds: Vol. 3 Part A*, edited by O. Hutzinger. Springer-Verlag, Berlin. 1980. 274 pp., 61 Figures, 1642 References, \$62.00, in, Pergamon, 1981.
- [153] K. Specht, T. Platzek, *Textile dyes and finishes-Remarks to toxicological and analytical aspects*, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau (Germany)*, (1995).
- [154] R. Cartwright, *Historical and modern epidemiological studies on populations exposed to N-substituted aryl compounds*, *Environmental health perspectives*, 49 (1983) 13.
- [155] K.-T. Chung, C.E. Cerniglia, *Mutagenicity of azo dyes: structure-activity relationships*, *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 277 (1992) 201-220.
- [156] R. Jung, D. Steinle, R. Anliker, *A compilation of genotoxicity and carcinogenicity data on aromatic aminosulphonic acids*, *Food and chemical toxicology*, 30 (1992) 635-660.
- [157] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu, *Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite*, *Dyes and Pigments*, 77 (2008) 327-334.

- [158] L.G. Devi, S.G. Kumar, K.M. Reddy, C. Munikrishnappa, *Photo degradation of Methyl Orange an azo dye by Advanced Fenton Process using zero valent metallic iron: Influence of various reaction parameters and its degradation mechanism*, *Journal of Hazardous Materials*, 164 (2009) 459-467.
- [159] L.A. Galeano, A. Gil, M.A. Vicente, *Effect of the atomic active metal ratio in Al/Fe-, Al/Cu- and Al/(Fe-Cu)-intercalating solutions on the physicochemical properties and catalytic activity of pillared clays in the CWPO of methyl orange*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 100 (2010) 271-281.
- [160] N. Panda, H. Sahoo, S. Mohapatra, *Decolourization of methyl orange using Fenton-like mesoporous Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> composite*, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011) 359-365.
- [161] G.-T. Wei, C.-Y. Fan, L.-Y. Zhang, R.-C. Ye, T.-Y. Wei, Z.-F. Tong, *Photo-Fenton degradation of methyl orange using H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> supported Fe-bentonite catalyst*, *Catalysis Communications*, 17 (2012) 184-188.
- [162] T. Wang, J. Su, X. Jin, Z. Chen, M. Megharaj, R. Naidu, *Functional clay supported bimetallic nZVI/Pd nanoparticles used for removal of methyl orange from aqueous solution*, *Journal of Hazardous Materials*, 262 (2013) 819-825.
- [163] R. Carson, *Silent Spring*, Riverside Press, Cambridge, MA, USA, (1962).
- [164] D. Pimentel, *Amounts of pesticides reaching target pests: environmental impacts and ethics*, *Journal of Agricultural and environmental Ethics*, 8 (1995) 17-29.
- [165] J. Holland, G. Frampton, T. Cilgi, S. Wratten, *Arable acronyms analysed—a review of integrated arable farming systems research in Western Europe*, *Annals of applied biology*, 125 (1994) 399-438.
- [166] D.J. Severn, G. Ballard, *Risk/benefit and regulations, Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*, (1990) 467-491.
- [167] H. Emans, M. Beek, J. Linders, *Evaluation system for pesticides (ESPE). 1. Agricultural pesticides*, (1992).
- [168] A.W. Klein, J. Goedicke, W. Klein, M. Herrchen, W. Kördel, *Environmental assessment of pesticides under directive 91/414/EEC*, *Chemosphere*, 26 (1993) 979-1001.
- [169] J. Linders, R. Luttik, *Uniform system for the evaluation of substances. V. ESPE, risk assessment for pesticides*, *Chemosphere*, 31 (1995) 3237-3248.
- [170] D. Pimentel, L. Levitan, *Pesticides: amounts applied and amounts reaching pests*, *Bioscience*, 36 (1986) 86-91.
- [171] L. Levitan, I. Merwin, J. Kovach, *Assessing the relative environmental impacts of agricultural pesticides: the quest for a holistic method*, *Agriculture, ecosystems & environment*, 55 (1995) 153-168.
- [172] R. Leonard, *Movement of pesticides into surface waters*. In 'Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling'. (Ed. HH Cheng.) pp. 303-49, *Soil Science Society of America: Madison, WI*, (1990).
- [173] M. Schiavon, C. Perrin-Ganier, J. Portal, *état et origine*, (1995).
- [174] A. Taylor, W. Spencer, *Volatilization and vapor transport processes*, *Pesticides in the Soil Environment: Processes, Impacts and Modeling*, (1990) 213-269.
- [175] D.E. Glotfelty, A.W. Taylor, B.C. Turner, W.H. Zoller, *Volatilization of surface-applied pesticides from fallow soil*, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 32 (1984) 638-643.
- [176] O.B. Cope, *Agricultural chemicals and freshwater ecological systems*, *Research in pesticides*, (1965) 115-127.
- [177] D.W. Miller, *Report to Congress, waste disposal practices and their effects on ground water*, (1980).
- [178] S. COHEN, R. CARSEL, S. CREEGER, C. ENFIELD, *POTENTIAL FOR PESTICIDE CONTAMINATION OF GROUNDWATER RESULTING FROM AGRICULTURAL USES*, in:

- ABSTRACTS OF PAPERS OF THE AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, AMER CHEMICAL SOC 1155 16TH ST, NW, WASHINGTON, DC 20036, 1983, pp. 89-PEST.
- [179] M. Leistra, J. Boesten, *Pesticide contamination of groundwater in western Europe, Agriculture, ecosystems & environment*, 26 (1989) 369-389.
- [180] C.J. Schomburg, D.E. Glotfelty, J.N. Seiber, *Pesticide occurrence and distribution in fog collected near Monterey, California, Environmental Science and Technology;(USA)*, 25 (1991).
- [181] D. Gregor, W.D. Gummer, *Evidence of atmospheric transport and deposition of organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in Canadian Arctic snow, Environmental science & technology*, 23 (1989) 561-565.
- [182] Y. Madhun, V. Freed, *Impact of pesticides on the environment, Pesticides in the soil environment: processes, impacts, and modeling.*, (1990) 429-466.
- [183] C.A. Edwards, *The impact of pesticides on the environment*, in: *The Pesticide Question*, Springer, 1993, pp. 13-46.
- [184] H.M. van der Werf, *Assessing the impact of pesticides on the environment, Agriculture, ecosystems & environment*, 60 (1996) 81-96.
- [185] G.A. LeBlanc, *Are environmental sentinels signaling?*, *Environmental health perspectives*, 103 (1995) 888.
- [186] D. Lee Davis, H.L. Bradlow, *Can environmental estrogens cause breast cancer?*, *Scientific American*, 273 (1995) 166-172.
- [187] W.H. Organization, *Public health impact of pesticides used in agriculture*, (1990).
- [188] R. Levine, *Recognized and possible effects of pesticides in humans, Handbook of pesticide toxicology*, 1 (1991) 275-360.
- [189] I. Mahmood, S.R. Imadi, K. Shazadi, A. Gul, K.R. Hakeem, *Effects of Pesticides on Environment*, in: *Plant, Soil and Microbes*, Springer, 2016, pp. 253-269.
- [190] A.A. Jensen, *Chemical contaminants in human milk*, in: *Residue Reviews*, Springer, 1983, pp. 1-128.
- [191] J. Passioura, *Soil conditions and plant growth, Plant, Cell & Environment*, 25 (2002) 311-318.
- [192] S. Elmholt, J. Frisvad, U. Thrane, *The influence of fungicides on soil mycoflora with special attention to tests of fungicide effects on soil-borne pathogens, Pesticide interactions in crop production: beneficial and deleterious effects. CRC, New York*, (1993) 227-243.
- [193] B. Huart, F. Pailler, B. Trique, I. Ricordel, *Protocole d'étude de la diffusion d'un herbicide dans l'écosystème*, in: *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique, Société des experts-chimistes de France*, 1993, pp. 75-86.
- [194] E.M. Thurman, D. Goolsby, M. Meyer, D. Kolpin, *Herbicides in surface waters of the midwestern United States: The effect of spring flush, Environmental Science and Technology*, 25 (1991) 1794-1796.
- [195] P. Lafrance, O. Banton, P. Gagne, *Exportation saisonnière d'herbicides vers les cours d'eau mesurée sur six champs agricoles sous quelques pratiques culturales du maïs (Basses-Terres du St-Laurent), Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 10 (1997) 439-459.
- [196] D.D.R. DE PESTICIDES, M.R.S. LES MIARCHES, *Publique, d'Hydrologie et de Toxicologie, UFR, Cahier de Santé Publique*, 4 18.
- [197] L. Torstensson, H. Cederlund, E. Börjesson, J. Stenström, *Environmental problems with the use of diuron on Swedish railways, Pesticide outlook*, 13 (2002) 108-111.
- [198] S. Cohen, C. Eiden, M. Lorber, *Monitoring ground water for pesticides*, in: *ACS Publications*, 1986.
- [199] D.C. Goody, P.J. Chilton, I. Harrison, *A field study to assess the degradation and transport of diuron and its metabolites in a calcareous soil, Science of the Total Environment*, 297 (2002) 67-83.

- [200] M. Garmouma, M. Blanchard, A. Chesterikoff, P. Ansart, M. Chevreuil, *Seasonal transport of herbicides (triazines and phenylureas) in a small stream draining an agricultural basin: Mélarchez (France)*, *Water research*, 31 (1997) 1489-1503.
- [201] C. Tixier, P. Bogaerts, M. Sancelme, F. Bonnemoy, L. Twagilimana, A. Cuer, J. Bohatier, H. Veschambre, *Fungal biodegradation of a phenylurea herbicide, diuron: structure and toxicity of metabolites*, *Pest Management Science*, 56 (2000) 455-462.
- [202] M. Rodríguez-Cruz, M. Sánchez-Martín, M. Andrades, M. Sánchez-Camazano, *Modification of clay barriers with a cationic surfactant to improve the retention of pesticides in soils*, *Journal of Hazardous Materials*, 139 (2007) 363-372.
- [203] M. Sanchez-Martin, M. Rodriguez-Cruz, M. Andrades, M. Sanchez-Camazano, *Efficiency of different clay minerals modified with a cationic surfactant in the adsorption of pesticides: influence of clay type and pesticide hydrophobicity*, *Applied Clay Science*, 31 (2006) 216-228.
- [204] M. Canle López, M.I. Fernández, S. Rodríguez, J.A. Santaballa, S. Steenken, E. Vulliet, *Mechanisms of Direct and TiO<sub>2</sub>-Photocatalysed UV Degradation of Phenylurea Herbicides*, *ChemPhysChem*, 6 (2005) 2064-2074.
- [205] E. Garrido-Ramírez, B. Theng, M. Mora, *Clays and oxide minerals as catalysts and nanocatalysts in Fenton-like reactions—a review*, *Applied Clay Science*, 47 (2010) 182-192.
- [206] S.R. Pouran, A.A. Aziz, W.M.A.W. Daud, *Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters*, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 21 (2015) 53-69.

## ***CHAPITRE II***

### ***Moyens expérimentaux mis en œuvre***

## II.1 Techniques de caractérisation

### II.1.1 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est la première étape de caractérisation qui suit l'obtention des échantillons. Dans le cadre de notre étude, cette technique a été essentiellement utilisée pour identifier et déterminer les phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

#### II.1.1.1 Principe

Cette technique consiste à irradier un échantillon à l'aide d'un faisceau de rayons X sous un angle  $\theta$  puis à mesurer l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$ . La diffraction des rayons X intervient à chaque fois que la loi de Bragg (II.1) est vérifiée (Figure II.1) :

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (\text{II.1})$$

Avec  $d_{hkl}$  est la distance inter-réticulaire des plans d'indice de Miller ( $hkl$ ) diffractant,  $\theta$  est l'angle d'incidence du faisceau de rayons X arrivant sur l'échantillon et  $\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X incidents.

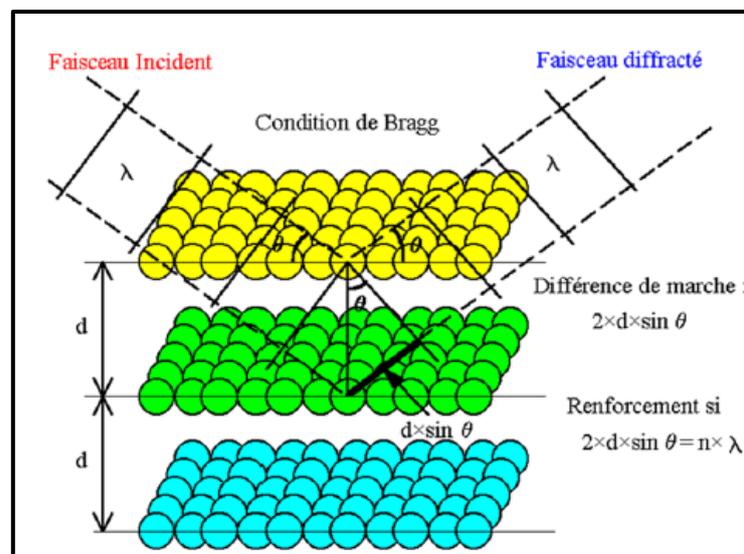


Figure II.1 : Famille de plans cristallins en condition de Bragg

### II.1.1.2 Conditions expérimentales

Les analyses de diffraction des rayons X ont été réalisées avec un diffractomètre des rayons X « X Pert Pro de PHILIPS » de la marque « PANalytical », utilisant les raies  $K_\alpha$  et  $K_\beta$  du cuivre. La configuration Bragg-Brentano en géométrie  $\theta$ - $\theta$  (échantillon fixe) a été utilisée. A l'avant de l'échantillon, les éléments optiques suivants ont été employés : un module de fentes fixes, des fentes de Soller, une fente de  $1^\circ$  et un masque de  $10\text{ mm}$ . A l'arrière de l'échantillon, une fente anti-diffusion de  $5.5\text{ mm}$ , des fentes de Soller et un filtre en nickel (filtrage de la raie  $K_\beta$  du cuivre) ont été employés. Les échantillons ont été balayés sur une gamme angulaire allant de  $5$  à  $90^\circ$ , avec une taille de pas de  $0.004^\circ$  et un temps par pas de  $90\text{ s}$ . Pour l'analyse, les échantillons ont été préalablement broyés dans un mortier à l'aide d'un pilon puis placés dans un porte-échantillon en aluminium.

### II.1.2 Microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique permet de sonder la matière à une échelle nanométrique voire atomique via un faisceau d'électrons de haute énergie.

#### II.1.2.1 Principe

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction entre ces électrons et un échantillon. L'envoi d'un faisceau d'électrons incidents d'énergie  $E_0$  sur la surface d'un échantillon entraîne la formation de différentes particules (Figure II.2).

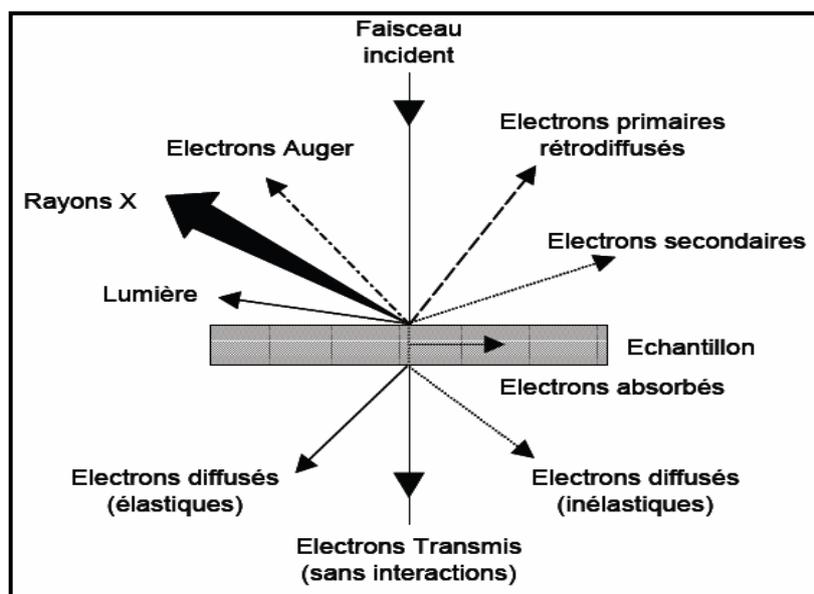


Figure II.2 : Particules émises lors de l'interaction électron-matière

Les trois principaux signaux utilisés en microscopie électronique à balayage sont les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les rayons X.

Les électrons secondaires sont créés par l'éjection d'un électron faiblement lié d'un atome de l'échantillon par un électron incident qui lui a cédé une partie de son énergie. Ces électrons ont une faible énergie cinétique et seuls ceux générés à la surface de l'échantillon peuvent être observés. Ces électrons permettent d'obtenir des renseignements sur la topographie de l'échantillon.

Les électrons rétrodiffusés sont des électrons incidents qui sont rentrés en collision avec des noyaux des atomes de l'échantillon. Ils repartent avec une énergie proche de  $E_0$ . Ces électrons sont sensibles au numéro atomique des atomes de l'échantillon et permettent d'obtenir une image par contraste de numéro atomique.

Les rayons X sont créés par désexcitation d'un atome de l'échantillon suite à son ionisation. L'énergie des rayons X est caractéristique de l'élément et du niveau électronique dont ils sont issus. Leur détection permet donc d'obtenir des renseignements sur la nature chimique des éléments constituant l'échantillon. La technique relative à la détection des rayons X est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS en anglais). Cette méthode permet d'obtenir une analyse élémentaire semi-quantitative et qualitative de l'échantillon étudié.

Dans le cadre de notre étude, le MEB a principalement été utilisé afin d'obtenir deux types d'information : la taille et la morphologie des particules synthétisées (via le signal des électrons secondaires) d'une part ainsi que les éléments (nature et concentration relative) présents au sein de l'échantillon (via le signal des rayons X) d'autre part.

### ***II.1.2.2 Conditions expérimentales***

Le MEB utilisé est de marque « *model LEO1525 from Carl Zeiss SMT AG* ». Un faisceau d'électrons issu d'une pointe en  $\text{LaB}_6$  est plus fin qu'un faisceau issu d'un filament en tungstène et permet donc d'obtenir de meilleures résolutions.

La préparation des échantillons a consisté à suspendre une faible quantité de poudre dans de l'éthanol. Une goutte de la suspension a été prélevée et déposée sur de l'adhésif double face carboné collé à un porte-échantillon en aluminium. Du vernis argenté a été utilisé en remplacement de l'adhésif carboné dans le cas particulier où la concentration en carbone était à semi-quantifier.

### II.1.3 Spectroscopie d'absorption UV-visible

Les propriétés optiques des échantillons dans les domaines de l'UV-visible ont été étudiées par la spectroscopie d'absorption UV-visible.

#### II.1.3.1 Principe

La spectroscopie d'absorption concerne des transitions de l'état fondamental vers un état excité. Elle consiste à mesurer l'atténuation d'un rayon lumineux incident d'intensité  $I_0$  en fonction de la longueur d'onde lorsque celui-ci traverse un milieu homogène d'épaisseur  $l$ ; généralement en solution, contenant une espèce absorbante. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution.

En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution, une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible. Elle est définie comme suit :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\text{Log}T \quad (\text{II.2})$$

T est la transmittance définie par la relation :

$$T = \left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (\text{II.3})$$

Avec :  $I_0$  est l'intensité lumineuse incidente et I est l'intensité lumineuse transmise.

La loi de Beer-Lambert indique que pour une longueur d'onde  $\lambda$ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique  $l$  (épaisseur de la solution traversé par la lumière) :

$$A = \text{Log}\left(\frac{I_0}{I}\right) \varepsilon l C \quad (\text{II.4})$$

A : Absorbance ou densité optique à une longueur d'onde  $\lambda$  (sans unité).

$\varepsilon$  : Coefficient d'extinction molaire, il dépend de la longueur d'onde  $\lambda$  et de la nature chimique de l'entité ( $L.mol^{-1}.cm^{-1}$ ).

$l$  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

C : Concentration de la substance absorbante (mol/L).

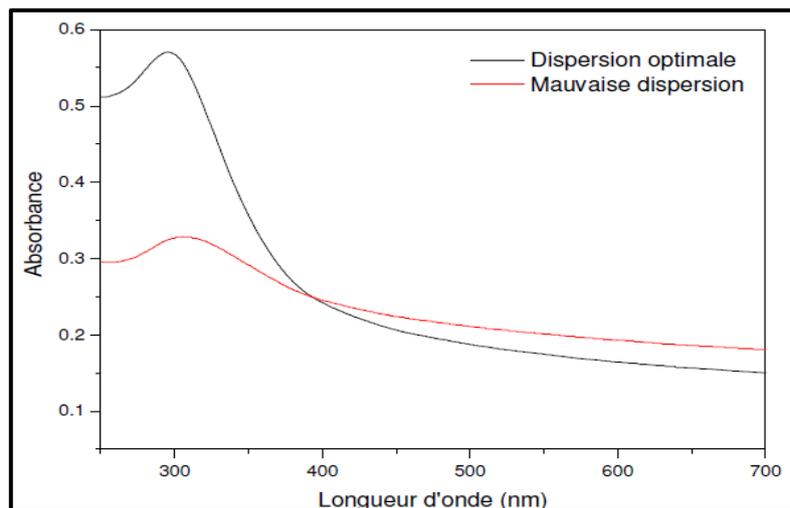
A titre de comparaison entre les différents échantillons synthétisés, le coefficient d'extinction molaire a été calculé à partir de la formule de Beer-Lambert :

$$\varepsilon = \frac{A}{l c} \quad (\text{II.5})$$

### II.1.3.2 Spectres optiques UV-Vis de l'argile

Le spectrophotomètre UV-visible utilisé pour les mesures des spectres d'absorption de l'argile utilisée est de modèle « 260 BIO UV-visible spectrophotometer (Thermo SCIENTIFI) ». Il s'agit d'un spectrophotomètre double faisceau. Un faisceau traverse l'échantillon pendant que l'autre traverse une référence. L'excitation photonique a été fournie par une lampe à décharge au deutérium pour la partie UV et une lampe halogène tungstène pour la partie visible. Des cuves en quartz, matériau transparent au rayonnement UV, de 1 cm de trajet optique ont été utilisées comme support.

La préparation des échantillons a été inspirée de la méthode décrite par Zhang et al. [1]. Après séchage de l'argile à l'étuve à 90 °C pendant 1 h 30 et broyage dans un mortier, les échantillons ont été pesés à l'aide d'une balance de précision  $10^{-4}$  g puis dispersés dans de l'éthanol par passage aux ultrasons. La concentration massique des échantillons d'argiles est de 0.12 g/L. Cette concentration massique se trouve dans l'intervalle de concentration utilisé par Chen et al. [2] (0.08-0.15 g/L) pour les mêmes mesures. Dans la même optique, Sujana et al. [3] ont quant à eux dispersés des particules des échantillons dans du méthanol à une concentration de 0.2 g/L. L'étape de préparation des échantillons est une phase importante où les résultats finaux dépendent d'eux. En effet, une dispersion inhomogène de l'échantillon au sein du solvant diminue fortement ses performances d'atténuation. La figure II.3 illustre l'importance de la qualité de la suspension préparée. Lorsque la dispersion de l'échantillon au sein du solvant est optimale, l'atténuation de la lumière est plus élevée dans la gamme des UV et la transparence est également meilleure dans la gamme du visible.



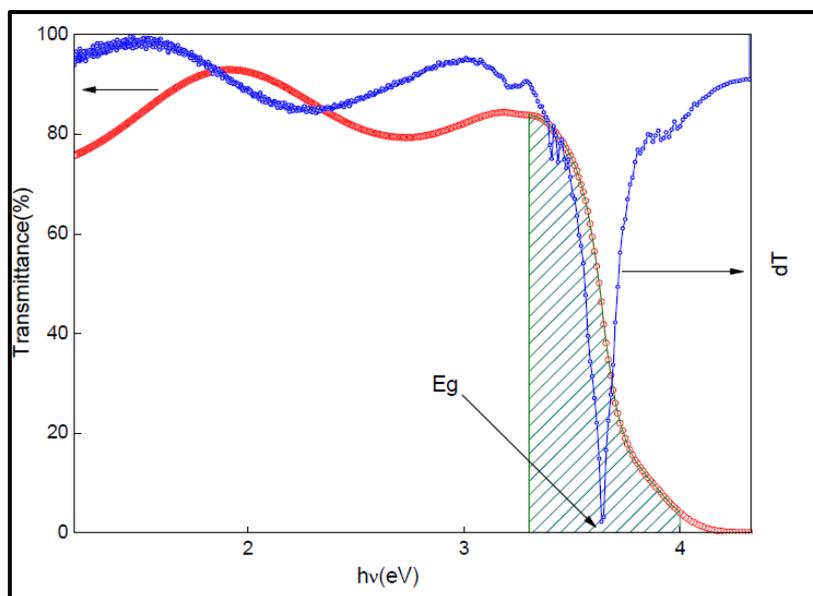
**Figure II.3 :** Influence de la qualité de la suspension sur les performances d'atténuation de la lumière

Avant les mesures, un blanc a été préalablement réalisé avec les deux cuves remplies d'éthanol, solvant des suspensions réalisées. Les échantillons ont été analysés sur une large gamme de longueurs d'onde comprise entre 250 et 750 nm. L'homogénéité et la stabilité des suspensions réalisées ont été vérifiées en mesurant les spectres d'absorption de trois prélèvements différents pour chaque suspension réalisée. Les spectres présentés dans la partie des résultats (Chapitre III) sont le résultat de la valeur moyenne des trois mesures.

### II.1.3.3 Estimation de la bande interdite

La bande interdite ou gap optique d'un semi-conducteur correspond à l'énergie minimale entraînant le phénomène d'absorption de photons. Le calcul du gap est indispensable dans toute étude portant sur des matériaux semi-conducteurs sous forme de couches minces ou des poudres. En effet, l'énergie du gap est d'une caractéristique du matériau étudié et ne dépend pas des conditions d'élaboration d'une manière notable.

Au cours de ce travail, nous allons déterminer l'énergie du gap optique de l'argile à partir des spectres de transmittance ou d'absorbance selon la méthode de dérivée en utilisant le logiciel origin (zone hachurée de la Figure II.4) [4].



**Figure II.4 :** Méthode de dérivée pour la détermination du gap optique

### II.1.4 Fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence des rayons X ou la fluorescence X (SFX ou FX) est une technique d'analyse chimique. Lorsque les atomes d'un échantillon sont irradiés par un rayonnement X primaire à haute énergie, des électrons sont éjectés sous forme de photoélectrons. On a alors un déficit en électrons sur un ou plusieurs couches électroniques. L'atome devient alors un ion, il est dans un état instable. Pour retrouver une meilleure stabilité, le trou laissé sur l'orbitale va être comblé par un électron provenant d'une couche électronique plus extérieure. De telles transitions sont accompagnées par une émission d'énergie, sous forme d'un rayonnement X secondaire, c'est la fluorescence.

Le spectre des rayons X émis par la matière est caractéristique de la composition de l'échantillon, en analysant ce spectre, on peut en déduire la composition élémentaire, c'est-à-dire les concentrations massiques en éléments.

L'analyse chimique élémentaire de l'échantillon d'argile a été effectuée à l'aide d'un Spectromètre à fluorescence X de type « *Perkin Elmer-240, LECO-SC 132* », à dispersion de longueur d'ondes 1 kW. Ce type d'analyse chimique a été réalisé au laboratoire de la réactivité chimique et de la photoréactivité, Université Coruña, Espagne.

### II.1.5 Analyse thermique

Le but des analyses thermiques est de préciser le comportement d'un matériau au cours du chauffage en se basant sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par ce matériau, quand il subit des modifications de ses propriétés physico-chimiques, par exemple un changement de phase, une modification de structure, une décomposition, une oxydation, une déshydratation, une variation de volume, etc. L'analyse thermique permet d'observer ces modifications en fonction de la température. Parmi les techniques mises en œuvre, on peut citer l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG).

L'ATG consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon lorsque celui-ci est soumis à une montée de température sous atmosphère contrôlée. Cette variation peut être une perte dans le cas d'une émission de vapeur par exemple ou un gain dans le cas d'une oxydation par exemple. Certaines réactions ne s'accompagnant pas de variation de masse, l'ATG est souvent couplée à l'ATD.

L'ATD consiste respectivement à mesurer la différence de température  $\Delta T$  et de flux de chaleur entre un échantillon et une référence inerte (généralement un creuset vide en alumine) en fonction du temps ou de la température lorsqu'ils sont soumis aux mêmes variations de température sous atmosphère contrôlée. Ces mesures ont été réalisées afin de caractériser l'état

de décomposition des échantillons. On enregistre ainsi  $\Delta T$  en fonction de la température. Ceci permet de détecter des pics de transformations endothermiques et exothermiques.

Les analyses thermiques ont été réalisées au laboratoire de la réactivité chimique et de la photoréactivité, Université Coruña, Espagne, à l'aide d'un appareil de type « *TA Instruments SDT 2960* », chauffé de l'ambiante à 1000 °C avec une vitesse de montée en température de 10 °C/min.

### II.1.6 Granulométrie macroscopique

L'analyse granulométrique est effectuée grâce à une colonne de tamis (0.063, 0.08, 100, 160, 200 et 315  $\mu\text{m}$ ). On emboîte les tamis les uns sur les autres, dans un ordre tel que la progression des ouvertures soit croissante du bas de la colonne vers le haut. En partie inférieure, on dispose un fond étanche qui permettra de récupérer les fillers pour une analyse complémentaire. Un couvercle sera disposé en haut de la colonne afin d'interdire toute perte des particules fines pendant le tamisage.

On pèse une quantité ( $P_0$ ) d'argile broyée et séchée à l'étuve à 105 °C et on verse la en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique (Figure II. 5).



*Figure II.5 : Série de tamiseuses utilisée*

## II.2 Analyse qualitative et quantitative (méthode d'analyse) de polluants

Deux méthodes d'analyse ont été envisagées dans ce travail. Pour le méthyle orange (MO) et le linuron (LN), l'analyse quantitative est réalisée par la spectrophotométrie UV-visible. Cependant, pour un éventuel contrôle des polluants dosés par la première technique, nous avons opté pour la chromatographie HPLC vue sa grande précision.

### II.2.1 Analyses par spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée.

La détermination de la concentration des composés étudiés est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine UV-visible. Cette technique est une méthode de dosage directe qui nécessite la courbe d'étalonnage. Pour l'expérimenter, nous avons utilisé un spectrophotomètre « *Jenway 6505 UV/Vis spectrophotomètre* » pour le (MO) et un spectrophotomètre « *Libra biochrom* » pour (LN), dont le principe repose sur un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde qui traverse l'échantillon, ainsi qu'un détecteur en sortie de cuve qui mesure l'absorption du rayon incident.

### II.2.2 Analyse de polluants par la Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC en anglais) est une technique de séparation et d'analyse des constituants à la fois qualitative et quantitative. Elle est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile.

Dans cette technique, un solvant ou un mélange de solvants (*phase mobile* ou *éluant*) parcourt une colonne contenant des particules poreuses (colonne remplie). Cette phase solide est appelée *phase stationnaire*. A l'instant initial, le mélange à séparer est injecté à l'entrée de la colonne où il se dilue dans la phase mobile qui l'entraîne à travers la colonne. Si la phase stationnaire a été bien choisie, les constituants du mélange ou *solutés* sont inégalement retenus lors de la traversée de la colonne. De ce phénomène appelé rétention, il résulte que les constituants du mélange injecté se déplacent tous moins vite que la phase mobile et que leurs vitesses de déplacement sont différentes. Ils sont ainsi élués de la colonne les uns après les autres et donc séparés. Un détecteur placé à la sortie de la colonne couplé à un enregistreur permet d'obtenir un tracé dans le temps appelé chromatogramme. En présence du fluide porteur seul, le signal est constant, constituant la *ligne de base* ; au passage de chaque soluté séparé, le signal enregistré par le détecteur approprié prend la forme d'un pic. Dans des conditions chromatographiques données, le *temps de rétention* (temps au bout duquel un composé est élué de la colonne et détecté)

caractérise qualitativement une substance. L'amplitude de ces pics, ou encore l'aire limitée par ces pics et la prolongation de la ligne de base permet de mesurer la concentration de chaque soluté dans le mélange injecté après une procédure de calibration.

Dans cette étude, nous avons utilisé un appareil de type Spectra System, Thermo Fisher Science équipé d'un détecteur à barrette de diodes (*PDA UV 6000 LP*), une colonne *C18 ODS-2* (4.6 x 150 mm DI 5  $\mu$ m), un échantillonneur automatique (*AS300*) et une pompe d'alimentation solvant (*P4000*). Les solvants sont le méthanol et l'acétonitrile (*HPLC Ultra Gradient Grade*).

### II.2.3 pH-mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur de type « *M210, Meter Lab* ». L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH= 4, pH= 7 et pH= 10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) et en utilisant la soude ( $NaOH$ ) pour les milieux basiques.

## II.3 Réacteurs d'oxydation utilisés

### II.3.1 Irradiation monochromatique à 254 nm

Les irradiations monochromatiques à 254 nm ont été réalisées dans un dispositif constitué d'une enceinte cylindrique, équipée d'une lampe UV germicide, à vapeur de mercure basse pression (*General Electric 15W G15TB*), placée le long d'un axe du dispositif. L'autre axe est occupé par un réacteur en quartz (Figure II.6). La lumière émise est monochromatique principalement à 253.7 nm (Figure II.7).

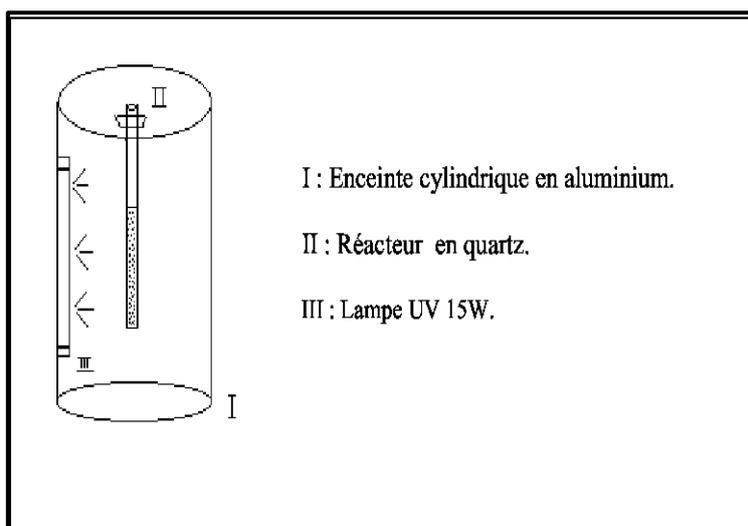


Figure II.6 : Dispositif d'irradiation monochromatique à 254 nm.

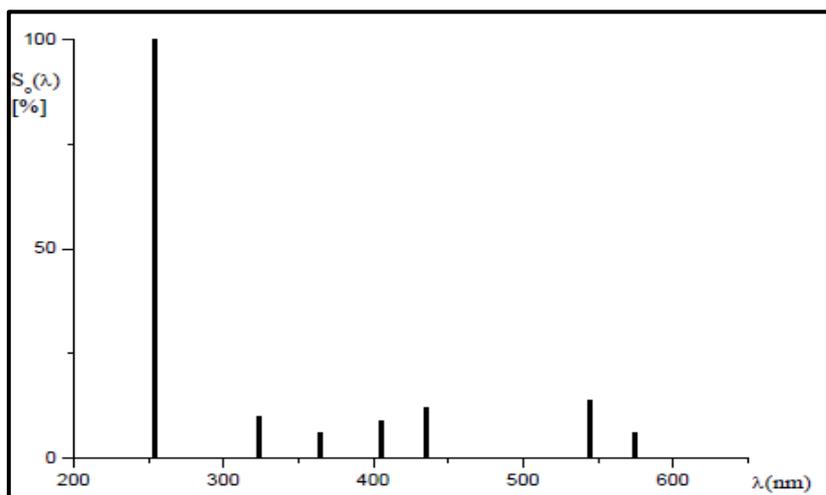


Figure II.7 : Spectre d'émission de la lampe à 254 nm.

### II.3.2 Irradiation polychromatique entre 300 et 450 nm

Ce système d'irradiation, utilisé en photocatalyse, est constitué d'un tube fluorescent de type « Philips TLD 15 W/05 » placé à l'un de deux axes focaux d'un cylindre à base circulaire (Figure II.8). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (Figure II.9).

Le réacteur en pyrex à double enveloppe permettant une circulation d'eau, est placée selon l'autre axe focal. Ce réacteur doit répondre à deux impératifs : éviter la perte du réactif par évaporation, d'une part, et permettre le renouvellement en oxygène, d'autre part. L'homogénéité du milieu est assurée par une agitation magnétique.

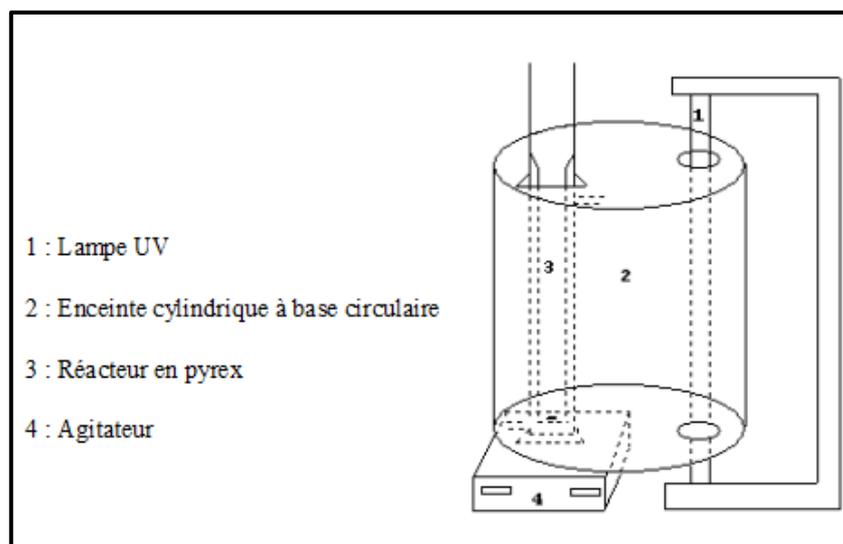
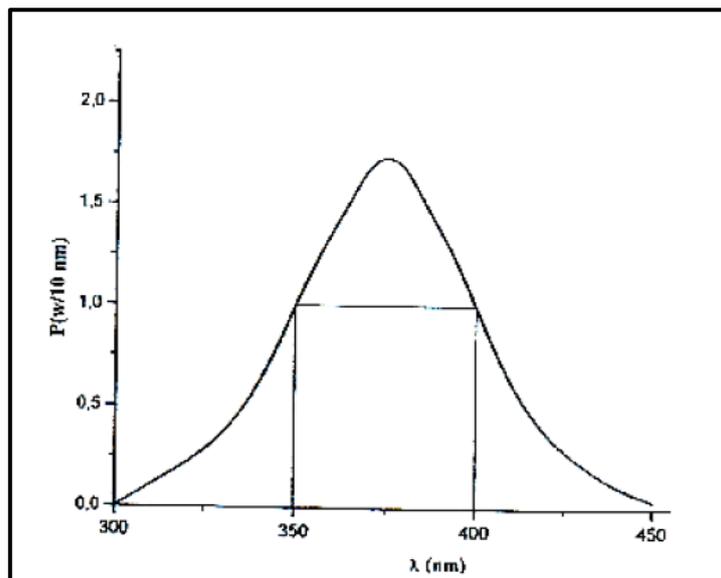


Figure II.8 : Dispositif d'irradiation entre 300 et 450 nm

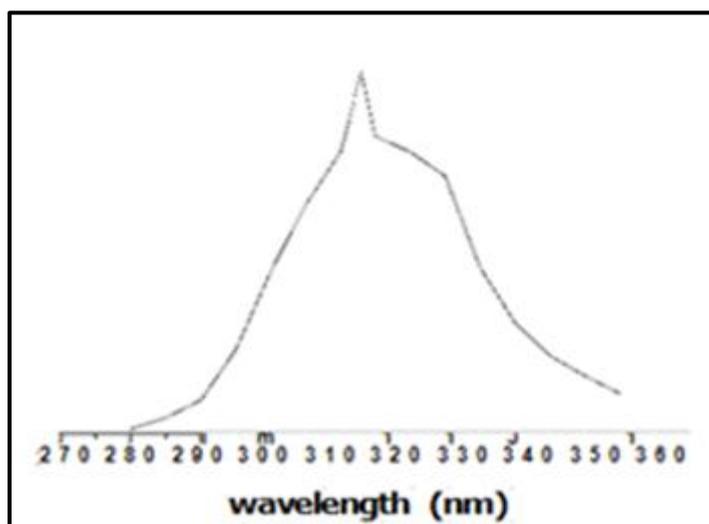


**Figure II.9 :** Spectre d'émission d'une lampe polychromatique entre 300 et 450 nm

### II. 3.3 Irradiation polychromatique entre 275 et 350 nm

La lampe utilisée est un tube fluorescent de type « *DUKE 20 W GL20E* », placée le long d'un axe du dispositif, l'autre axe est occupé par un réacteur en quartz.

L'enceinte utilisée est équipée d'une lampe fluorescente type « *DUKE Sun lamp 20W GL20E* » émettant entre 275-350 nm avec un maximum d'émission à 310 nm (Figure II.10). En réalité cette lampe présente aussi des raies à 366, 405, 436 et 546 nm. On peut sélectionner la plage de longueurs d'ondes d'irradiations souhaitées en faisant varier la nature de réacteur (pyrex ou quartz). Dans le réacteur en pyrex l'échantillon est irradié entre 290 et 350 nm seulement, alors dans le réacteur en quartz l'échantillon est irradié dans la plage 275-350 nm.



**Figure II.10 :** Spectre d'émission de la lampe polychromatique entre 275-350 nm

### II.3.4 Irradiation polychromatique entre 254 et 578 nm

La source d'irradiation utilisée est une lampe UV-visible à vapeur de mercure moyenne pression modèle « *Heraeus TQ 150* » située verticalement à l'intérieur d'un tube d'immersion en quartz émettant un rayonnement polychromatique principalement à 254, 313, 365, 405, 436, 546 et 578 nm (Figure II.11 et II.12). Le flux de photons mesurés à 365 nm, était  $2.38.10^{-6}$  *Einstein.s<sup>-1</sup>*, déterminée par actinométrie avec  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$  [5].

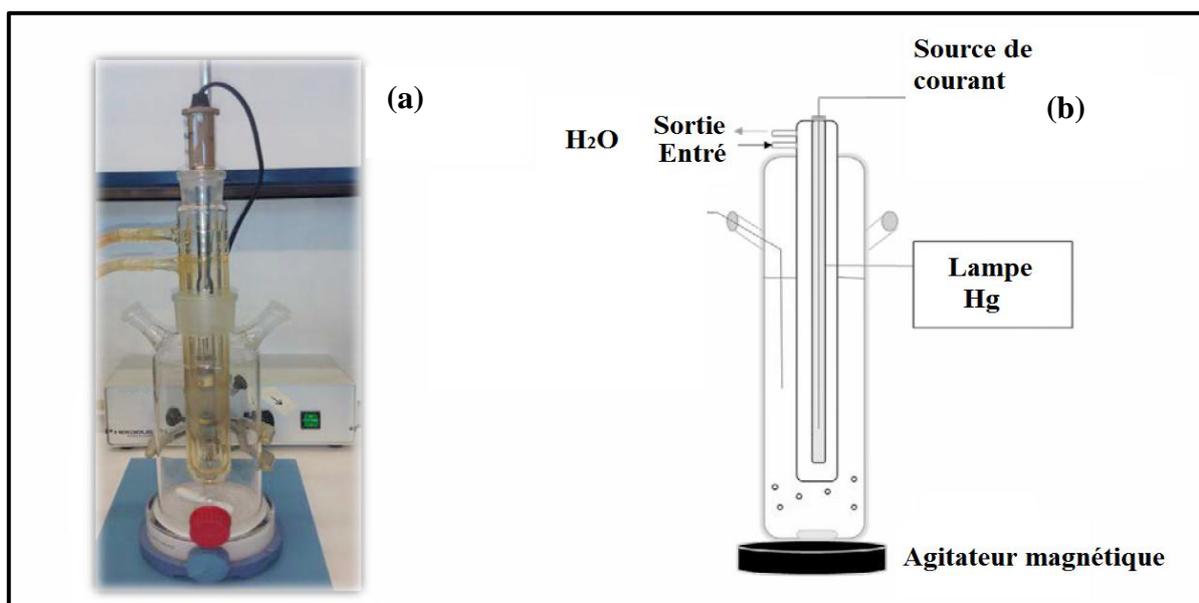


Figure II.11 : Réacteur à lame interne (a) et schéma (b)

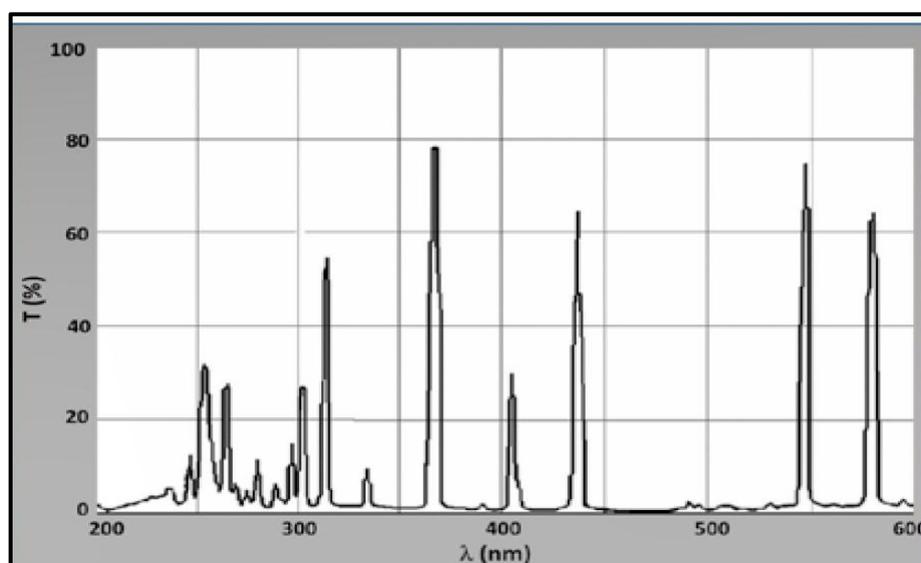


Figure II.12 : Spectre d'émission de la lampe TQ 150

### II.3.5 Réacteur solaire

Toutes les expériences photocatalytiques ont été réalisées sous la lumière solaire naturelle sur le toit de Laboratoire des Techniques Innovantes de Préservation de l'Environnement (LTIPE) de l'Université des frères Mentouri de Constantine à Chaab-Errassas (Algérie, la latitude  $36^{\circ} 17'$  et la longitude  $6^{\circ} 37'$ ) en utilisant comme photoréacteur des bouteilles en verre (Schott-Duran, Allemagne) de volume total égal à 250 mL (Figure II.13 et II.14) avec des couvercles en verre (Schott-Duran, Allemagne) afin de permettre au rayonnement solaire de pénétrer dans le photoréacteur dans toutes les directions.



Figure II.13 : Dispositif expérimental

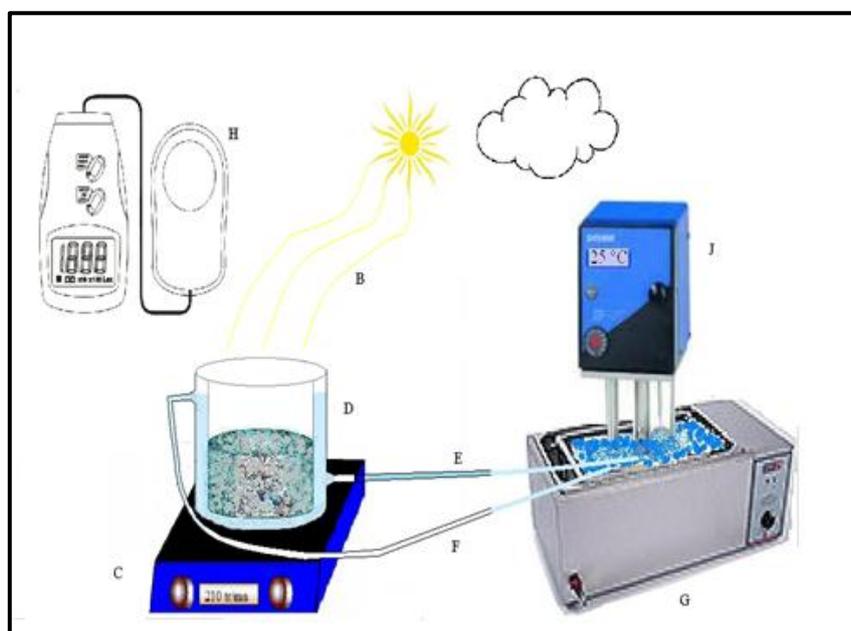


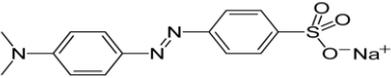
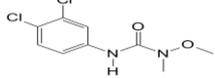
Figure II. 14 : Réacteur de photo réduction des MO sous lumière solaire.

*B : Irradiation solaire, C : Agitateur magnétique, D : Réacteur à double parois, E : Entrée d'eau, F : Sortie d'eau, G : Bain thermostaté, H : Luxmètre, J : Thermostat*

Tableau II.1 : Liste des produits chimiques utilisés

Produit	Formule brute	Provenance	Pureté (%)
Méthyle orange	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	Merck	99.5
Linuron	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$	Chem. Service	98
Bichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	Fluka	97
Sulfate de sodium	$Na_2SO_4$	Acros	99
Chlorure de sodium	$NaCl$	Fluka	99.5
Sulfate d'argent	$Ag_2SO_4$	Merck	99
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Acros	96
Acide chloridrique	$HCl$	Prolabo	99
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	Merck	99
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$	Fluka	33
Acide perchlorique	$HClO_4$	Merck-Proanalysis	60
Thiosulfate de sodium	$Na_2S_2O_3$	Acros	99
Acide oxalique	$C_2H_2O_4$	Biochem Chemefarme	98
Acide citrique	$C_6H_8O_7$	Janssen Chimica	99
Acide benzoïque	$C_7H_6O_2$	Biochem Chemefarme	97
Argile	L'échantillon a été prélevé d'un gisement dans le Tassili du Hoggar (Tamanrasset)		

Tableau II.2 : Propriétés physico-chimiques des polluants étudiés

Nom	Méthyle orange	Linuron
Famille	Azoïque	Herbicide Urées
Formule brute	$C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$	$C_9H_{10}Cl_2N_2O_2$
Appellation chimique	4-dimethyl amino azo benzène-4'-sulfonic acid sodium salt	1-(3,4-dichlorophenyl)-3-methoxy-3-methylurea
Masse molaire	327.33 g/L	(249.094 ± 0.013) g/mol
Solubilité dans l'eau (g/L)	5.20 à 20 °C	75 mg/L dans l'eau à 25 °C
$\lambda_{max}$ (nm)	465	246
pKa	3.4	11.94
Structure		
Provenance	Merck	Chem. Service
Pureté	99.5	98
Dose létale ou concentration (LD)	60 mg/kg (rat, oral)	1 146 mg/kg (rat, oral) >2 500 mg/kg (rat, peau)

## Références

- [1] Y. W. Zhang, R. Si, C. S. Liao, C. H. Yan, C. X. Xiao, Y. Kou, *Facile alcoholothermal synthesis, size-dependent ultraviolet absorption, and enhanced CO conversion activity of ceria nanocrystals*, *The Journal of Physical Chemistry B*, 107 (2003) 10159-10167.
- [2] H. I. Chen, H. Y. Chang, *Synthesis of nanocrystalline cerium oxide particles by the precipitation method*, *Ceramics International*, 31 (2005) 795-802.
- [3] M. Sujana, K. Chattopadhyay, S. Anand, *Characterization and optical properties of nanoceria synthesized by surfactant-mediated precipitation technique in mixed solvent system*, *Applied Surface Science*, 254 (2008) 7405-7409.
- [4] Y. Bouzmit, Y. Beggah, A. Boukerika, A. Lahreche, F. Ynineb, *New co-spray way to synthesize high quality ZnS films*, *Applied Surface Science*, 284 (2013) 936-941.
- [5] H. Kuhn, S. Braslavsky, R. Schmidt, *Chemical actinometry (IUPAC technical report)*, *Pure and Applied Chemistry*, 76 (2004) 2105-2146.

# ***CHAPITRE III***

## ***Résultats et discussions***

Dans le but de la recherche de nouvelles méthodes attractives, moins onéreuses et surtout moins polluantes visant la dégradation de la matière organique, plusieurs procédés ont vu le jour. Parmi ces techniques, on trouve le traitement par la procédure photo-Fenton.

Dans ce chapitre, nous allons donner brièvement les matériels utilisés dans cette étude, les techniques expérimentales et les méthodes impliquées dans la réalisation pratique, ainsi que les résultats obtenus.

### **III.1 Choix des polluants**

Le choix des polluants a été orienté entre autres par les critères suivants :

- ✓ Ce choix a été basé sur la résistance de cette molécule à l'oxydation.
- ✓ Non-biodégradabilité.
- ✓ Des composés très utilisés dans l'industrie chimique.
- ✓ Analyse simple par spectrophotométrie UV-visible.
- ✓ Sa haute solubilité dans l'eau.

### **III.2 Produits chimiques utilisés et polluants étudiés**

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique (Tableau III.1). Ils ont été utilisés sans purification préalable. Cependant, les propriétés physico-chimiques des polluants étudiés sont regroupées dans le tableau III.2.

### **III.3 Préparation et caractérisation des échantillons d'argile**

#### **III.3.1 Préparation des échantillons d'argile**

L'argile utilisée dans ce travail est une argile de couleur rouge, prélevée du gisement Hoggar-Tassili, situé au sud-est de l'Algérie (Figure III.1). L'argile prélevée a subi les opérations suivantes :

- Concassage des roches d'argile en morceaux par un mortier ;
- Séchage dans l'étuve pendant 24 heures à la température  $T = 65\text{ }^{\circ}\text{C}$  ;
- Broyage d'argile dans un broyeur à billes ;
- Tamisage de la poudre d'argile avec une colonne de tamis de différentes ouvertures, varient entre 315 et  $0.063\text{ }\mu\text{m}$ .

L'argile a été caractérisée afin d'obtenir les propriétés physico-chimiques qui nous aident à comprendre leur influence sur la photodégradation des polluants.



**Figure III.1** : Photos de l'argile utilisée :  
(a) : Argile non broyée, (b) : Argile en poudre

### III.3.2 Caractérisation des échantillons d'argile

#### III.3.2.1 La granulométrie

La granulométrie est l'étude de la distribution de la taille des particules d'un solide divisé. La méthode granulométrique largement employée et peu coûteuse. Cette technique consiste à diviser un solide pulvérulent en le faisant passer à travers des tamis. Les particules les plus fines traversent le tamis mis en vibration (le passant), alors que les grosses particules sont retenues (le refus).

Les répartitions granulométriques de l'argile étudiée sont regroupées dans le tableau III.1. On remarque que l'argile est formée des grains (ou des particules) de tailles fines, dont 50 % ont un diamètre inférieur à  $0.08 \text{ mm}$  ; valeur inférieure à  $2 \mu\text{m}$ , représentant donc la fraction argileuse de l'argile. De plus, on voit également que les proportions des particules de taille située entre  $0.08$  et  $315 \mu\text{m}$ , sont variées entre 9.5 et 18 %. Les grains ayant un diamètre inférieur à  $40 \mu\text{m}$  sont traités par sédimentation afin d'obtenir des particules inférieures à  $2 \mu\text{m}$ .

**Tableau III.1** : Analyse granulométrie de l'argile naturelle par la méthode de tamisage

<b>Taille des grains</b>	<b>% des grains</b>
$d \text{ (mm)} < 0.063$	40
$0.063 < d < 0.08$	10
$0.08 < d < 100$	11
$100 < d < 160$	9.5
$160 < d < 200$	10.5
$200 < d < 315$	18

**III.3.2.2 Fluorescence X**

Les résultats de l'analyse chimique par la fluorescence X sont donnés dans le tableau III.2. L'analyse de l'argile montre qu'elle est composée de trois oxydes majeurs :  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  se présente comme la composante principale de l'argile. Il représente plus de 52 % en proportion massique (Figure III.2). Ce qui justifie la couleur rouge de l'argile étudiée. Tandis que, la teneur élevée en  $\text{SiO}_2$  et  $\text{Al}_2\text{O}_3$  montre que les échantillons sont des aluminosilicates ; propriété caractéristique des phyllosilicates. Par ailleurs, la teneur aux deux oxydes  $\text{CaO}$  et  $\text{SO}_3$  est un peu élevée indiquant l'existence de la calcite et la pyrite, respectivement. Par ailleurs, les autres composés sont en proportion mineurs.

**Tableau III.2 : Composition chimique de l'argile naturelle obtenue par la fluorescence X**

<b>Formule du composé</b>	<b>Composition (%)</b>
$\text{SiO}_2$	19.2
$\text{Al}_2\text{O}_3$	16.3
$\text{K}_2\text{O}$	0.90
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	52.5
$\text{MgO}$	0.58
$\text{TiO}_2$	0.83
$\text{Na}_2\text{O}$	1.2
$\text{CaO}$	2.1
$\text{P}_2\text{O}_5$	0.51
$\text{Cl}$	0.70
$\text{SO}_3$	4.7
$\text{MnO}$	0.20
$\text{ZrO}_2$	0.015
$\text{Cr}_2\text{O}_3$	0.023
$\text{BaO}$	0.017
$\text{CuO}$	0.033
$\text{Rb}_2\text{O}$	0.007
$\text{ZnO}$	0.032
$\text{NiO}$	0.013
$\text{SrO}$	0.015
$\text{CoO}$	0.001
$\text{Y}_2\text{O}_3$	0.004
$\text{Sc}_2\text{O}_3$	0.011

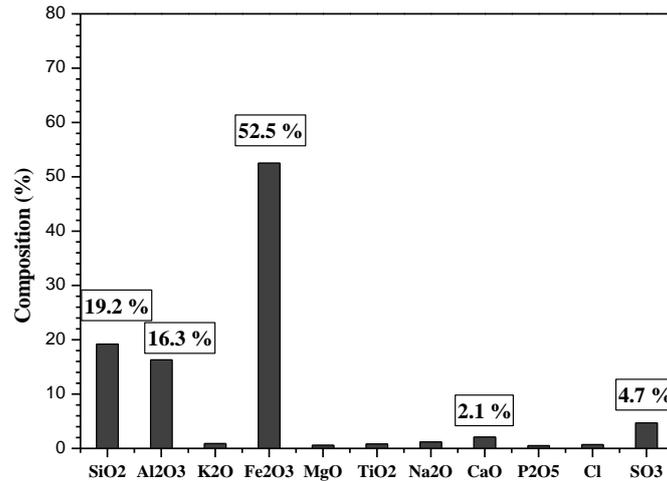


Figure III.2 : Taux de la composition chimique d'argile

### III.3.2.3 Analyse par diffraction des rayons X

On rapporte sur la figure III.3, le diffractogramme de l'argile étudiée. On observe que la majorité des pics de diffraction sont attribués à l'hématite ou  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, comme montre la fiche JCPDS 33-0664. On voit que le diffractogramme montre également la présence de quelques pics qui correspondent aux minéraux suivants : le quartz, la kaolinite, l'illite, la magnétite, la pyrite et la calcite, comme indiquent les fiches JCPDS : 46-1045, 14-0164, 43-0685, 19-0629, 42-1340 et 47-1743, respectivement.

Par conséquent, les résultats de diffraction des rayons X confirment que l'hématite ou l'oxyde de fer est le minéral le plus dominant dans l'argile.

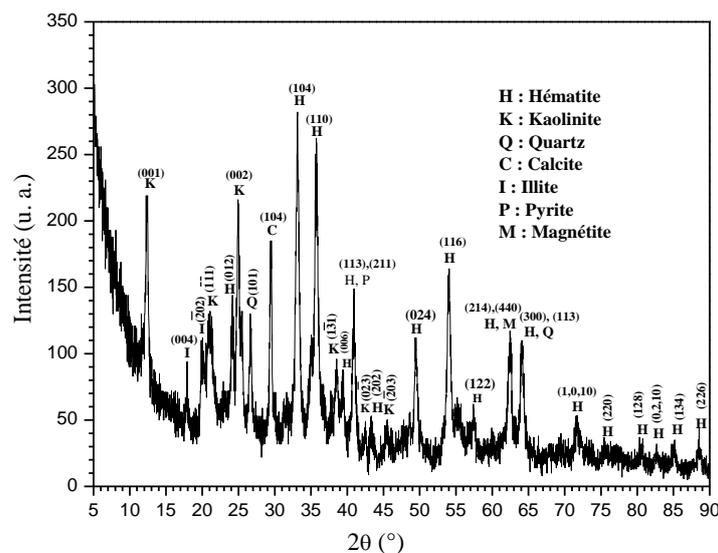


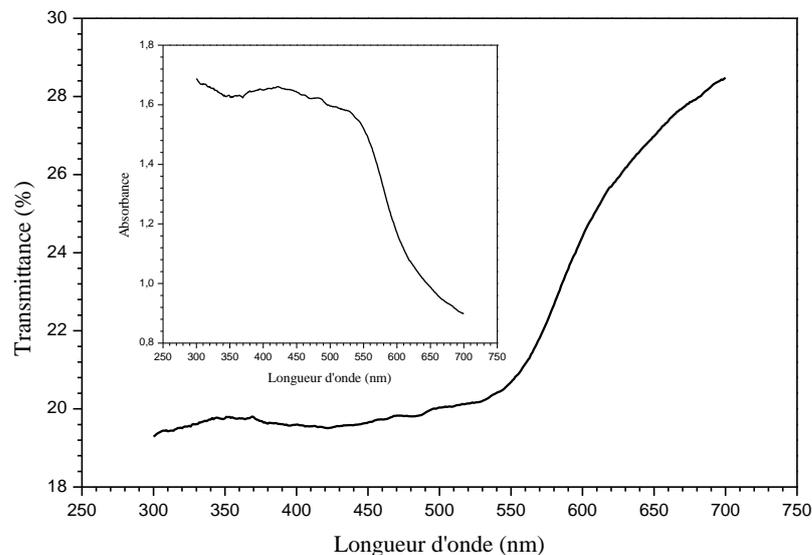
Figure III.3 : Diffractogramme RX d'argile

### III.3.2.4 Spectroscopie UV-visible

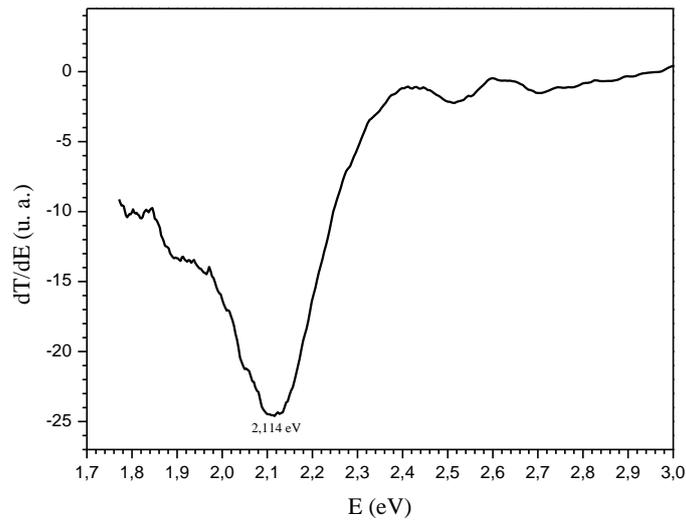
La figure III.4 illustre les spectres de transmittance et d'absorbance de l'argile utilisée. L'allure générale des spectres est identique à celui d'un semi-conducteur car en physique, l'hématite est considérée comme un semi-conducteur de type n [1].

En effet, le spectre de transmittance est composé d'une région de forte absorption ou de faible transmittance qui correspond à l'absorption fondamentale ( $\lambda < 550 \text{ nm}$ ). Entre 550-700 nm, le spectre commence à croître. Cette coupure correspond au gap optique (bande interdite) de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  ; tous les photons d'énergie supérieure au gap sont absorbés au lieu d'être transmis. Cette absorption est due à la transition électronique de la bande de valence vers la bande de conduction. La variation de la transmission dans cette région est exploitée pour la détermination du gap [2].

L'exploitation du spectre de transmission selon la méthode de dérivée en utilisant le logiciel origin conduit à la détermination de l'énergie du gap. On remarque que la courbe  $dT/dE$  montre une forte bande située aux environs de 2.114 eV (Figure III.5), ce qui est en bon accord avec la valeur d'écart de la bande interdite de l'hématite ou  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  [3].



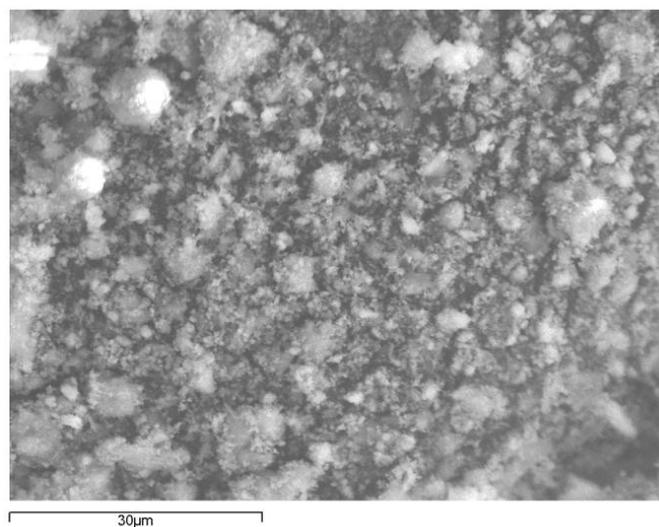
**Figure III.4 :** Spectre de transmission et d'absorbance d'argile



*Figure III.5 : Courbe de dérivée de transmission d'argile*

### **III.3.2.5 Microscope électronique à balayage**

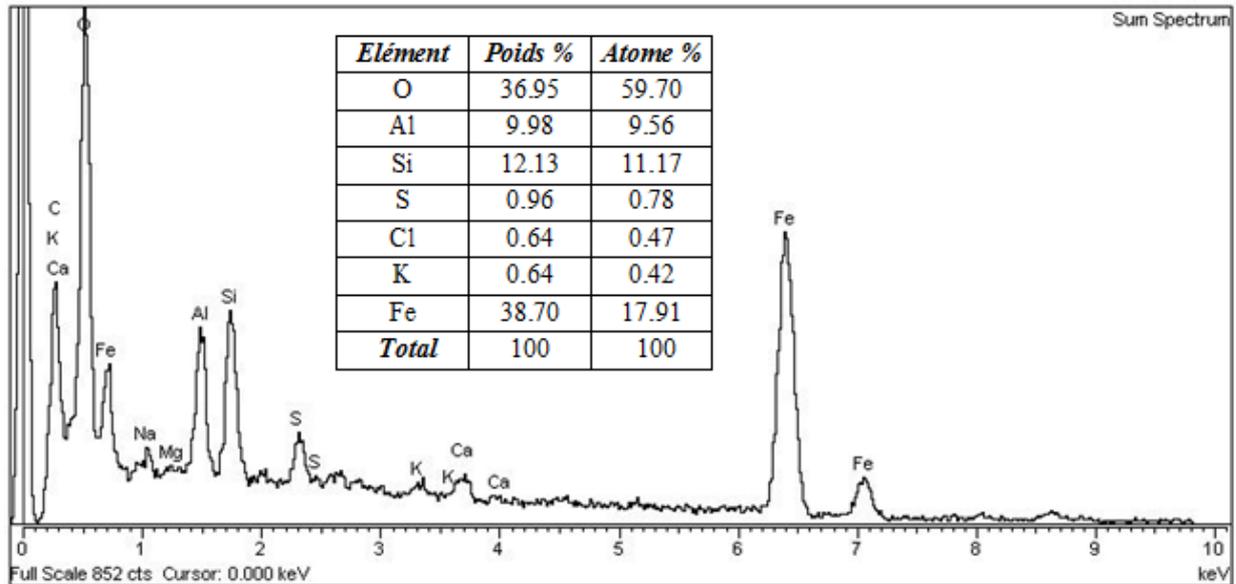
La caractérisation de la morphologie de l'argile a été réalisée par le microscope électronique à balayage (MEB). La figure III.6 montre que l'argile est composée de grains microscopiques de différentes tailles et de forme irrégulière, uniformément répartis à la surface.



*Figure III.6 : Image MEB d'argile*

Pour déterminer la composition chimique et la concentration des éléments dans l'argile, une analyse par spectroscopie à dispersion d'énergie de rayons X (EDS) a été effectuée. Le

spectre EDS de la figure III.7 qui présente des pics bien définis, confirme la présence des éléments chimiques suivants : Si, Al, Fe, Ca, O et S. Ceci est également confirmé par la fluorescence (Tableau III.3). Les pourcentages atomiques et massiques des éléments sont résumés dans le tableau inséré dans la figure. On observe clairement la prédominance des pics de fer et d'oxygène, ce qui confirme la présence d'hématite dans le film d'analyse.



**Figure III.7 :** Spectre EDS et pourcentages atomiques et massiques des éléments d'argile

### III.3.2.6 Analyse thermique

Les résultats des analyses thermiques concernant l'analyse thermique différentielle (ATD) et l'analyse thermogravimétrique (ATG) de l'argile étudiée, sont représentés sur la figure III.8. Le thermogramme d'ATD montre trois pics endothermiques et un pic exothermique. Le premier pic endothermique situé entre 25 et 200 °C correspond à la déshydratation de l'eau adsorbée et l'eau absorbée dans l'espace interfoliaire des minéraux argileux [4]. Le départ de cette eau est confirmé par une perte de masse égale à 2.4 %. Cependant, le deuxième faible pic endothermique situé à 295 °C accompagné d'une perte de masse d'environ 1.3 %, est attribué à la combustion de la matière organique [5]. Tandis que le troisième pic endothermique situé à 520 °C qui est caractérisé par la perte de masse 5.7 %, est assigné à la déshydroxylation de la kaolinite et sa transformation en métakaolinite [4]. De plus, la courbe d'ATD montre aussi un pic exothermique à 963 °C dû à la transformation de la métakaolinite en mullite [6]. Ce pic ne présente aucune perte de masse. En effet, la perte de masse totale de l'argile est égale à 9.4 %.

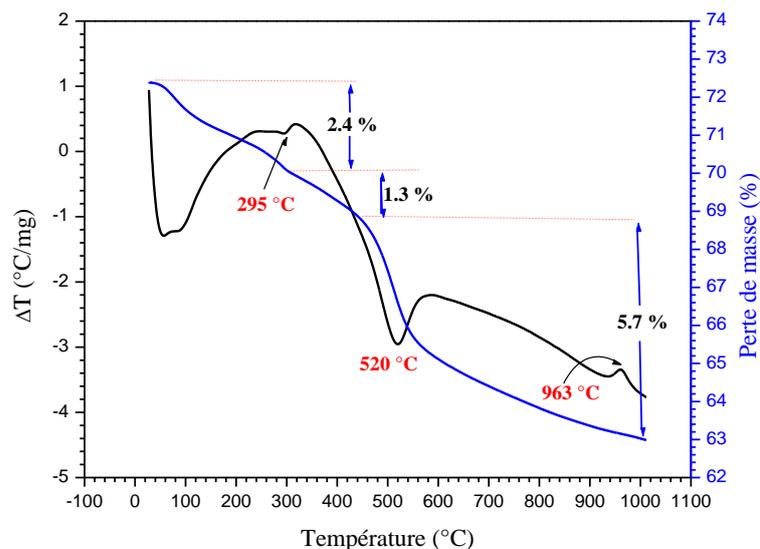


Figure III.8 : Courbes ATD et ATG d'argile

### III.4 Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée en gardant le même mode opératoire pour toutes les expériences de dégradation. Le polluant est dissous dans 500 mL d'eau distillée pour avoir une concentration de  $5 \times 10^{-4}$  mol/L. Chaque fois, on prépare une solution diluée de  $10^{-4}$  mol/L à partir de cette solution mère. Les mesures de pH ont été effectuées à l'aide d'un pH-mètre de type M 210, Meter Lab, équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre est préalablement étalonné avec des tampons (pH = 4, pH = 7 et pH = 10).

#### I.4.1 Solution pour la photocatalyse hétérogène

Pour les expériences de la photocatalyse hétérogène, le catalyseur (argile) est placé dans un réacteur en pyrex ou quartz de capacité 80 mL et la solution du colorant est ajoutée par la suite. L'irradiation commence après 30 min d'agitation pour que l'équilibre d'adsorption soit atteint. Un échantillon est prélevé après une période du temps adéquate. L'argile est éliminée par filtration sur filtres millipores (0.45  $\mu$ m).

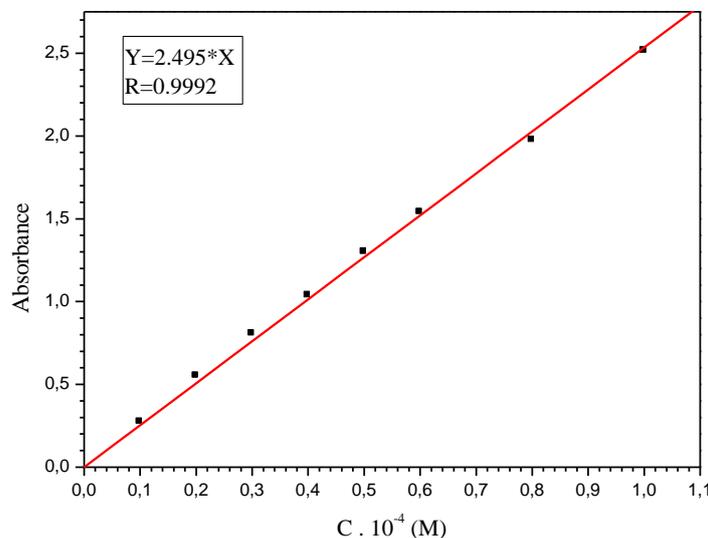
### III.5 Caractéristiques spectrales des polluants

#### III.5.1 Spectrophotométrie d'absorption UV-visible

Les différents échantillons méthyle orange (MO) prélevés au cours du traitement, ont été analysés par un spectrophotomètre « Jenway 6505 UV/Vis spectrophotomètre », à une longueur

d'onde correspondante au maximum d'absorbance du colorant. Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 *cm*.

La courbe d'étalonnage du méthyle orange est montrée sur la figure III.9.



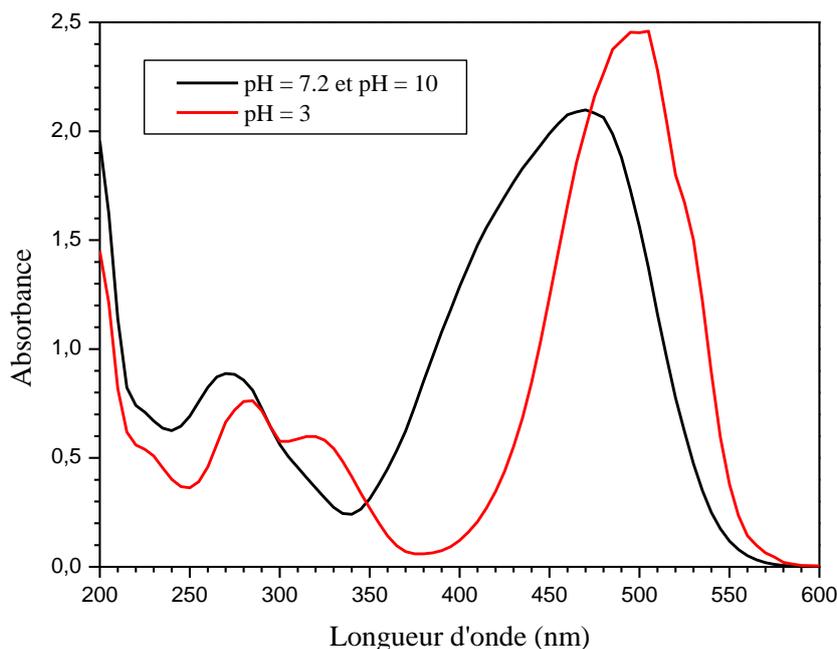
**Figure III.9 :** Courbe d'étalonnage du méthyle orange.

### III.5.2 Spectre d'absorption UV-visible du méthyle orange

Le spectre d'absorption UV-visible d'une solution aqueuse de MO ( $10^{-4}$  mol/L) à pH libre ( $\text{pH}_{\text{libre}}$ ) égale à 7.2 présente deux bandes d'absorption (Figure III.10), une bande caractéristique principale avec un maximum d'absorption situé à 465 nm avec un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 20790 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  et une deuxième bande d'absorption de faible intensité située à 275 nm dont le coefficient d'extinction molaire est égal à  $\epsilon = 9590 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ . La bande visible  $\lambda_{\text{max}} = 465 \text{ nm}$  est due à la transition  $\pi \rightarrow \pi^*$  du groupement azo. Cette dernière est responsable de la coloration orange qui caractérise le MO à cette valeur du pH.

En milieu acide ( $\text{pH}=3,0$ ), on remarque que le spectre d'absorption UV-visible du MO sous forme moléculaire, présente un déplacement bathochromique de la bande principale située à 520 nm, et un effet hyperchrome où il y a une augmentation significative du coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = 24770 \text{ L.M}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ , et la bande secondaire se déplace à 285 nm. Par contre à  $\text{pH} = 10$ , la forme anionique prédomine dont on voit aucun déplacement de la bande principale et la seconde bande ; elles sont situées à 465 nm et 275 nm, respectivement.

Les principales caractéristiques spectrophotométriques des deux formes de MO sont rassemblées dans le tableau III.3.



**Figure III.10 :** Spectre d'absorption UV-visible du MO ( $10^{-4}$  mol/L) en solution aqueuse

**Tableau III.3 :** Principales caractéristiques spectrophotométriques des formes de MO

<i>Forme moléculaire</i>		<i>Forme anionique</i>	
$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	$\epsilon$ ( $L \cdot M^{-1} \cdot cm^{-1}$ )
520	24770	465	20790
285	7960	275	9590

### III.5.3 Spectre d'absorption UV-visible du linuron

Le spectre d'absorption UV d'une solution aqueuse du LN ( $1.53 \times 10^{-4}$  mol/L) présente une bande caractéristique principale correspondant à des transitions de type  $\pi \rightarrow \pi^*$  (Figure III.11), avec un maximum d'absorption situé à 246 nm et un coefficient d'extinction molaire  $\epsilon = (16\,500 \pm 50) L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ , et une faible bande d'absorption située à 282 nm dont le coefficient d'extinction molaire est égal à  $(1\,340 \pm 50) L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ .

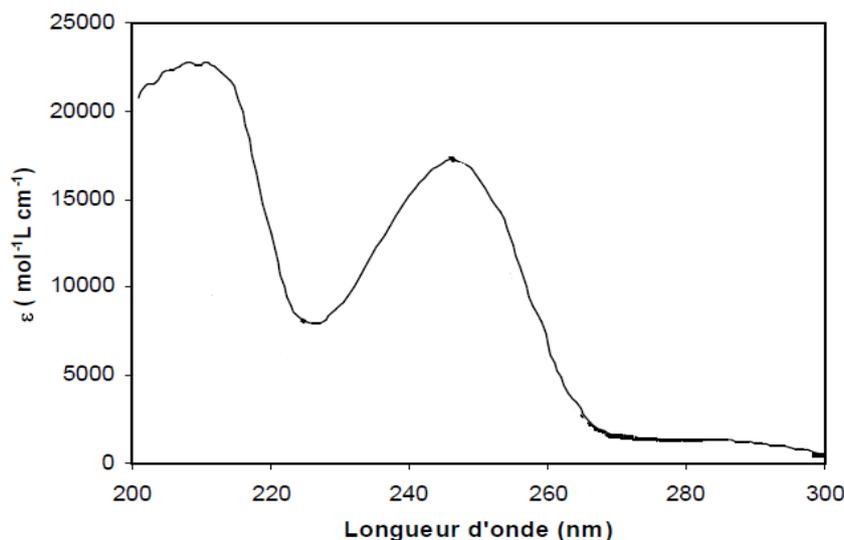


Figure III.11 : Spectres d'absorption UV du linuron :  $[LN] = 1,5310^{-4}$  mol/L

## III.6 Dégradation de méthyle orange par les procédés photochimiques

### III.6.1 Adsorption de MO sur l'argile

L'adsorption du polluant à la surface du media catalytique est une étape importante du processus de la dégradation photocatalytique. Cette adsorption aboutit à un équilibre entre la quantité de polluant adsorbée (colorant) sur le media et celle en phase aqueuse. La quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en *mol/g* et la concentration du colorant (MO) en phase liquide à l'équilibre ( $C_e$ ), sont des paramètres importants à connaître. Ces paramètres ont été obtenus en mettant en contact un adsorbant (l'argile) en présence d'une solution de méthyle orange à des concentrations  $C_0$  connues dans une cuve agitée à l'abri de la lumière et à température ambiante. Les cinétiques d'élimination décrivent les vitesses de réaction qui permettent de déterminer le temps de contact mis pour atteindre l'équilibre d'adsorption. C'est une étape importante dans toute étude d'adsorption. Pour cela, nous avons suivi les cinétiques d'adsorption du colorant et pesticide, pour une concentration initiale de  $3 \text{ mg/L}$ , avec des masses de  $1 \text{ g}$  de l'argile utilisée. Le phénomène catalytique dépend en effet du transfert de réactif à la surface externe du catalyseur, du transfert de réactif au sein même du solide et de la réaction chimique proprement dite qui a lieu à la surface du catalyseur. Les phénomènes d'adsorption, à savoir la physisorption et chimisorption, sont également décrits ainsi que leurs modélisations cinétiques. Enfin, la modélisation de la cinétique de la réaction catalytique globale par une loi de Langmuir Hinshelwood, c'est-à-dire l'ensemble des phénomènes d'adsorption-désorption et de la réaction chimique surfacique, est décrite ainsi que les hypothèses sur lesquelles repose ce modèle.

Les composés dégradés par la réaction photocatalytique sont ceux qui se trouvent adsorbés en surface du catalyseur, car ils peuvent entrer en contact avec les espèces radicalaires oxydantes (par exemple  $\cdot\text{OH}$ ) générées à la surface du photocatalyseur excité. Le modèle de Langmuir est le plus employé dans la littérature pour décrire les réactions photocatalytiques. Ce modèle fut développé à l'origine pour décrire des réactions hétérogènes en phase gazeuse. Il fut employé la première fois pour décrire des réactions liquide-solide au début des années 80. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- ✓ A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- ✓ Une seule molécule de substrat est adsorbée par site d'adsorption.
- ✓ L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface.
- ✓ La vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution.
- ✓ Les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique  $v$  est proportionnelle à la quantité de substrat adsorbé à la surface du catalyseur, notée  $Q$ , ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat.

$$v = -\frac{dC}{dt} = K.\theta = k.\frac{Q_e}{Q_{\max}} \quad (\text{III.1})$$

On rappelle l'équation de Langmuir décrivant l'adsorption d'un composé à la surface d'un solide. La quantité de substrat adsorbée à l'équilibre  $Q_e$  dépend de la concentration en solution à l'équilibre, notée  $C_e$  :

$$Q_e = \frac{K.Q_{\max}.C_e}{1 + K.C_e} \quad (\text{III.2})$$

Donc directement, on obtient l'expression suivante de la vitesse initiale  $v_{LH}$  comme fonction de la concentration  $C$  :

$$v_{L-H} = \frac{k.K.C}{1 + K.C} \quad (\text{III.3})$$

L'équation (III.3) est souvent utilisée au temps  $t=0$ . La linéarité du tracé de  $\frac{1}{V_0}$  en fonction de

$\frac{1}{C_0}$  permet de vérifier l'adéquation des cinétiques de dégradation au modèle de Langmuir

Hinshelwood. L'ordonnée à l'origine de la droite donne  $\frac{1}{k_r}$  et le coefficient directeur de la droite donne  $\frac{1}{K_r \cdot K_s}$ . Il faut remarquer que les hypothèses d'existence du modèle de Langmuir

Hinshelwood sont très restrictives. En pratique, il est parfois difficile de toutes les vérifier. Le modèle LH reste cependant le modèle cinétique le plus répandu en photocatalyse hétérogène et permet de modéliser les données expérimentales obtenues lors de la dégradation photocatalytique de nombreux composés.

La vitesse d'élimination du polluant dépend de la concentration  $C_0$  et le processus est décrit par la réaction pseudo d'ordre un [7]:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad (III.4)$$

$K_{app} (min^{-1})$  est la constante de vitesse apparente. L'intégration de l'équation (III.4) donne :

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} t \quad (III.5)$$

### III.6.2 Cinétique d'adsorption du MO

Cette étude a pour objectif de vérifier si le colorant méthyle orange s'adsorbe bien sur les minéraux argileux et aussi de comparer leurs efficacités. Elle nous permettra de déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du colorant.

Toutes les études d'adsorption de MO menées dans un bécher de 0.5 L. Il est parfaitement agité par un barreau magnétique et sa température est contrôlée par un thermomètre. La température peut varier de 20 à 23 °C.

De plus le réacteur est maintenu à l'obscurité pendant toute la durée de l'expérience, pour que le catalyseur n'ait pas d'activité photocatalytique parasite.

A l'instant  $t = 0$ , débute la cinétique d'adsorption. Un prélèvement est aussitôt effectué. Ensuite, des échantillons sont prélevés avec des seringues à 2, 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, et 120 minutes. Les échantillons contenant de la poudre de l'argile sont filtrés par des filtres Millipore Miliex PVDF 0.45  $\mu m$ . Les concentrations en MO sont déterminées par spectrométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.12.

Le tracé de  $\ln \frac{C_0}{C}$  en fonction du temps à différentes concentrations ( $C_0$ ) sont paramétrées de manière satisfaisante avec les données expérimentales (Figure III.13). Alors que la cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système, avec la vitesse  $v$  proportionnelle à la quantité  $Q$  adsorbée.

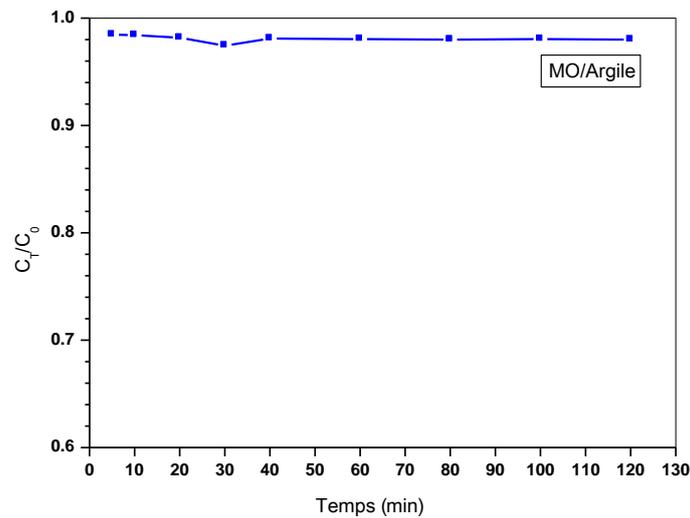


Figure III.12 : Cinétique d'adsorption du MO sur la surface d'argile

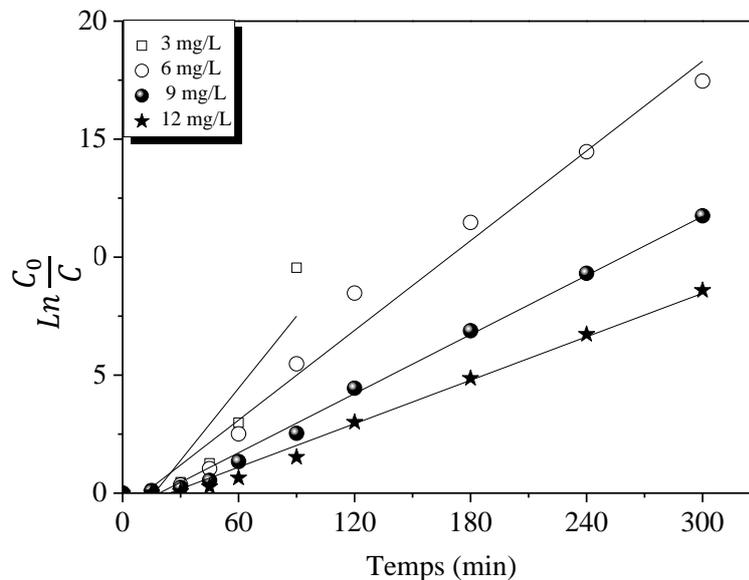
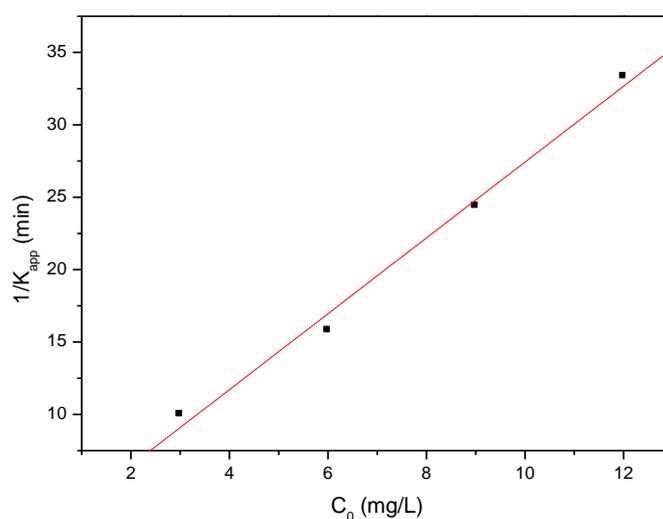


Figure III.13 : Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood :  $pH \approx 6.1$ ,  $T = 25^\circ C$  et  $[Argile] = 1g/L$

**Tableau III.4 :** Constantes de la vitesse en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood

$C_0$ (mg/L)	$R^2$	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )
3	0.872	0.100
6	0.981	0.0633
9	0.991	0.041
12	0.9856	0.030

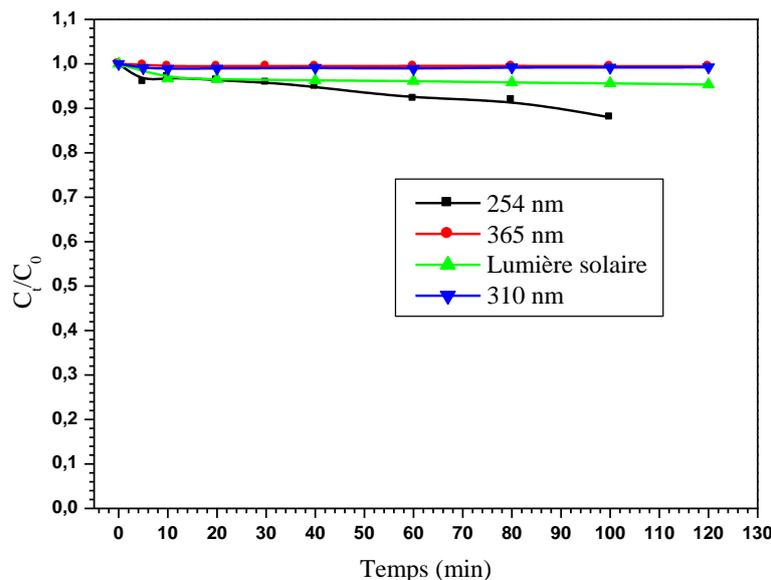
La pente et l'intersection de la droite linéaire de  $1/K_{app}$  en fonction de  $C_0$  (Figure III.14) donne les constantes  $k_r = 0.81 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et  $k_S = 0.46 \text{ L/mg}$ .



**Figure III.14 :** Variation de  $1/K_{app}$  en fonction de la concentration initiale du MO en accord avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood :  $pH \approx 6.5$  et  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### III.6.3 Photolyse directe

La figure III.15 montre que le substrat ne se photolyse pratiquement pas lors d'une irradiation dans le proche UV. Le taux de disparition ne dépasse pas les 0.6 % à 365 nm après 2 heures d'irradiation et 1 % à 310 nm, tandis qu'il atteint les 12 % à 254 nm. L'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le comportement photochimique de polluant, pourrait être expliqué d'une part par les différences relatives des coefficients d'extinction molaire à ces longueurs d'ondes, et d'autre part par la différence d'énergie portée par les irradiations. Nous constatons ainsi que le MO ne s'élimine pas significativement par la photolyse directe. Il est donc indispensable de tester d'autres systèmes de photocatalytique telles que : la photocatalyse hétérogène (Argile/UV<sub>365</sub>) ou homogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254</sub>).



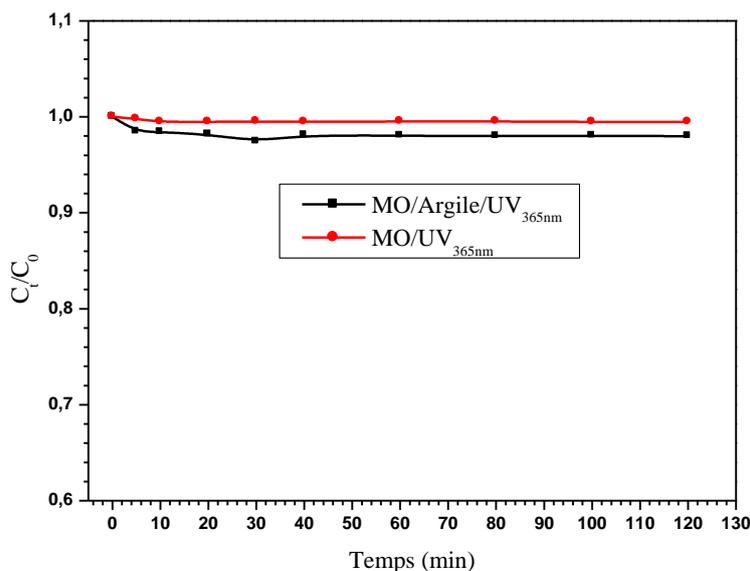
**Figure III.15 :** Cinétique de disparition du MO ( $C_0 = 10^{-4}$  mol/L) irradié à différentes longueurs d'onde à  $pH_{libre} = 7.2$

### III.6.4 Dégradation de MO par la photocatalyse hétérogène

#### III.6.4.1 Système MO/Argile/UV<sub>365</sub>

Dans cette partie, nous allons présenter l'oxydation photocatalytique du MO ( $C_0 = 10^{-4}$  mol/L) en présence d'argile (1 g/L) à  $pH_{libre} = 7.2$  et à température ambiante, irradiée par une lampe polychromatique présentant un maximum d'absorption à 365 nm. Toutes les solutions utilisées en photocatalyse hétérogène sont laissées à l'obscurité sous agitation pendant au moins 30 min avant de procéder à leur irradiation.

D'après les résultats obtenus, on constate qu'après 30 min d'irradiation n'était que de 2.6 %, malgré que la caractérisation de l'argile a montré l'existence d'un taux élevé en fer, précisément sous forme de divers oxyde de fer, le système Argile/MO/UV s'est avéré inefficace pour la dégradation du MO (Figure III.16). Pour la mise à profit cet important taux de fer dans notre matrice inorganique, nous allons procéder par la suite à sa dissolution et/ou photo-dissolution par formation des complexes avec les polycarboxylates.



**Figure III.16 :** Cinétique de disparition du MO ( $C_0=10^{-4}$  mol/L) :  $\lambda_{irr} = 365$  nm,  $[Argile] = 1$  g/L,  $[MO]=10^{-4}$  mol/L,  $pH_{libre} = 7.2$

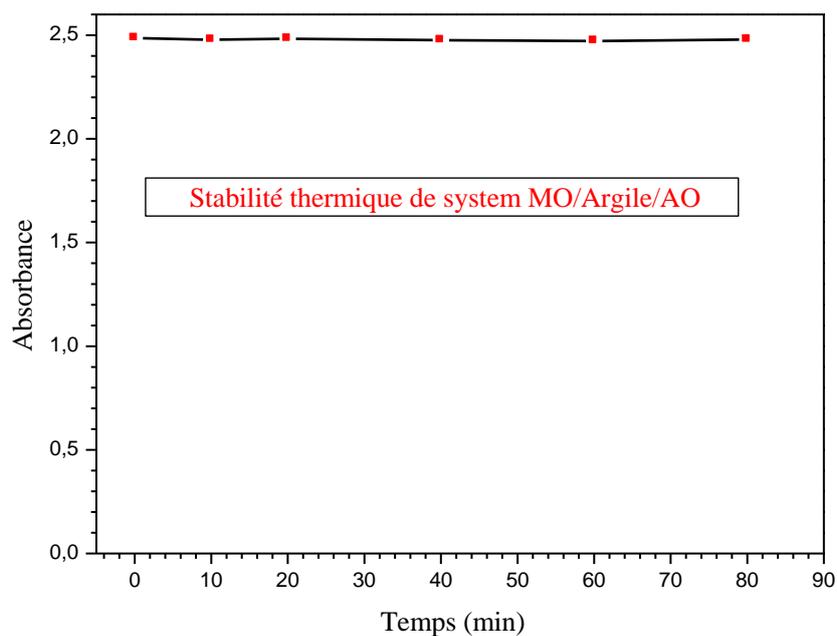
#### III.6.4.2 Système MO/Acide oxalique/Argile /UV<sub>365</sub>

Avant de commencer l'étude photochimique de MO, il a fallu tout d'abord de vérifier la part de la transformation thermique de la réaction entre le colorant et l'acide oxalique à l'obscurité. Pour cette raison, nous avons préparé un mélange de MO ( $10^{-4}$  mol/L) et d'acide oxalique ( $10^{-2}$  mol/L). L'évolution thermique du mélange a été suivie au cours du temps. Le résultat représenté sur la figure III.17 montre un effet thermique négligeable.

#### III.6.4.3 Justification du choix de l'acide oxalique

Il est bien connu que les ions carboxylates forment des complexes avec le fer (FerIII-carboxylate) qui ont une photoréactivité à produire des radicaux hydroxyles sous irradiation avec la lumière visible [8]. Cependant, les complexes fer-carboxylate diffèrent entre eux par leur stabilité et leur photoréactivité vis à vis de substrat étudié.

Le tableau III.5 présente les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II) mesurées à 365 nm pour des complexes formés entre le Fe(III) et différents acides carboxyliques aliphatiques. Les rendements quantiques de production de Fe(II) du ferrioxalate Fe(II) dans le cas du ferrioxalate et du « ferri-tartrate » sont très élevés puisqu'ils sont supérieurs à 1 [9, 10].



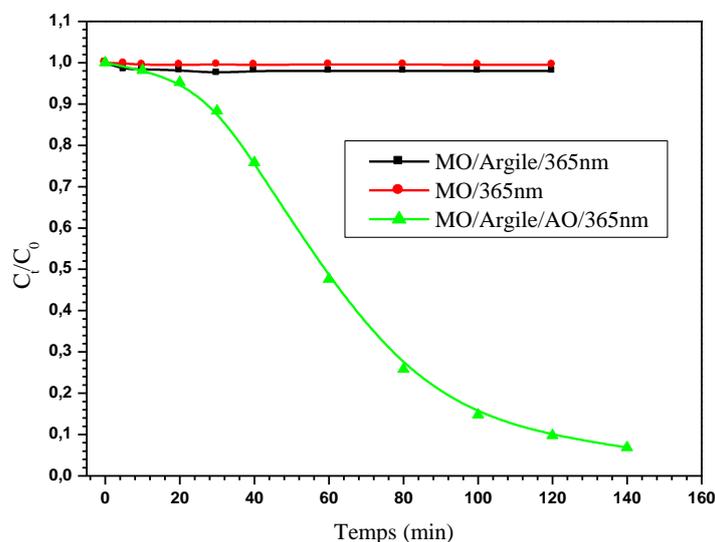
**Figure III.17 :** Transformation thermique de la réaction entre le colorant et l'acide oxalique à l'obscurité

**Tableau III.5 :** Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques [9]

<i>Acides organiques</i>	$\Phi$ Fe(II) à 365 nm
Acide formique	0.05-0.55
Acide maléique	0.20-0.29
Acide oxalique	1.0-1.2
Acide tartrique	1.1
Acide malonique	0.026
Acide malique	0.510
Acide citrique	0.589

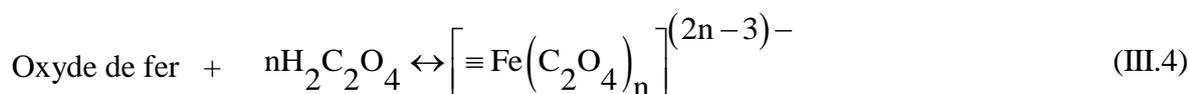
Donc nous avons jugé dans un premier temps nécessaire de tester l'influence de l'ajout de l'acide oxalique au système (MO/Argile/365nm) ayant le rendement quantique le plus élevé. Dans un deuxième temps, nous avons essayé de comparer avec l'effet d'un polyacide carboxylique à rendement moyen (acide citrique). Pour cela, nous avons irradiés une solution du MO ( $10^{-4}$  mol/L) en présence d'une suspension en argile (1 g/L) et d'acide oxalique (AO) ( $10^{-2}$  mol/L) à 365 nm sans tamponner le milieu.

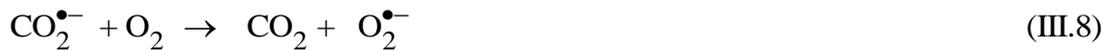
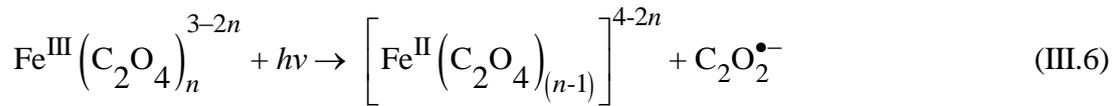
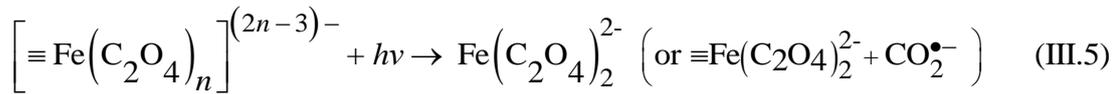
L'introduction de l'acide oxalique dans le système MO/Argile/UV365nm a amélioré significativement le taux de disparition de MO. Le pourcentage de l'élimination est passé de 3 % à 93 % après l'ajout de l'acide oxalique ( $C_2H_2O_4$ ) (Figure III.18). Ce dernier engendre la photo-dissolution d'oxyde de Fer. Il opère comme un donateur protonique et un ligand en même temps.



**Figure III.18 :** Influence de l'ajout de l'acide oxalique sur la dégradation du MO ( $C_0=10^{-4}$  mol/L) :  $\lambda_{irr} = 365$  nm, [Argile] = 1 g/L, [AO] =  $10^{-2}$  mol/L

La dissolution de l'oxyde de fer est supposée avoir lieu via un procédé de photodégradation, comportant un mécanisme compliqué de transfert de charge entre les espèces d'oxalate prédominantes, (à savoir l'oxalate ferrique,  $FeIII (C_2O_4)_3^{3-}$  et l'oxalate ferreux),  $FeII (C_2O_4)_2^{2-}$  agissant aussi comme un catalyseur, et le ligand oxalate sur la surface d'oxyde de fer [11, 12] :





#### III.6.4.4 Etude paramétrique

##### III.6.4.4.1 Effet de la concentration initiale en substrat [MO]

L'influence de la concentration initiale de MO a été étudiée à la température ambiante et à  $\text{pH}_{\text{libre}} = 2.29$ , pour des concentrations fixes en argile 1 g/L et en  $[\text{AO}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ , et des concentrations en MO comprises entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4} \text{ mol/L}$  (Figure III.19).

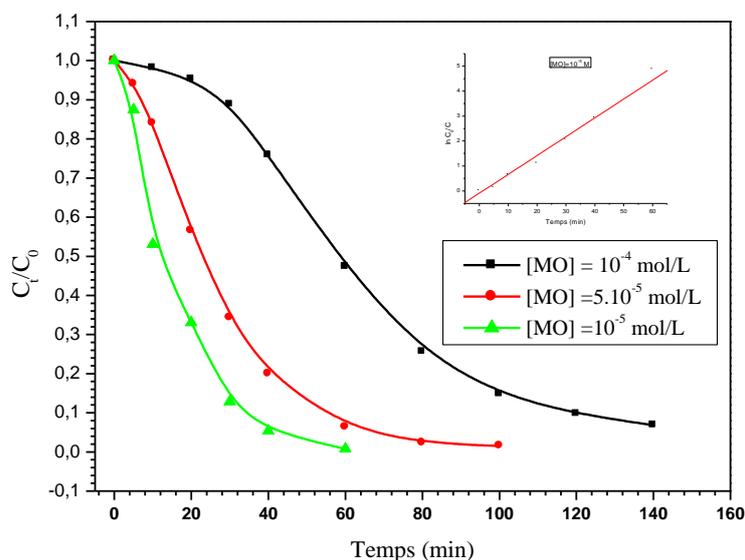
On constate, que la dégradation de MO est plus rapide pour des concentrations plus faibles. Ce phénomène peut être expliqué par le fait que l'augmentation de la concentration initiale du colorant fait diminuer la probabilité des réactions entre les molécules du colorant et les radicaux hydroxyles.

Toutes les courbes cinétiques du système photocatalytique hétérogène type photo-Fenton manifeste un profil auto-catalytique (Figures III.19 et III.20).

Ces cinétiques sont caractérisées par les deux phases distinctes d'un profil autocatalytique :

- Une première phase pendant laquelle le  $\equiv \text{Fe}(\text{III})$  est réduit en  $\text{Fe}(\text{II})$ . La réduction du  $\text{Fe}(\text{III})$  est plus ou moins lente dans l'une des cinétiques pratiquement (plateau de 20 minutes) où la concentration de MO est  $10^{-4} \text{ mol/L}$ , mais sa durée est réduite sous l'influence de divers facteurs, le système permet une photo-réduction efficace du  $\text{Fe}(\text{III})$  en  $\text{Fe}(\text{II})$ .

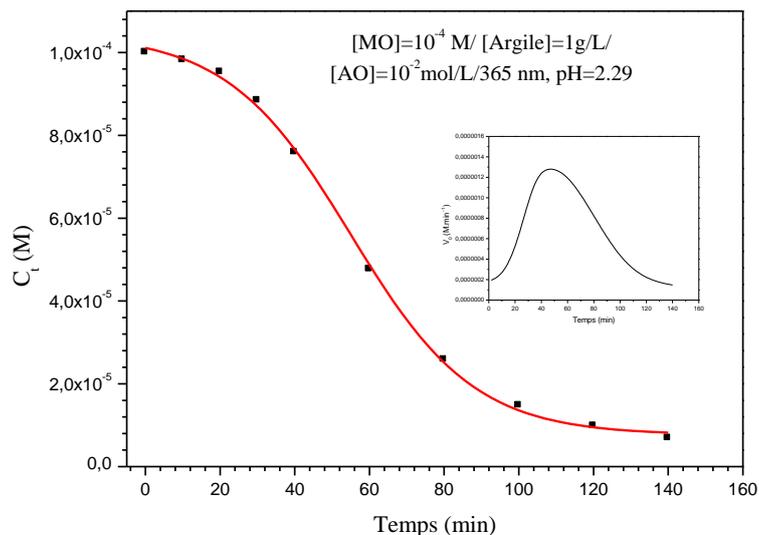
- Une seconde phase marquée par une accélération soudaine de la vitesse de disparition du MO. Dès que le Fe(II) est régénéré, il y a production d'espèces réductrices du Fe(III), telles que  $O_2^{\bullet -}$  et la réduction du Fe(III) est accélérée.



**Figure III.19 :** Influence de la concentration initiale en colorant sur la photodégradation :  
 $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ ,  $[Argile] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[AO] = 10^{-2} \text{ mol/L}$   
 (en insertion : transformée linéaire  $\text{Ln}C_0/C_t = f(t)$  pour MO/Argile/AO)

Pour la concentration  $10^{-4} \text{ mol/L}$  en MO (Figure III.20), l'évolution s'adapte parfaitement à une sigmoïde avec un coefficient de corrélation dépassant 0.999. L'évolution de la vitesse instantanée  $V_t$  ( $V_t = -dC_t/dt$ ) présente un maximum vers  $50 \text{ min}$ . La vitesse maximale est alors de :  $1.33 \times 10^{-6} \text{ M/min}$  (Tableau III.8) et la courbe  $C_t=f(t)$  présente un point d'inflexion à  $t = 50 \text{ min}$ . La vitesse initiale étant de  $1.85 \times 10^{-7} \text{ M/min}$  et le processus se trouve alors auto-accéléré d'un facteur de 7 avant qu'il revienne à une vitesse similaire à sa vitesse initiale soit  $1.47 \times 10^{-7} \text{ M/min}$ . De la même manière pour  $[MO] = 5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ , la courbe présente un point d'inflexion à  $t = 20 \text{ min}$  avec  $V_{max} = 1.24 \times 10^{-6} \text{ M/min}$  soit un facteur d'accélération de 2 ( $V_0 = 6 \times 10^{-7} \text{ M/min}$ ). La vitesse finale est alors de  $2.03 \times 10^{-8} \text{ M/min}$ .

Par contre pour la concentration la plus faible, on remarque que la cinétique obéit fidèlement à une disparition du premier ordre avec  $k_{app} = 7.5 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  et  $t_{1/2} = 9.19 \text{ min}$ .



**Figure III.20 :** Variation de la concentration de MO en fonction du temps 140 min d'irradiation : [Argile]=1 g/L, [MO]= $10^{-4}$  mol/L, [AO] = $10^{-2}$  mol/L (en insertion :  $V=dC_t/dt$ )

#### III.6.4.4.2 Effet de la concentration initiale de l'acide oxalique

La concentration initiale de l'acide oxalique devrait être un facteur clé qui influe sur la photodégradation de MO par le système argile-oxalate. Pour étudier l'effet de la concentration initiale de cet acide sur la photodégradation de MO, une série d'expériences avec une concentration initiale en MO de  $10^{-4}$  mol/L et 1 g/L de l'argile, ont été réalisées sous irradiation UV<sub>365</sub>, en présence de différentes concentrations initiales d'acide oxalique.

Toutes les courbes (Figure III.21) montrent un aspect auto-catalytique rencontré précédemment lors de l'étude de l'effet de la concentration en substrat. Les résultats sont consignés dans le tableau III.6.

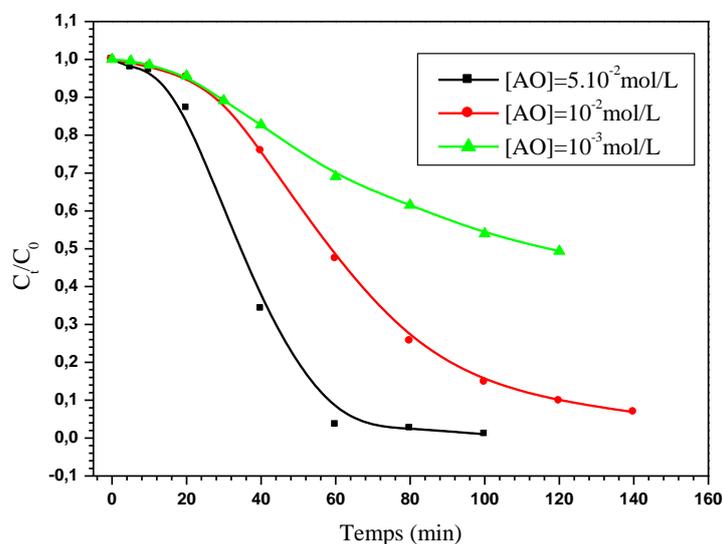
On constate que les vitesses maximales augmentent proportionnellement avec la concentration de AO, alors que le facteur d'accélération évolue dans le sens contraire. Les vitesses initiales et finales sont comparables et de valeurs très faibles par rapport aux  $V_{max}$ . Toutes les courbes  $C_t = f(t)$  prennent un point d'inflexion à  $t_{max} = (45 \pm 5)$  min.

Les vitesses initiales ont été calculées pour un pseudo ordre 0, et les  $V_{max}$  correspondent à la plus grande vitesse de disparition sous effet de l'auto accélération.

En présence de l'oxalate, on a la formation des complexes oxyde de fer-oxalate et un système de type photo-Fenton est réalisé.

Il a été confirmé dans la littérature que la présence simultanée de l'oxyde de fer et de l'oxalate accélère énormément la dégradation de MO. La figure III.21 montre que la dégradation de MO

dépendait fortement de la concentration initiale en acide oxalique. Par conséquent, la dégradation de MO est augmentée de manière significative avec l'augmentation de concentration initiale de cet acide, et la disparition totale du substrat a été observée au bout de 100 minutes pour la plus forte concentration en AO ( $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ ).



**Figure III.21 :** Influence de la concentration initiale de l'acide oxalique sur la photodégradation du colorant :  $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ ,  $[\text{Argile}] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{MO}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 2.29$

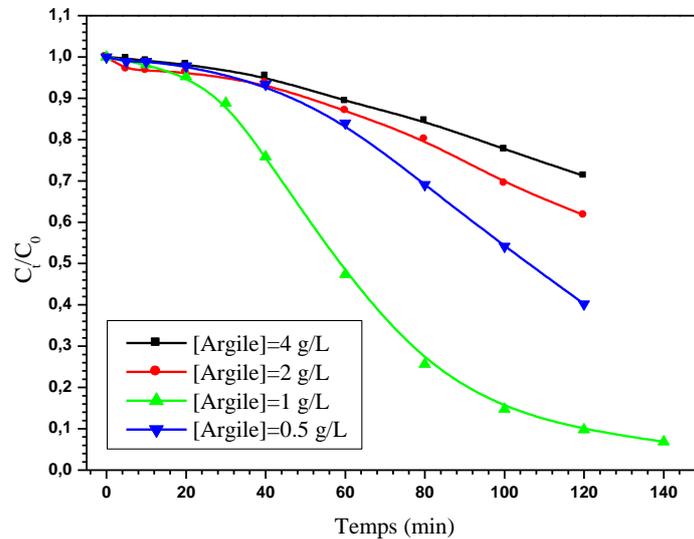
**Tableau III.6 :** Vitesses initiales, vitesses maximales et facteurs d'accélération pour différentes concentrations initiales en acide oxalique,  $[\text{MO}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Argile}] = 1 \text{ g/L}$

$[\text{AO}] \text{ (mol/L)}$	$V_0 \text{ (M.min}^{-1}\text{)}$	$V_{max} \text{ (M.min}^{-1}\text{)}$	$t_{max} \text{ (min)}$	$F = V_{max}/V_0$
$10^{-3}$	$8.47 \times 10^{-8}$	$6.62 \times 10^{-7}$	40	7.8
$10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-7}$	$1.33 \times 10^{-6}$	50	7
$5 \times 10^{-2}$	$4.2 \times 10^{-7}$	$2.10 \times 10^{-6}$	40	5

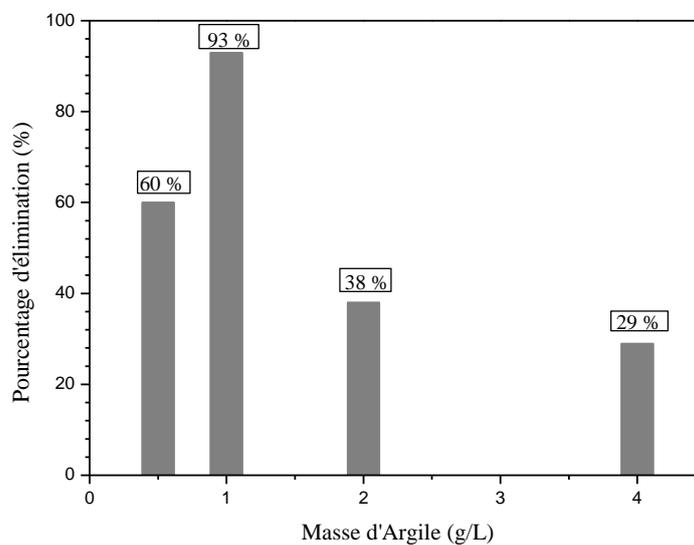
#### III.6.4.4.3 Effet de la masse initiale d'argile

L'effet de la concentration initiale d'argile sur l'efficacité de dégradation photocatalytique de MO ( $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) a été étudié pour des concentrations en argile comprise entre 0.5 et 4 g/L. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation de MO croît avec l'augmentation de la concentration en argile de 0.5 jusqu'à 1 g/L ensuite elle diminue (Figure III.22). Par contre, au-delà de 1 g/L d'argile, la solution devient trouble et un effet d'écran se produit et empêche ainsi la diffusion de la lumière UV dans la solution provoquant une diminution de l'efficacité de processus de dégradation.

La valeur du taux d'élimination du MO en fonction de la masse initiale de l'argile, est illustrée sur la figure III.23. On remarque que la valeur optimale ainsi obtenue est de 1 g/L. Cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation de l'ordre de 93 % après 140 minutes d'irradiation.



**Figure III.22 :** Influence de la masse initiale d'argile sur la photodégradation du colorant :  $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ ,  $[AO] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[MO] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 2.29$



**Figure III.23 :** Taux d'élimination de MO en fonction de la masse initiale de l'argile obtenus pendant 2 heures d'irradiation

#### III.6.4.4.4 Effet du pH du milieu réactionnel

Le pH initial de la solution est un paramètre très important qui affecte d'une manière considérable l'efficacité de la photodégradation des colorants. Il peut changer la structure du colorant et affecte la réactivité du photocatalyseur [13].

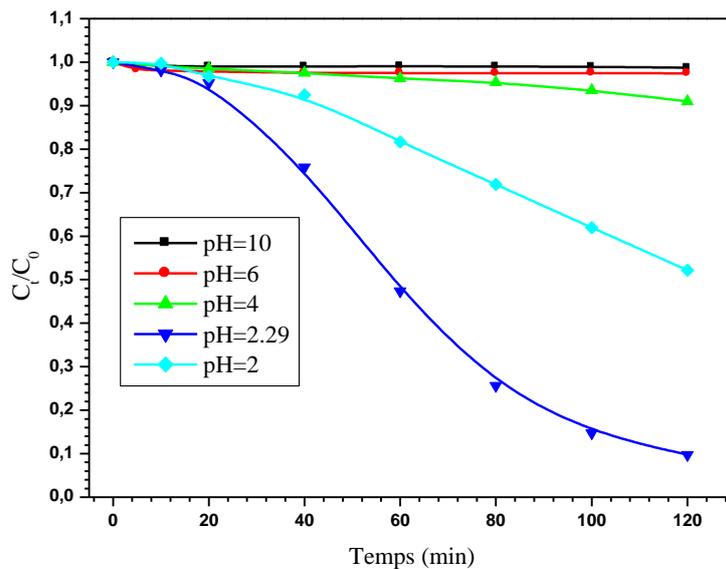
L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique d'une solution  $10^{-4}$  mol/L de MO a été étudié en présence de 1 g/L d'argile pour des valeurs de pH : 2, 2.29, 4, 6 et 10 par ajout, d'acide perchlorique (HClO<sub>4</sub>) pour le milieu acide et de l'hydroxyde de sodium (NaOH) pour le milieu basique. La concentration de l'acide oxalique est de  $10^{-2}$  mol/L. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III.24 et III.25.

Les figures montrent que la photodégradation du MO dépend fortement de la valeur du pH. Évidemment, il y avait une gamme optimale de la valeur du pH initial pour la photodégradation de MO.

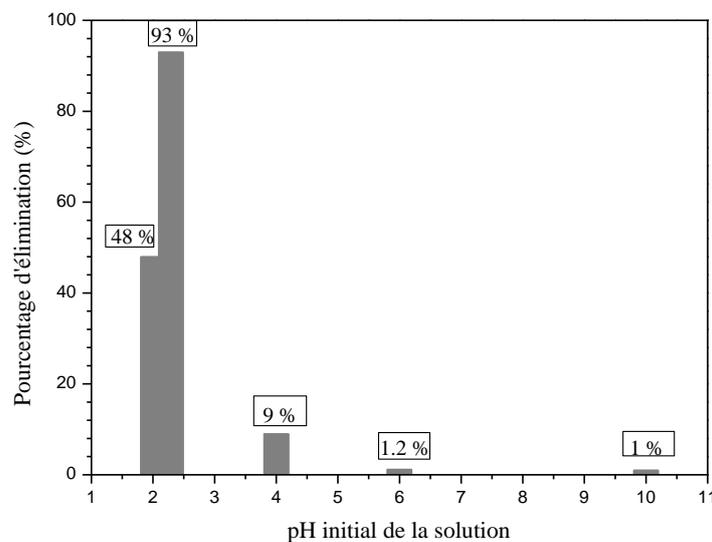
La dégradation du MO peut être inhibée de façon significative lorsque les valeurs initiales de pH étaient au-delà de la gamme d'environ 2-2.8. Le MO ne se dégrade presque pas lorsque la valeur du pH initial était supérieure à 4. En toute évidence, la première valeur du pH devrait être un facteur très important qui influe sur la réaction type photo-Fenton et la valeur initiale optimale du pH pour la photodégradation de MO était égale à 2.3. Balmer et Sulzberger [14, 15] avaient rapporté que lorsque le pH est entre 2 et 4, les principaux espèces Fe(III)-oxalate sont :  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  qui sont très photo réactif.

Dans notre expérience, le système complexe oxyde de fer-oxalate à un pH d'environ 2-2.3 pourrait avoir une concentration plus élevée de  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^-$  et  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  et un excès de  $\cdot\text{OH}$  serait généré. Lorsque la valeur du pH a augmenté à environ 4, les espèces Fe(III)-oxalate étaient principalement  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ , qui était faiblement photo réactif. Quand la valeur du pH atteint une valeur de 6, le  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  sont pratiquement absentes de la solution à cause de leur précipitation et leur photoréactivité se trouve atténuée. Par conséquent, le MO ne se dégrade pratiquement pas pour des valeurs de  $\text{pH} \leq 6$  [16].

Suivant les résultats, le pourcentage d'élimination atteint sa valeur maximale 93 % au  $\text{pH} = 2.3$  tandis que le pourcentage d'élimination diminue rapidement lorsque le pH est supérieur à 4 et il n'est que de 1 % au  $\text{pH} = 10$  (Figure III.25).



**Figure III.24 :** Influence de pH du milieu sur la photodégradation du colorant :  
 $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ ,  $[AO] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[MO] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[Argile] = 1 \text{ g/L}$



**Figure III.25 :** Taux d'élimination du MO en fonction du pH initial de la solution

#### III.6.4.4.5 Effet de l'inhibition à l'éthanol

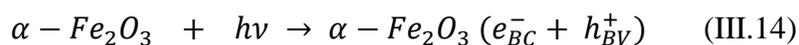
Pour étudier l'effet des alcools sur le processus de photodégradation du méthyle orange, nous avons procédé à irradier une solution ( $10^{-4} \text{ mol/L}$ ) en polluant à  $365 \text{ nm}$  en présence de : l'AO ( $10^{-2} \text{ mol/L}$ ), l'argile ( $1 \text{ g/L}$ ) et de 1% et 2% d'éthanol.

Dans le but de la mise en évidence des espèces réactives intervenant dans le processus photocatalytique, le MO a été irradié dans une suspension argileuse supplémenté de l'acide oxalique. Un taux de 1% et 2% d'éthanol a été ajouté aux solutions avant irradiation.

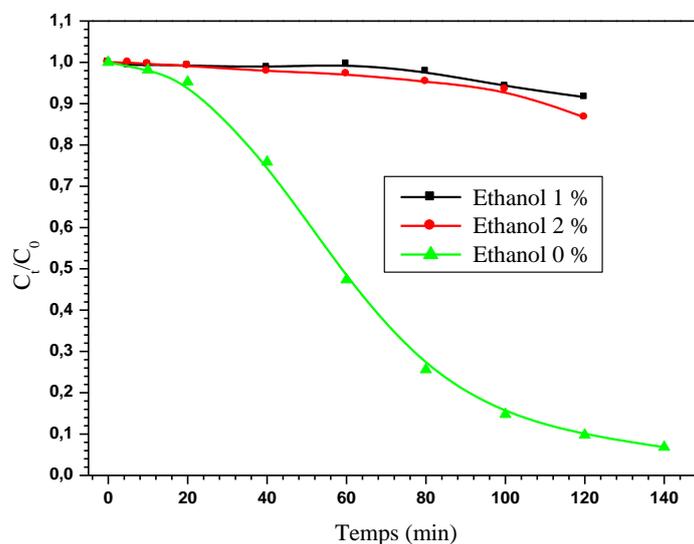
L'éthanol joue ici le rôle de piègeur des radicaux hydroxyles générés photochimiquement à partir du complexe ferrioxalate.

Les résultats obtenus montrent clairement que le processus photochimique a été sévèrement affecté par l'ajout de l'alcool (Figure III.26). En effet, pour les deux doses testées en alcool, on constate que la photodégradation a été inhibée d'environ 91 %. Nous pouvons conclure que le mécanisme photocatalytique passe principalement par la formation des radicaux hydroxyles car il est bien connu que la constante de vitesse de la réaction du radical hydroxyle et l'éthanol est de l'ordre de  $1.5 \times 10^9 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$  [17].

De plus, le fait que l'inhibition ne soit pas totale laisse passer qu'à côté de la voie principale, il existe d'autres voies n'impliquent pas la formation des radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Dans ce cas, le substrat peut emprunter une voie similaire à celle rapportée pour les semi-conducteurs :



Où : BV : la bande de valence, BC : bande de conduction et  $h^+$  : le trou.



**Figure III.26 :** Influence d'ajout d'alcool sur la photodégradation du colorant :  $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ ,  $[\text{AO}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{MO}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Argile}] = 1 \text{ g/L}$

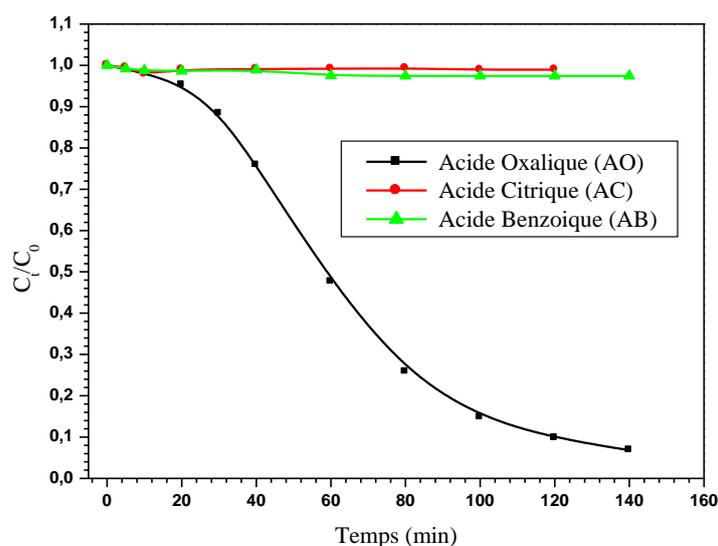
#### III.6.4.4.6 Effet de la nature de l'acide carboxylique

Nous avons choisi d'étudier l'effet de l'ajout d'autres acides carboxyliques au système MO ( $10^{-4}$  mol/L)/Argile(1g/L)/365nm, en a pris comme exemple l'acide citrique et l'acide benzoïque avec une concentration de  $10^{-2}$  mol/L.

L'ajout de l'acide oxalique a amélioré le taux de disparition, par contre lorsqu'on ajoute au système de l'acide citrique (AC) ou l'acide benzoïque (AB), nous ne remarquerons aucune amélioration de dégradation de MO (Figure III.27). Pour l'acide citrique, des recherches ont montré une amélioration lors de l'utilisation de cet acide. Ceci est peut-être expliqué par une étude paramétrique du système MO+argile+acide citrique/365nm, des différents paramètres.

Le résultat obtenu pour l'AC est surprenant du moment où son rendement quantique à 365 nm est de l'ordre de 0.6. De ce fait, le système mérite une étude plus approfondie.

Le résultat avec l'AB était prévisible, l'acide benzoïque ne peut pas former des complexes avec le fer [18].

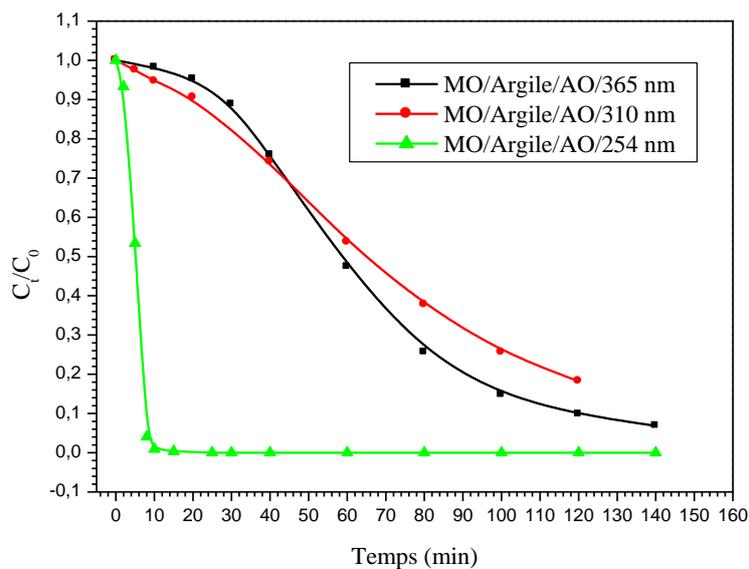


**Figure III.27 :** Influence de l'ajout des acides carboxyliques :  
 $\lambda_{irr} = 365 \text{ nm}$ ,  $[MO] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[Argile] = 1 \text{ g/L}$ .

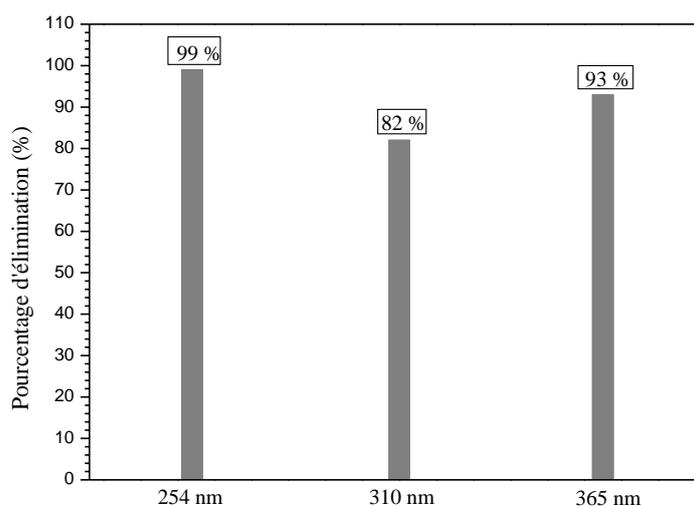
#### III.6.4.4.7 Effet de la longueur d'onde d'irradiation

L'influence de la longueur d'onde sur la dégradation de MO, a été étudiée en utilisant trois lampes : deux lampes polychromatiques à 365 nm et 310 nm et une autre monochromatique émettant principalement à 254 nm.

Les figures III.28 et III.29 montrent que le pourcentage d'élimination est de 82 % pour la lampe polychromatique de longueur d'onde 310 nm pendant 2 heures d'irradiation, tandis qu'il atteint la valeur 93 % pour la lampe polychromatique de longueur d'onde 365 nm. Par ailleurs pour l'irradiation à 254 nm, l'élimination du MO est presque totale 99 % à 20 mn seulement. L'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le comportement photochimique de polluant pourrait être expliqué par la différence d'énergie portée par les irradiations.



**Figure III.28 :** Etude comparative du system à différentes longueurs d'onde d'irradiation :  
 $[AO] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[MO] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[Argile] = 1 \text{ g/L}$



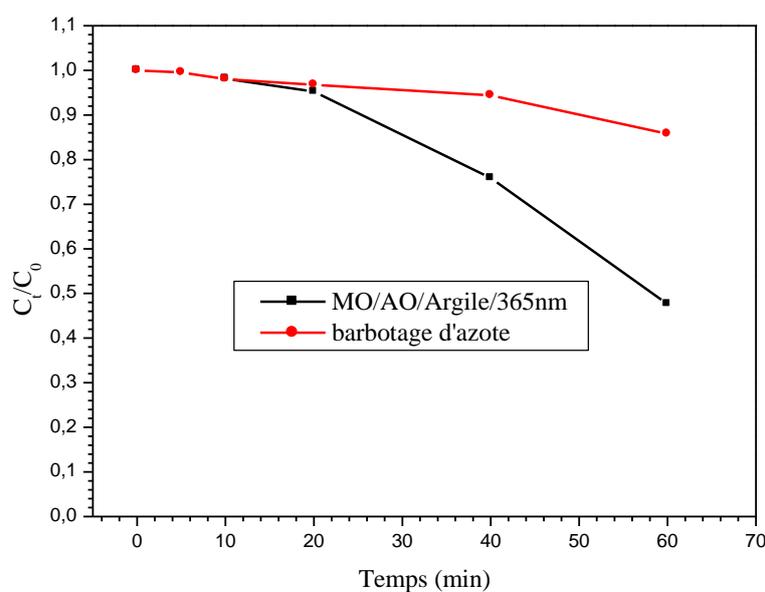
**Figure III.29 :** Taux d'élimination du MO en fonction de la longueur d'onde d'irradiation

### III.6.4.4.8 Effet de l'oxygène

L'effet de l'oxygène a été étudié sous irradiation polychromatique avec un maximum à 365 nm d'un mélange Argile/AO/MO pour un pH=2.29 par le suivi de la disparition du MO en milieu aéré ( $[O_2] = 2.84 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ) et désaéré ( $[O_2] < 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) [19].

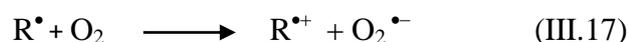
Une forte inhibition de la dégradation du MO, de l'ordre de 85 %, est observée lorsque l'on travaille dans un milieu désaéré (Figure III.30). Le faible taux de disparition dans la solution désaérée qui augmente pour des temps d'irradiation prolongés est certainement dû à des traces d'oxygène résiduelles en solution. Ceci montre que l'oxygène est un paramètre indispensable dans le processus de dégradation du MO photoinduit par le système étudié.

Ce résultat souligne l'importance du rôle de l'oxygène dans les procédés d'oxydation. Il semble que l'oxygène dissous en solution joue le rôle d'accepteur d'électrons et remplace le peroxyde d'hydrogène lorsque ce dernier n'est pas présent en concentration suffisante.



**Figure III.30 :** Effet de l'oxygène sur le system MO/Argile/AO/365nm :  
 $[MO]=10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[Argile]=1 \text{ g/L}$ ,  $[AO]=10^{-2} \text{ mol/L}$

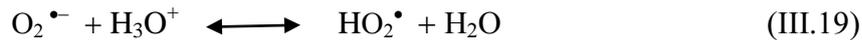
Les réactions favorisées par la présence de l'oxygène sont nombreuses : il accélère les vitesses de réaction en piégeant les radicaux carbo-centrés pour donner les radicaux peroxydes :



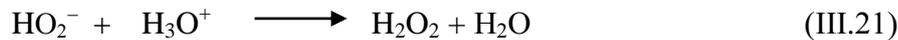
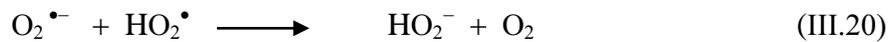
Malgré que l'oxydation du Fe(II) soit assez lente en milieu acide, elle peut jouer un rôle dans la génération du radical superoxyde :



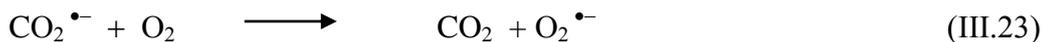
L'anion superoxyde ainsi formé ( $\text{O}_2^{\bullet-}$ ) se dismute en son acide conjugué, le radical hydroperoxyde  $\text{HO}_2^{\bullet}$  :



Ce dernier, réagissant avec l'anion superoxyde, il se forme  $\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{O}_2$  :



$\text{O}_2$  accélère l'oxydation du radical anion carboxylate formé pendant la photolyse des complexes de ferrioxalate (Eq. (III.22) et (III.23)) ; il y a alors production de  $\text{HO}_2^-/\text{H}_2\text{O}_2$  et de  $\text{O}_2$  comme dans les équations précédentes (Eq. (III.19), (III.20) et (III.21)) le décrivent :



#### III.6.4.5 Système MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Argile/UV<sub>254</sub>

La dégradation de MO par le procédé MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/254nm en présence ou en absence de l'argile a été étudié pour juger la performance apportée, la concentration du MO était de 10<sup>-4</sup> mol/L, 10<sup>-2</sup> mol/L de peroxyde d'hydrogène et 1 g/L d'argile (Voir annexe 4).

La photodégradation de MO par photolyse directe sous irradiation à 254 nm est faible et très lente, elle représente un taux d'élimination d'environ 12 % pendant les deux heures d'irradiation (Figure III.31). Cependant, le couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254</sub> améliore d'une manière significative et rapide la dégradation de MO grâce aux radicaux hydroxyles formés de la photolyse de peroxyde d'hydrogène, notant une disparition de 99 % du colorant pendant 14 min. Ce résultat montre que le couplage H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV<sub>254</sub> est bénéfique pour une dégradation efficace de

MO. En présence de l'argile avec le système précédant MO/AO/Argile/UV<sub>254</sub>, la disparition de MO était aussi efficace dont elle est 99 % pendant 30 min (Figure III.32).

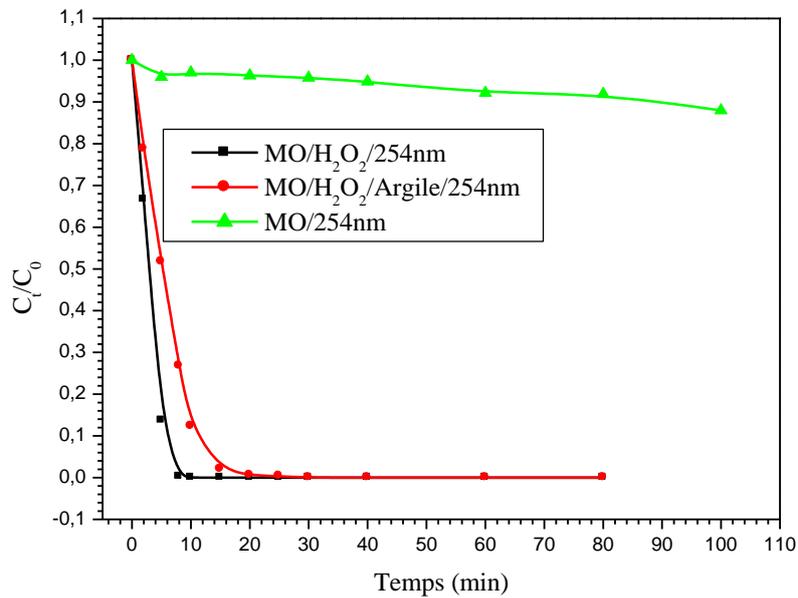


Figure III.31 : Evaluation des performances de procédé MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $10^{-2}$  mol/L)/Argile (1g/L)/UV<sub>254</sub> sur la dégradation de [MO] =  $10^{-4}$  mol/L

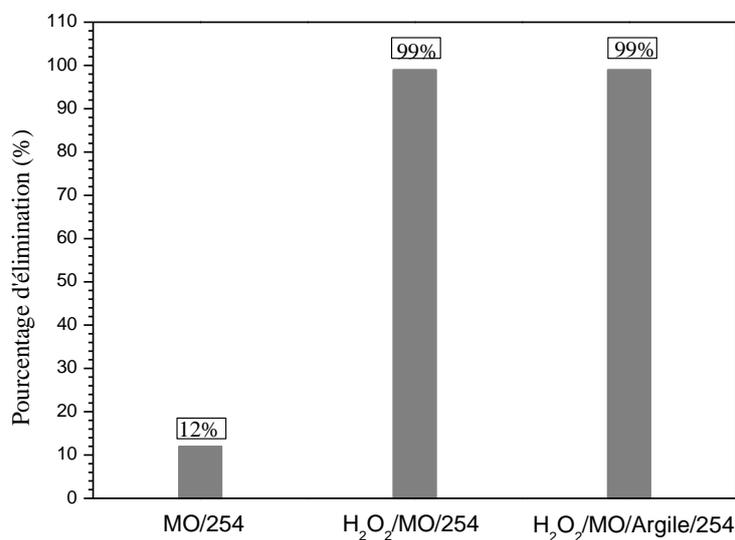


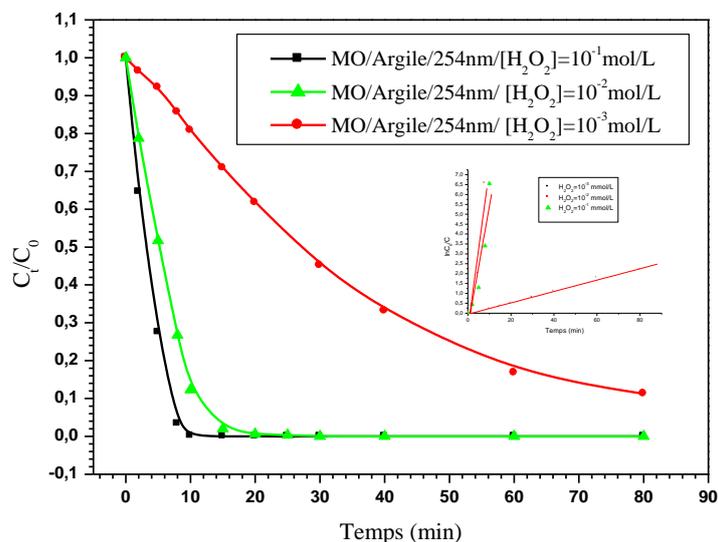
Figure III.32 : Taux d'élimination du MO par le système MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Argile/UV<sub>254</sub>

### III.6.4.5.1 Effet de la concentration initiale en $H_2O_2$

L'effet de la concentration de  $H_2O_2$  sur la photodégradation du système MO/Argile/ $H_2O_2$  est présenté dans la figure III.33. La vitesse de dégradation de MO est accélérée par l'augmentation de la concentration de peroxyde d'hydrogène (Tableau III.7). Les radicaux hydroxyles ont été produits lorsque la concentration de  $H_2O_2$  a été augmentée, passant de  $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  mol/L. Néanmoins, il est mentionné dans la littérature que l'augmentation excessive de la concentration de  $H_2O_2$  provoque un effet d'autoinhibition des radicaux hydroxyles selon la réaction :



En outre, les radicaux  $HO_2^\bullet$  sont beaucoup moins réactif et ne contribuent que faiblement à la dégradation de MO.



**Figure III.33 :** Influence de la concentration initiale de  $H_2O_2$  sur la dégradation photocatalytique de MO :  $[MO]=10^{-4}$  mol/L,  $[Argile]=1$  g/L,  $[H_2O_2]=10^{-2}$  mol/L

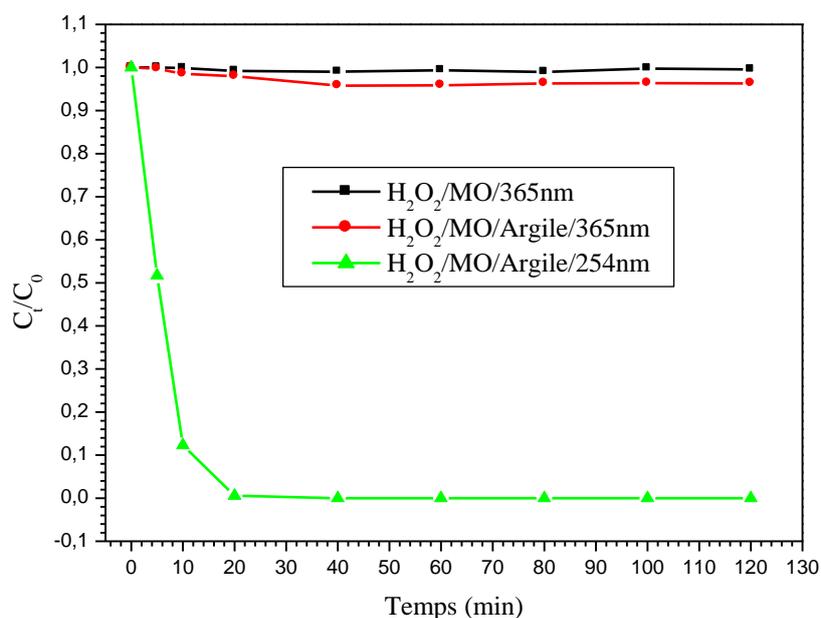
**Tableau III.7 :** Constante de vitesse, vitesse initiale et temps de 50 % de disparition de MO ( $10^{-4}$  mol/L) à différente concentration en  $H_2O_2$

$[H_2O_2]$ (mol/L)	$K_{app}$ ( $min^{-1}$ )	$V_0$ ( $M.min^{-1}$ )	$t_{1/2}$ (min)
$10^{-3}$	0.02875	$2.875 \times 10^{-6}$	24
$10^{-2}$	0.8064	$8.064 \times 10^{-5}$	0.86
$10^{-1}$	0.61236	$6.123 \times 10^{-5}$	1.13

### III.6.4.5.2 Effet de la longueur d'onde d'irradiation

L'effet de la longueur d'onde sur la dégradation de MO au système MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Argile/UV était étudié en utilisant une lampe polychromatique à 365 nm, au lieu de la lampe monochromatique émettant principalement à 254 nm (Figure III.34).

On remarque que la photodégradation de MO par le système MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/365nm en présence ou en absence de l'argile, est très faible, contrairement au même système irradié à 254 nm où la photodégradation a été presque totale. Ce résultat pourra être expliqué par le fait que l'UV<sub>254</sub> est très favorable la coupure homolytique du peroxyde d'hydrogène pour former les radicaux hydroxyles. Le mécanisme le plus accepté est la rupture homolytique de la liaison O-O sous effet de l'UV et la formation de deux radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle, entités très réactives, réagit avec le MO.



**Figure III.34 :** Etude comparative du système à différentes longueurs d'onde :  
 $[\text{MO}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $[\text{Argile}] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-2} \text{ mol/L}$

### III.7 Etude de la photo oxydation de MO sous lumière solaire

Depuis la crise de l'énergie des années 70, l'intérêt des économies pour la recherche et le développement des nouvelles sources d'énergie (autres que les combustibles fossiles) n'a cessé de croître [20]. C'est dans ce contexte que la photochimie et le développement des applications suivantes ont eu leur apparence à partir des années 80 [20, 21], alors que l'effet thermochimique du soleil était déjà empiriquement observé dans la nature. Ces applications peuvent être divisées en deux groupes :

- **Thermochimie:** Tout comme on peut brûler de l'huile pour chauffer un corps, l'énergie calorifique du soleil peut être recueillie pour produire le même effet sur le même corps [22].
- **Photochimie :** Les photons solaires sont capturés par des substrats, ce qui provoque une rupture des liaisons chimiques entre différents atomes constitutifs des molécules. Comme chaque substance avec une longueur d'onde optimale de collecte, le spectre solaire (290 - 800 nm) qui se compose des ondes ultraviolettes (UV), visible et infrarouge, se prête ainsi à une large gamme de substances chimiques, bien que le photochimique Les réactions n'ont lieu que dans le champ entre 200 et 700 nm [22, 23].

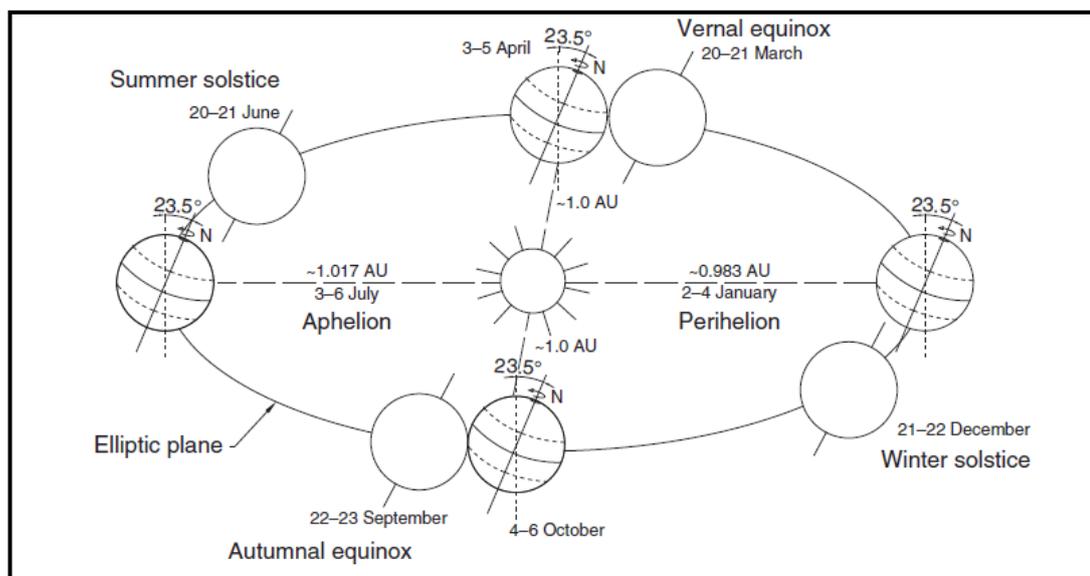
En raison de leur grande efficacité, de leur simplicité et de leur faible coût, le procédé photo-Fenton apparaît comme les méthodes les plus adaptées au traitement de différents types de polluants organiques dans les eaux usées [24, 25].

L'objectif de ce travail est d'étudier l'élimination d'un colorant azoïque par un processus d'oxydation avancé type photo-Fenton hétérogène [26, 27], en utilisant des matériaux locaux peu coûteux et des amis de l'environnement. On a également observé que l'addition de l'acide oxalique au milieu réactionnel a significativement amélioré la dégradation du colorant [28].

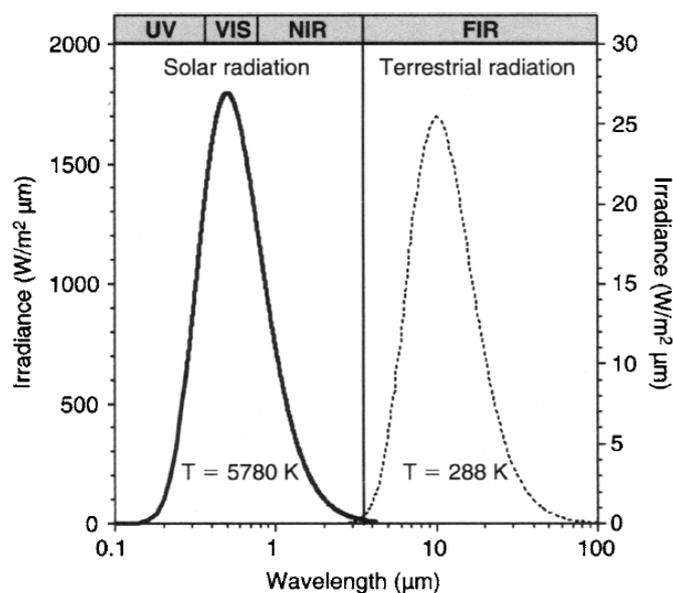
#### III.7.1 Irradiation solaire

La terre se déplace autour du soleil dans une orbite elliptique, elle fait une évolution complète en une année (365.24 jours). La figure III.35 montre l'orbite de la terre avec les deux équinoxes, les deux solstices, l'aphélie et le périhélie. Les équinoxes sont les positions de la terre sur son orbite lorsque la durée du jour est égale à celle de la nuit. Cela se produit du 20 au 21 mars (équinoxe vernal) et du 22 au 23 septembre (équinoxe d'automne) chaque année. Le solstice est le point sur l'orbite de la terre lorsque le jour est le plus long (solstice d'été, 20-21 juin) ou le plus court (solstice d'hiver, 21-22 décembre) [29].

Le traitement de l'eau par photocatalyse hétérogène utilise la partie la plus énergétique du spectre solaire ( $\lambda < 400 \text{ nm}$ ) afin d'induire des réactions redox. Il s'agit d'un processus approprié pour les énergies renouvelables. En effet, le soleil est une source d'énergie propre, abondante, inépuisable et gratuite. Ses potentialités sont considérables et sont extrêmement diversifiées. Dans ce contexte, nous avons exposé le système MO/Argile/OA à la lumière naturelle. La figure III.36 représente l'éclairement spectral selon la longueur d'onde au niveau du sol. Il est noté que le spectre est étalé UV vers IR tout en passant par le visible.

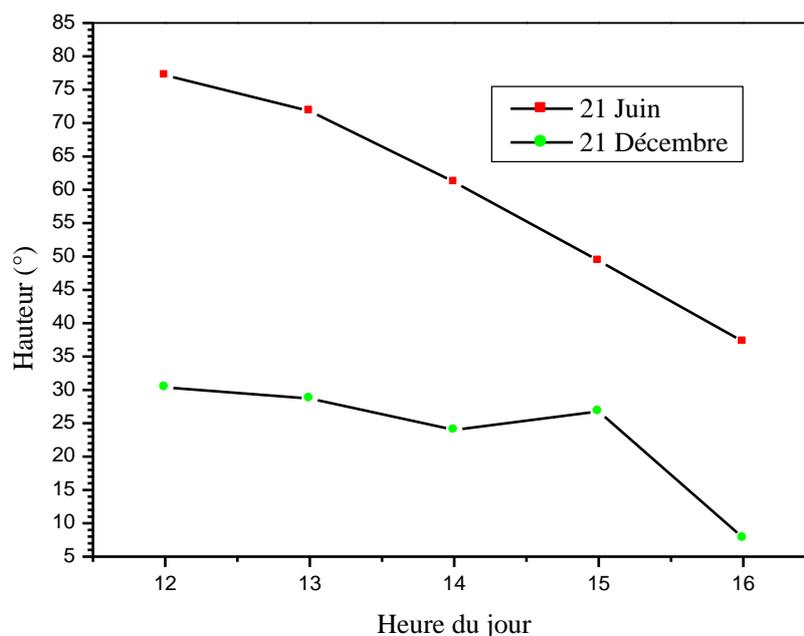


**Figure III.35 :** Mouvement de la terre autour du soleil dans le sens antihoraire sur son plan éclipitque (système héliocentrique). L'aphélie est approximativement le 4 juillet, le périhélie vers le 3 janvier, tandis que la terre est à 1 AU du soleil le 4 avril et le 5 octobre en moyenne [29]



**Figure III.36 :** Courbe d'éclairage solaire dans l'infrarouge visible et proche UV [30, 31]

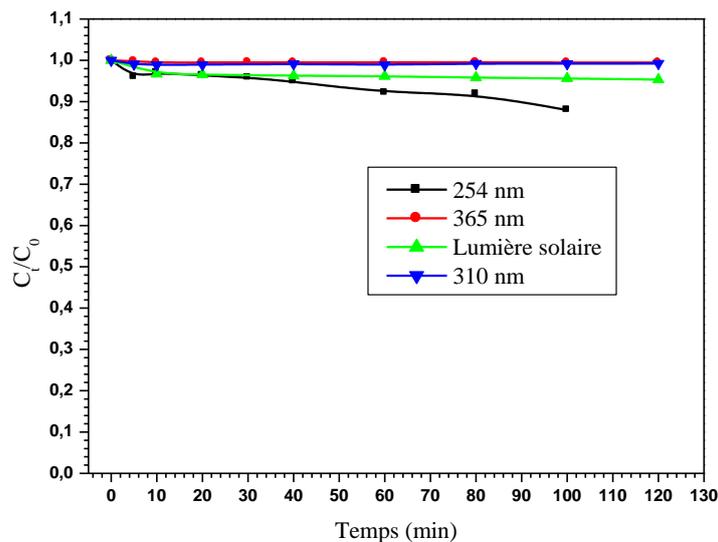
En effet, l'intensité des rayonnements solaires varie en fonction de la durée de l'insolation. Il augmente pendant la période estivale et diminue pour la période hivernale. La figure III.37 permet de visualiser la hauteur du soleil dans le ciel de Constantine (sachant que cette ville est située entre  $36^{\circ} 17'$  de latitude et  $6^{\circ} 37'$  de longitude) [32, 33].



*Figure III.37 : Hauteur du soleil dans le ciel de Constantine selon les heures de jour [33]*

### III.7.2 Photolyse directe

La figure III.38 montre que le substrat n'est pas sensiblement photolytique lors de l'irradiation dans les proches UV. La disparition du taux ne dépasse pas 0.6 % à 365 nm après deux heures d'irradiation et 1 % à 310 nm, alors qu'elle atteint 12 % à 254 nm. L'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur le comportement photochimique des polluants pourrait être expliqué par les différences relatives dans les coefficients d'extinction molaire à ces longueurs d'onde, et d'autre part par la différence d'énergie portée par rayonnement. De plus, le MO n'est pas éliminé de manière significative par photolyse directe. Il est donc essentiel de tester d'autres systèmes photocatalytiques tels que la photocatalyse hétérogène (Argile/Lumière solaire).



**Figure III.38 :** Cinétique de disparition MO ( $C_0 = 10^{-4}$  mol/L) irradié à différentes longueurs d'onde avec un pH = 7.2

### III.7.3 Effet d'addition d'acide carboxylique

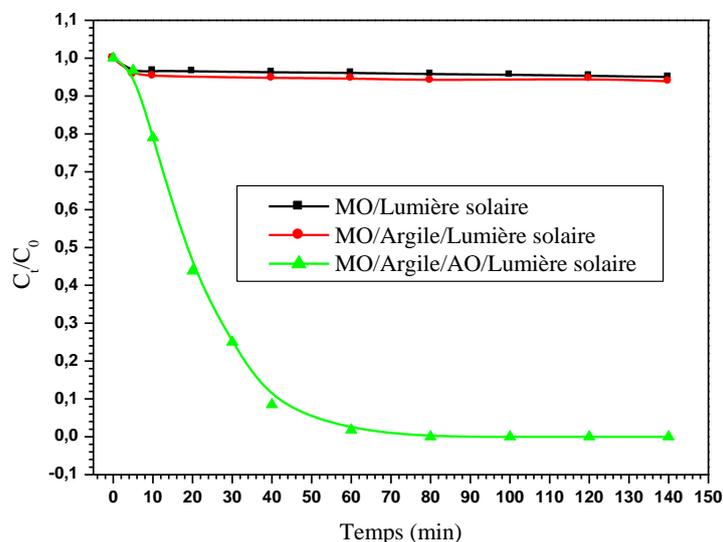
Les courbes de la disparition du substrat sont illustrées sur la figure III.39. Le pourcentage de disparition du MO été très faible de 5 % en photolyse directe, et de 7 % en présence d'argile. En revanche, l'introduction de l'acide oxalique entraîne un pourcentage de disparition nettement mieux soit 93 %. La photodégradation de MO devrait être grandement améliorée dans la coopération de l'oxyde de fer et de l'oxalate, et dépendait également fortement des propriétés des oxydes de fer. Le procédé photochimique en présence ensemble d'oxyde de fer et d'oxalate a été décrit en détail.

Dans cette suspension, l'acide oxalique est d'abord adsorbé à la surface de l'oxyde de fer pour former des complexes oxyde de fer-oxalate de  $[\equiv\text{FeIII}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$ , qui peut être excité pour former une série de radicaux comprenant un radical oxalate  $(\text{C}_2\text{O}_4)^\bullet$  radical radicalisé au carbone  $(\text{CO}_2)^\bullet$ , superoxyde ionique  $(\text{O}^{\bullet-})$ ,  $\bullet\text{OOH}$  et radical hydroxylé  $(\bullet\text{OH})$ , et forment  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

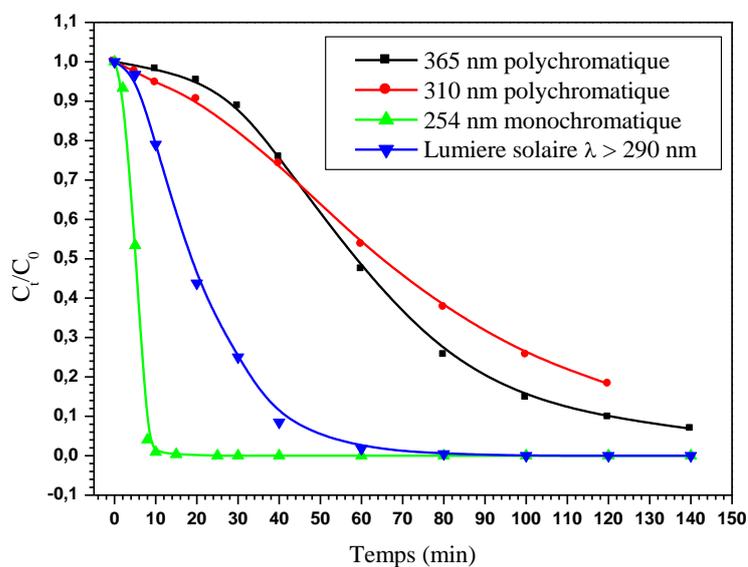
Des complexes Fe-oxalate de  $[\text{FeIII}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{3-2n}$  peuvent se former dans la solution. Il faut noter que ce processus photochimique s'est produit à la fois sur la surface de l'oxyde de fer en tant que réaction hétérogène et dans la solution en tant que réaction homogène [11, 12].

La comparaison entre l'irradiation avec la lumière solaire et l'irradiation avec différentes longueurs d'onde artificielles, est représentée sur la figure III.40. On note une amélioration avec

l'exposition à la lumière naturelle qui pourra être expliqué par le fait que le spectre solaire présente un recouvrement très important avec celui du polluant organique tandis que le chevauchement est étroit entre ce dernier et le spectre des lampes utilisées en lumière artificielle à 265 nm et 310 nm.



**Figure III.39 :** Cinétique de disparition de MO sous irradiation naturelle :  
 $[MO]=10^{-4}$  mol/L,  $[Argile]=1$  g/L,  $[AO]=10^{-2}$  mol/L

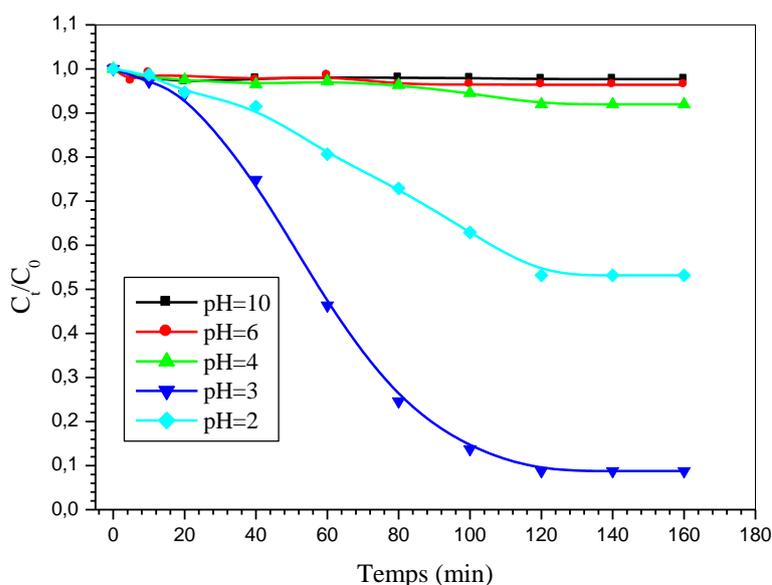


**Figure III.40 :** Comparaison entre l'irradiation en lumière solaire et l'irradiation à différentes longueurs d'onde du système MO/Argile/AO :  
 $[MO]=10^{-4}$  mol/L,  $[Argile]=1$  g/L,  $[AO]=10^{-2}$  mol/L

### III.7.4 Effet du pH du milieu réactionnel

L'effet du pH sur la décomposition photocatalytique d'une solution ( $10^{-4}$  mol/L) en MO a été examiné en présence de 1 g/L d'argile pour les valeurs de pH : 2, 3, 4, 6 et 10, en ajoutant de l'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) pour la solution acide et l'hydroxyde de sodium (NaOH) en milieu basique dont la concentration de l'acide oxalique est  $10^{-2}$  mol/L. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.41. On observe que la photodégradation du MO dépend fortement de la valeur du pH.

La dégradation de MO peut être inhibée de manière significative lorsque les valeurs initiales du pH dépassent d'environ 3 dont le MO ne se détériore guère lorsque le pH initial était supérieur à 4. Évidemment, la première valeur du pH devrait être un facteur très important qui influence le type de réaction photo-Fenton et la valeur du pH initial optimal pour la photodégradation de MO est égale à 3 [15].

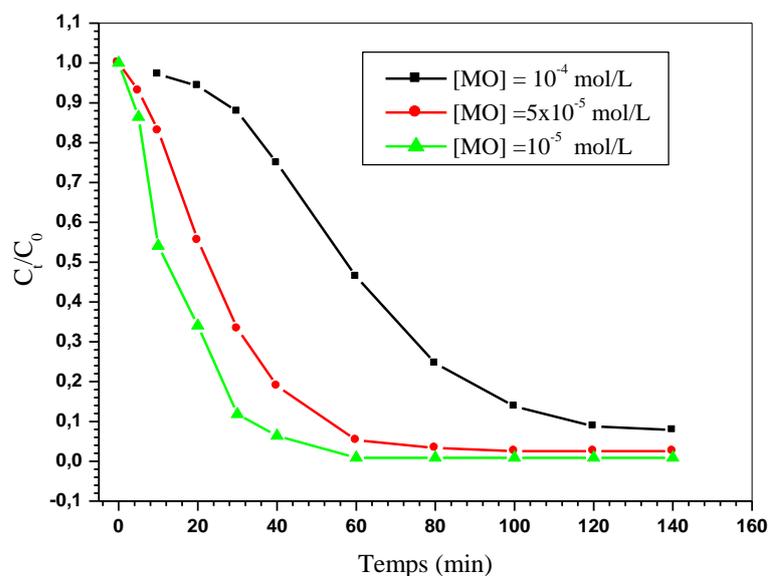


**Figure III.41 :** Influence du pH du milieu sur la photodégradation du colorant (rayonnement solaire) :  $[\text{AO}] = 10^{-2}$  mol/L,  $[\text{MO}] = 10^{-4}$  mol/L  $[\text{Argile}] = 1$  g/L

### III.7.5 Effet de la concentration initiale du substrat MO

L'influence de la concentration initiale de MO a été étudiée à la température ambiante à pH = 3, pour des concentrations de MO variées entre  $10^{-5}$  et  $10^{-4}$  mol/L dont la concentration d'argile est fixée à 1 g/L et  $[\text{AO}] = 10^{-2}$  mol/L (Figure III.42).

On remarque que la dégradation de MO est très rapide pour les faibles concentrations. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la concentration initiale du fait de la teinture diminue la probabilité de réactions entre les molécules de colorant et les radicaux hydroxyles. Toutes les courbes cinétiques du type hétérogène du système photocatalytique photo-Fenton ont manifesté un profil autocatalytique.

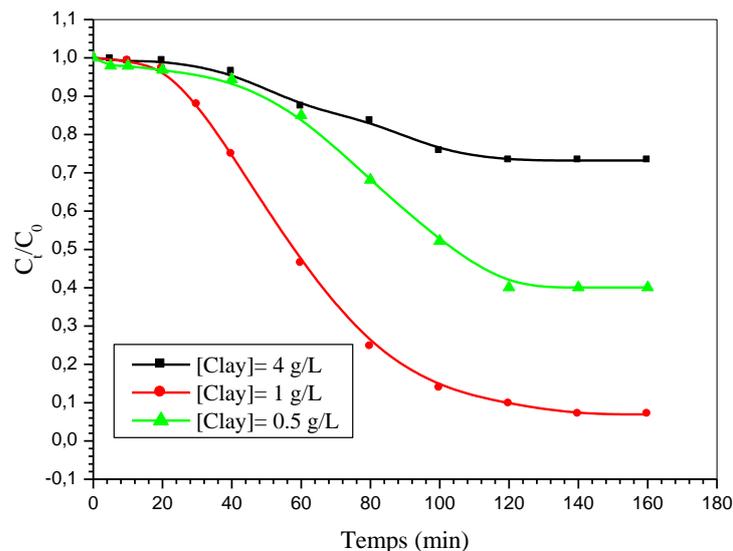


**Figure III.42 :** Influence de la concentration initiale du colorant sur la photodégradation (rayonnement solaire) : [Argile] = 1 g/L, [AO] = 10<sup>-2</sup> mol/L.

### III.7.6 Effet de la masse d'argile

L'effet de la concentration initiale d'argile sur la dégradation photocatalytique de l'efficacité de MO (10<sup>-4</sup> mol/L) est étudié pour des concentrations d'argile comprises entre 0.5 et 4 g/L (Figure III.43). Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation de MO croît avec l'augmentation de la concentration en argile de 0.5 à 1 g/L et ensuite elle diminue. Par contre, au-dessus de 1 g/L d'argile, la solution devient trouble et un effet d'écran se produit et empêche ainsi la propagation de la lumière UV dans la solution provoquant une réduction des processus de dégradation de l'efficacité.

En conclusion, la valeur optimale ainsi obtenue est de 1 g/L. Cette valeur permet d'atteindre un taux de dégradation d'environ 90 % après 160 minutes d'irradiation.



**Figure III.43 :** Influence de la masse initiale d'argile sur la photodégradation du colorant (rayonnement solaire) :  $[AO] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $[MO] = 10^{-4} \text{ mol/L}$ ,  $\text{pH} = 3$ .

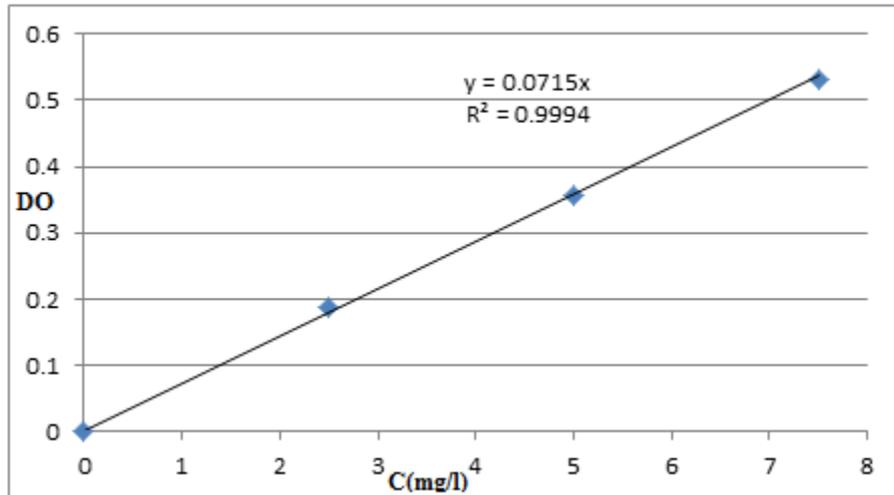
### III.8 Résultats de dégradation de linuron par le système photocatalytique Linuron/Argile/Acide Oxalique/ $UV_A$

La dégradation du polluant (LN) en phase aqueuse a déjà été étudiée par différents procédés. Les réactions photo-Fenton constituent une des technologies les plus prometteuses parmi les POA en raison du grand pouvoir oxydant des radicaux hydroxyles et du faible coût relatif du procédé.

Les études cinétiques de l'adsorption et de la photocatalyse du LN sont présentées dans cette partie. Nous discutons également l'influence de différents paramètres opératoires (concentration des réactifs, conditions d'oxygénation du milieu réactionnel, pH du milieu...) sur l'efficacité de la dégradation du LN et du processus de minéralisation.

#### III.8.1 Courbe d'étalonnage de linuron

L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 2,5 à 12,5 mg/L à pH naturel. La droite d'étalonnage de LN dans la solution est présentée dans la figure III.44.



**Figure III.44 :** Droite d'étalonnage du linuron obtenue par spectrophotométrie

UV-visible : [LN] = 2.5 à 12.5 mg/L, pH=6

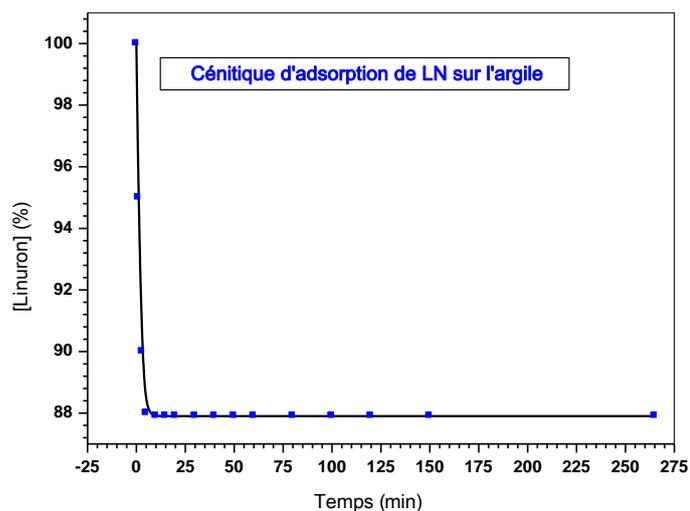
### III.8.2 Adsorption de substrats sur l'argile

L'adsorption du polluant à la surface du media catalytique est une étape importante du processus de la dégradation photocatalytique. Cette adsorption aboutit à un équilibre entre la quantité de polluant adsorbée LN sur le media et celle en phase aqueuse. La quantité adsorbée à l'équilibre, exprimée en *mol/g* et la concentration du polluant LN en phase liquide à l'équilibre ( $C_e$ ), sont des paramètres importants à connaître. Ces paramètres ont été obtenus en mettant en contact un morceau de média de surface connue en présence d'une solution de LN à des concentrations  $C_0$  connues dans une cuve agitée à l'abri de la lumière et à température ambiante.

### III.8.3 Cinétique d'adsorption de LN

La figure III.45 illustre les résultats de l'évolution de la quantité adsorbée de polluant (LN), sur la surface de catalyseur étudié au cours du temps de contact.

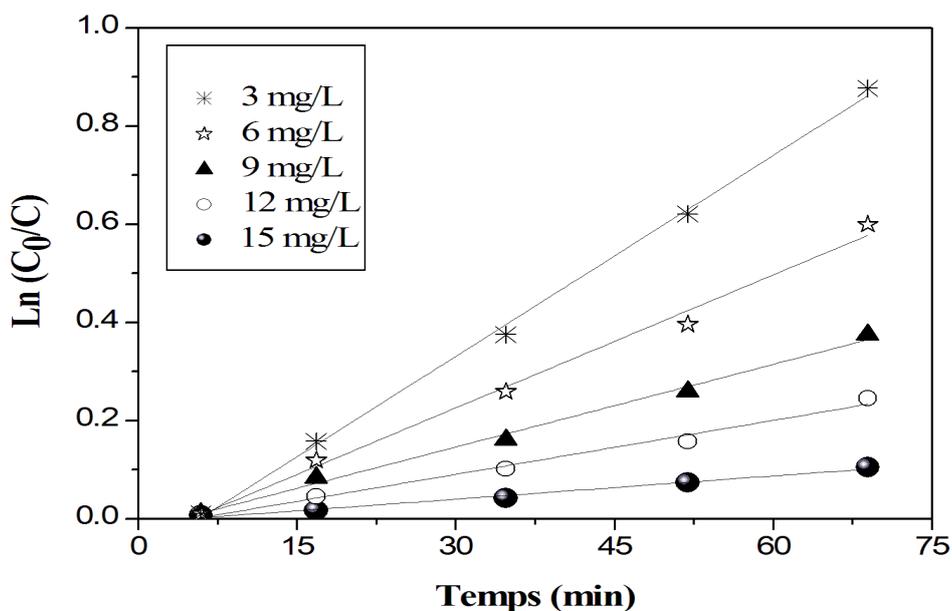
On constate d'après la figure représentée, que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 15 minutes. La vitesse d'adsorption est rapide au début du processus au bout de 15 minutes et devient de plus en plus lente au cours du temps d'agitation pour atteindre l'équilibre à 25 minutes. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres du support au début de l'expérience et qui devient faible au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.



**Figure III.45 :** Evolution de la quantité adsorbée de LN au cours du temps d'adsorption sur l'argile :  $[LN] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $\text{pH} = 6.1 \pm 0.2$ ,  $[Argile] = 1 \text{ g/L}$  et  $T = 25^\circ\text{C}$ .

L'étude cinétique de l'élimination de linuron par adsorption sur la surface de photocatalyseur (argile) est représentée sur figure III.46. On voit que la surface d'adsorption a un effet direct sur la photoactivité et cela par la croissance des sites photocatalytiques et la charge de l'espèce à réduire à travers le point de charge zéro.

Les tracés de  $\ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$  en fonction du temps à différentes concentrations ( $C_0$ ) sont paramétrés de manière satisfaisante avec les données expérimentales (Figure III.46).



**Figure III.46 :** Détermination de l'ordre et de la constante de vitesse de l'adsorption de linuron sur l'argile

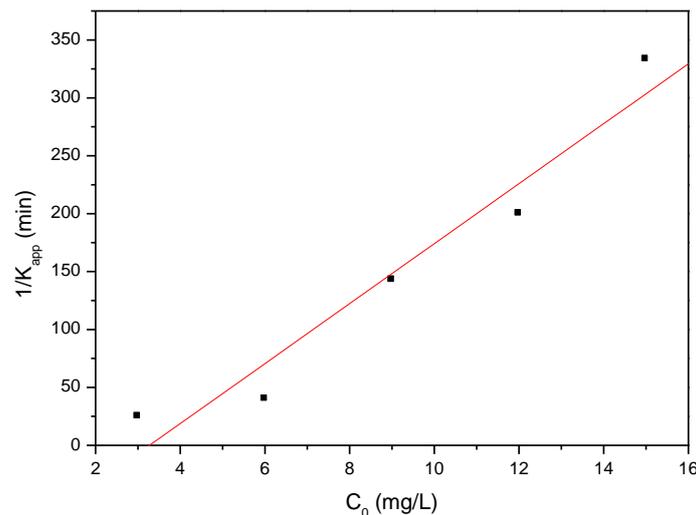
Les valeurs de  $K_{app}$  et le coefficient de régression ( $R^2$ ) sont établis dans le tableau III.8.

**Tableau III.8 :** Constantes de vitesse de l'adsorption de LN sur l'argile en accord avec le modèle de Langmuir- Hinshelwood.

$C$ (mg/L)	$R^2$	$k_{app}$ ( $min^{-1}$ )
C1	0.990	0.04
C2	0.993	0.025
C 3	0.995	0.007
C4	0.991	0.005
C5	0.992	0.003

La tangente de la partie linéaire et l'ordonné à l'origine de la courbe  $1/K_{app}$  en fonction de  $C_0$  donne respectivement la constante de réaction  $K_r = 0.091 \text{ mg.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$  et la constante d'adsorption  $K_s = 7.16 \text{ L/mg}$  (Figure III.47).

Le phénomène d'adsorption provoque une baisse plus ou moins importante de la concentration du polluant en solution, variable en fonction du couple adsorbant/adsorbat, c'est-à-dire du couple catalyseur/composé en solution. Il y a un transfert de matière de la solution vers la surface du catalyseur. Pour étudier précisément les cinétiques de dégradation photo-catalytique, il faut prendre en considération la baisse de concentration non liée à l'élimination photo-catalytique des chromates et donc on démarre l'irradiation une fois l'équilibre d'adsorption est atteint.

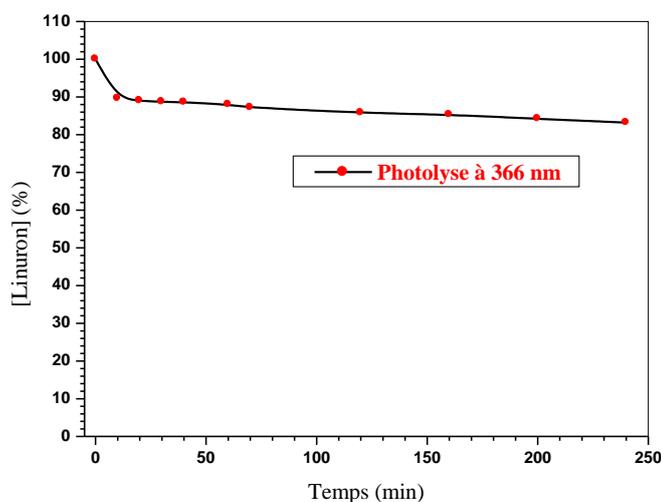


**Figure III.47 :** Variation de  $1/K_{app}$  en fonction de la concentration initiale de LN en accord avec le modèle Langmuir-Hinshelwood

### III.8.4 Photodégradation de linuron par le système LN/UV<sub>366</sub>

Pour faire apparaître l'efficacité du processus photo catalytique, il est indispensable de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe contribue à la dégradation du LN dans nos conditions expérimentales (pH = 6.9 à température ambiante).

La photo de transformation de LN a été réalisée par irradiation à 366 nm. Comme on le voit sur la figure III.48, le linuron ne montre aucune disparition sous irradiation directe pour la longueur d'onde étudiée. On peut donc conclure que l'apport de la photolyse directe est insignifiant en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption du LN et du spectre d'émission de la lampe étudiée.



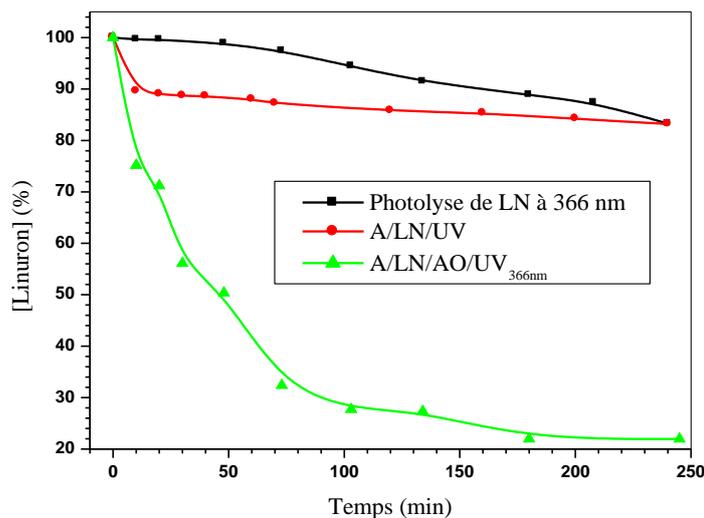
*Figure III.48 : Disparition de LN dans une solution à 3 mg/L sous irradiation monochromatique à 366 nm et pH= 6.9*

### III.8.5 Photodégradation de linuron par le système Argile/L/UV<sub>366</sub> avec l'ajout de 1 % d'un acide carboxylique (l'acide oxalique)

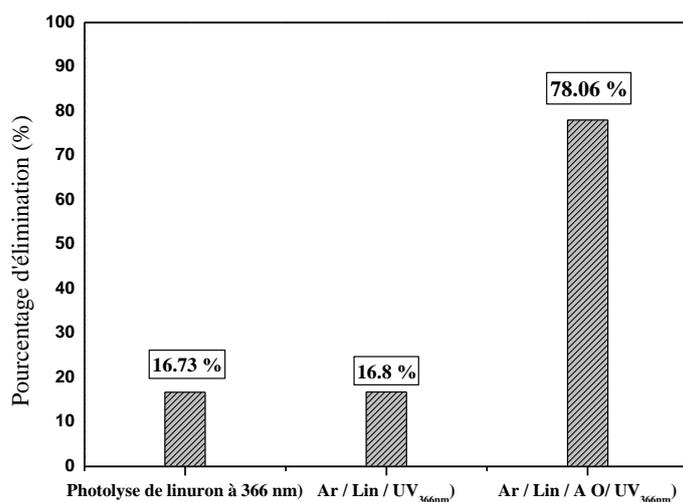
La figure III.49 représente l'effet de l'ajout de l'acide oxalique sur la photodégradation de linuron. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité de la dégradation de LN augmente significativement à 78.06 % avec l'ajout de l'acide oxalique de concentration  $10^{-2} mol/L$  (Figure III.50).

Les réactions de complexation entre ces composés et le Fe(III) ont été étudiées en détail ainsi que la possible participation de ces complexes aux réactions de photo-Fenton. En effet, un certain nombre d'études ont déjà pu mettre en évidence les effets significatifs de certains complexes organiques de Fe(III) sur la réaction de photo-Fenton, en particulier sur les cinétiques de photo-réduction du Fe(III) en Fe(II). Ces études concernent principalement les complexes

entre le Fe(III) et des acides carboxyliques de faible masse moléculaire comme ceux mettant en jeu les acides oxalique, tartrique, maléique ou pyruvique qui sont connus pour être stables en solution aqueuse dans l'obscurité mais facilement photolysables sous irradiation avec production de radicaux réactifs tels que  $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ,  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ,  $\text{RCO}_2^{\bullet}$  [34, 35]. Ces propriétés ont été utilisées seules pour l'oxydation de polluants [35] ou couplées à d'autres procédés d'oxydation avancés comme la photocatalyse [9], les procédés photoélectrochimiques et la réaction de photo-Fenton [36].



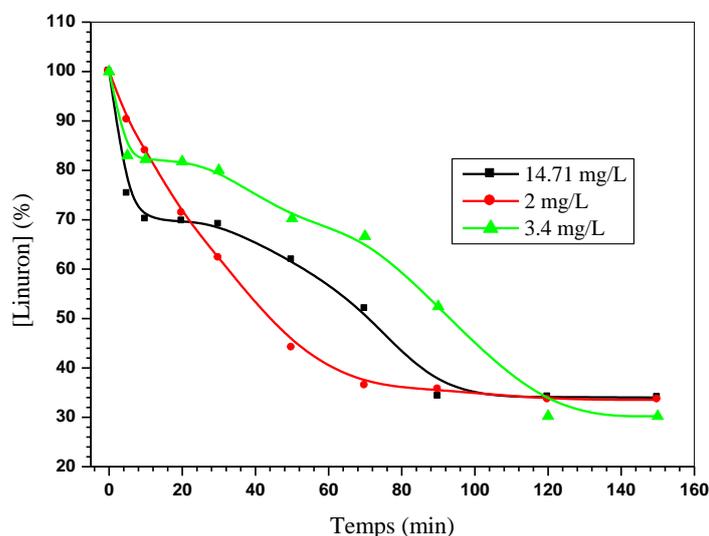
**Figure III.49 :** Effet de l'ajout de 1 % d'un acide carboxylique (l'acide oxalique) sur le taux d'élimination de LN : [Argile]=1g/L, [LN]= 3 mg/L, [AO]=  $10^{-2}$  mol/L, UV<sub>366nm</sub>



**Figure III.50 :** Evolution du rendement d'élimination de LN avec et sans l'ajout de l'acide carboxylique : [LN]= 3 mg/L, pH=  $6.1 \pm 0.2$ , T= 25 °C, [AO]=  $10^{-2}$  mol/L, temps de contact = 250 minutes

### III.8.6 Effet de la concentration initiale $C_0$ du substrat

Les concentrations des polluants dans les rejets industriels varient au fil des saisons et des modes. Aussi, il est intéressant d'étudier le comportement du système photochimique pour des concentrations en substrat correspondant aux gammes de valeurs communément mesurées dans les rejets. Trois solutions aqueuses du LN avec les concentrations 14.71 mg/L, 3.4 mg/L, 2 mg/L sont traitées par un procédé photo-Fenton. Le suivi des concentrations par l'UV-visible au cours de la réaction photochimique à une longueur d'onde de 247 nm (Figure III.51) a montré que le procédé photo-Fenton reste applicable dans une large gamme de concentration. Dans tous les cas, la dégradation du polluant est presque achevée dans le cas de la solution de concentration 3.4 mg/L. Ceci permet de conclure que la méthode photo-Fenton n'est pas efficace pour les concentrations élevées [37].

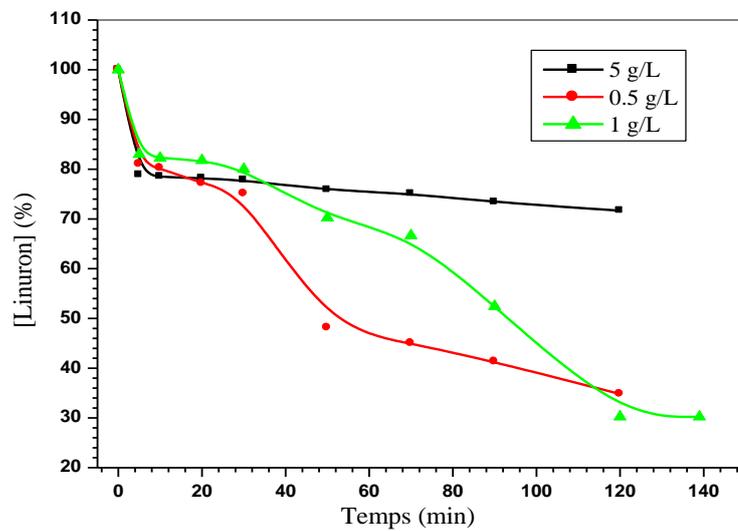


**Figure III.51 :** Effet de diverses concentrations initiales de polluant sur la cinétique de dégradation par le système :  $[Argile] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[LN] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[AO] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $UV_{366nm}$

### III.8.7 Effet de la masse de photocatalyseur

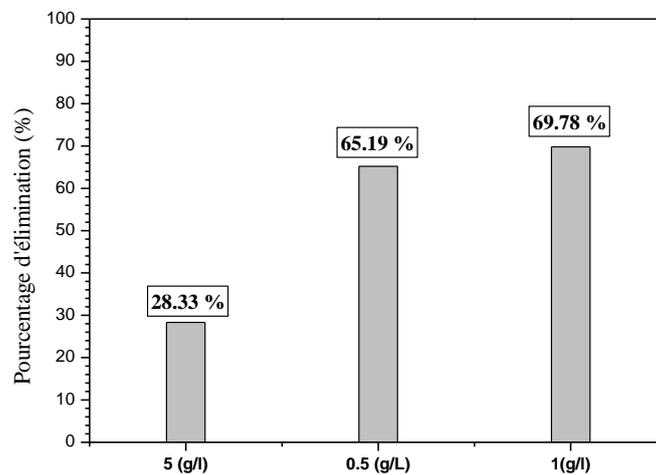
Comme précédemment en dans l'effet de la concentration initiale du polluant (LN), l'influence de la concentration de catalyseur a été étudiée aussi en photo-Fenton. Trois concentrations 0.5, 1 et 5 g/L ont été utilisées dont les résultats sont représentés sur la figure III.52. Comme on peut le voir, dans tous les cas, la cinétique s'accélère nettement avec l'augmentation de la masse de catalyseur. Les essais avec 1 et 2 g/L de catalyseurs donnent des résultats assez proches avec une grande différence à 5 g/L. Donc, la meilleure concentration

s'avère être 1 g/L. La diminution de l'efficacité de l'oxydation avec l'augmentation de la concentration de catalyseur pourrait être attribuée au piégeage des radicaux hydroxyles par la surface de l'argile [38].



**Figure III.52 :** Effet de la concentration de l'argile sur la cinétique de dégradation

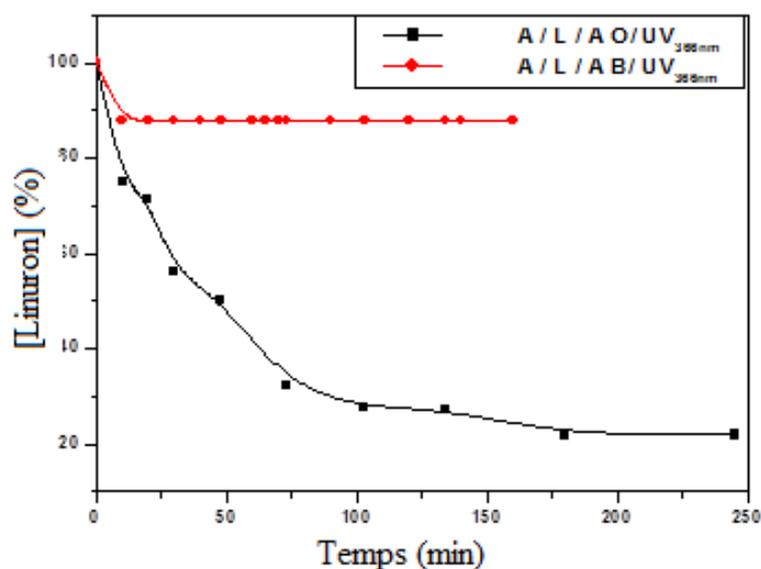
L'interprétation concerne les concentrations élevées de catalyseur solide réduisent l'avantage et l'efficacité de l'irradiation dans la solution, d'où la plus faible performance en milieu concentré en catalyseur (Figure III.53).



**Figure III.53 :** Effet de la concentration du catalyseur sur l'évolution du rendement d'élimination de LN après 120 min d'irradiation

### III.8.8 Effet de la nature de l'acide carboxylique

Le cycle de redox de fer et la génération de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  dans la réaction de photo-Fenton ont été significativement affectés par les changements dans l'efficacité d'absorbance de lumière UV des complexes formés d'ion ferrique avec des acides carboxyliques. Les taux de cycle de redox de fer et de génération de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  dans la réaction photo-Fenton ont augmenté dans l'ordre : (FeIII-acide malonique) < (FeIII-acide formique)  $\approx$  (FeIII) < (FeIII-acide citrique) < (FeIII-oxalique acide). Les effets des acides carboxyliques ajoutés sur la génération de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  par la réaction de type Fenton, étaient plutôt peu nombreux et négligeables par rapport à ceux de la réaction photo-Fenton. Les effets des acides carboxyliques sur le cycle redox du fer et la génération de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  par la réaction photo-Fenton étant l'étape de contrôle de la vitesse ont joué le rôle le plus important dans le processus photo-Fenton (Figure III.54) [18].



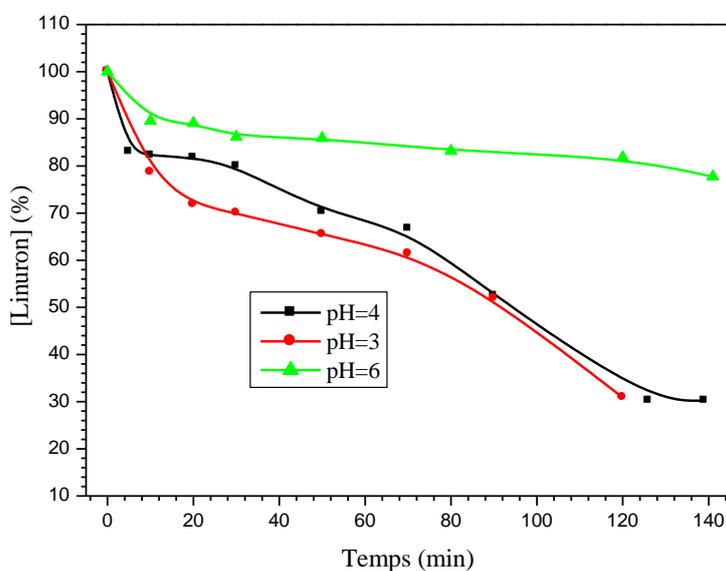
**Figure III.54 :** Effet de la nature de l'acide carboxylique sur la cinétique de dégradation de LN par le système photo-Fenton

Pour le procédé photo-Fenton dont le taux est contrôlé principalement par la réaction photo-Fenton, l'addition de l'acide oxalique a accéléré le cycle redox de fer avec un taux d'élimination jusqu'au 78.06 %, par contre avec l'ajout de l'acide benzoïque, l'élimination est 12.1 % (Figure III.54). Les taux de génération de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  et de cycle redox de fer dans le procédé photo-Fenton ont suivi la séquence de (fer-acide oxalique) > (fer-acide citrique) > (fer)  $\approx$  (fer-acide formique) > (fer-acide malonique). Cet ordre pour les effets des acides carboxyliques ajoutés sur le procédé photo-Fenton était identique à celui de la réaction photo-Fenton étant

l'étape de contrôle de ce procédé. Cette étude permet une compréhension fondamentale des effets des acides carboxyliques sur le cycle redox de fer et la génération de radicaux  $\text{OH}^\cdot$  dans le procédé photo-Fenton.

### III.8.9 Effet du pH de milieu

L'effet du pH sur la photodégradation de LN par les procédés photo-Fenton est illustré sur la figure III.55. On voit que le pH influe de manière significative sur la conversion de polluant. Les expériences ont été réalisées à un pH compris entre 2 et 6. À forte pH= 6, nous avons une très faible élimination dans les procédés photo-Fenton, le pourcentage d'élimination, obtenu à 30 min, est de 13.88 %. La figure III.55 montre l'effet du pH sur l'élimination de linuron. Après 120 minutes d'irradiation, le pourcentage d'élimination de linuron était d'environ de 70 % pour le pH= 3 et 4. Les résultats de cette étude ont démontré que le pH optimal pour le traitement de la solution aqueuse de linuron par réaction de photo-Fenton était entre 3 et 4. En conséquence, les ions ferreux pourraient être fournis continuellement sous forme de réactif de Fenton par la photoréduction du ferrioxalate, dans lequel  $\text{Fe}^{3+}$  a été converti en  $\text{Fe}^{2+}$ . Les procédés Fenton et photo-Fenton sont effectués efficacement à des conditions acides (pH : 3-4) [39].



**Figure III.55 :** Effet du pH initial, conditions opératoires :  $[\text{LN}] = 3 \text{ mg/L}$ ,  $[\text{Argile}] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{AO}] = 10^{-2} \text{ mol/L}$ ,  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$

### III.8.10 Effet de l'ajout de l'alcool (ETOH)

Il apparaît sur la figure III.56 que l'inhibition induite par l'alcool n'est que partielle, elle est de 30.22 %. Ce résultat démontre que l'oxydation du LN est accomplie par deux espèces différentes :

- Les radicaux HO<sup>•</sup> : Cette oxydation peut être stoppée totalement par l'introduction d'un capteur efficace de radicaux tel que l'alcool en concentration adéquate.
- Les trous positifs : L'alcool n'a aucun effet sur cette réaction. On peut donc conclure, que le processus de la dégradation de ce polluant par la photocatalyse hétérogène pourrait se produire selon deux voies : une première, majoritaire, due aux radicaux HO<sup>•</sup> et une seconde, minoritaire due aux trous positifs ( $h^+$ ) formés par l'irradiation de la surface du photocatalyseur [38].

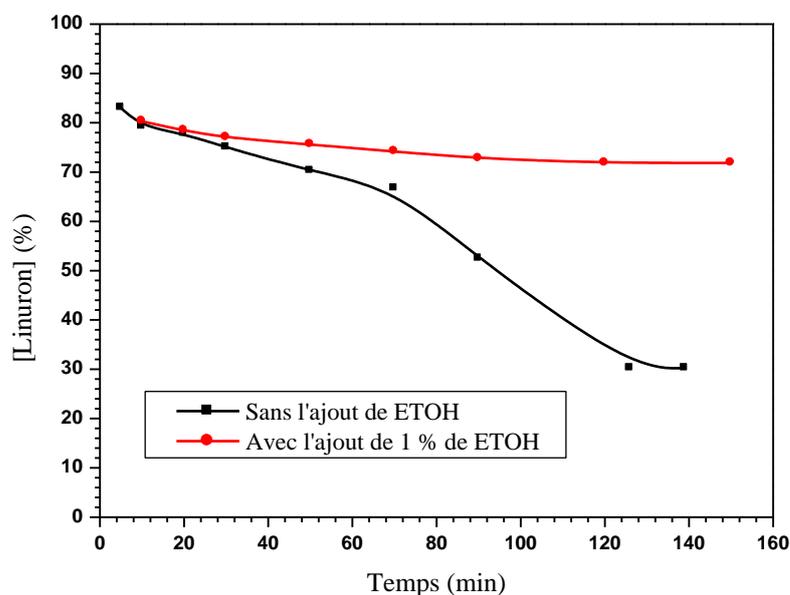


Figure III.56 : Effet de l'ajout de 1 % de ETOH

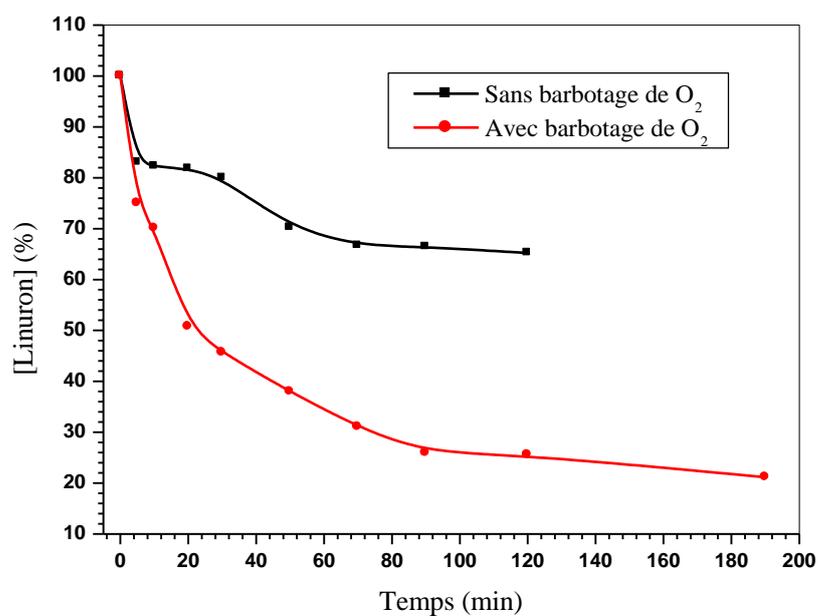
### III.8.11 Effet du barbotage de l'oxygène

On a observé que l'oxygène est un paramètre important qui affecte l'efficacité de ce processus non seulement en raison de sa réactivité avec le LN, mais aussi en raison de son effet sur les espèces de fer présentées en solution.

Comme indiqué dans la figure III.57 à une concentration plus élevée en oxygène (oxygène bouillonnant), une décroissance plus rapide de LN a été notée, alors qu'en l'absence d'oxygène (argon à bulles), la transformation était fortement retardée. Cet effet pourrait être principalement

attribué à la réactivité de l'oxygène sur le radical formé ultérieurement par l'attaque des radicaux hydroxyles [40].

La dégradation du LN dans la solution exempte d'oxygène peut être prise en compte par une élimination insuffisante de l'oxygène de la solution et /ou via des voies sans oxygène ne peut pas être exclue



*Figure III.57 : Effet de l'oxygène sur la cinétique d'élimination du linuron*

## Références

- [1] R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences and uses*, John Wiley & Sons, 2003.
- [2] Y. Bouzmit, Y. Beggah, A. Boukerika, A. Lahreche, F. Ynineb, New co-spray way to synthesize high quality ZnS films, *Applied Surface Science*, 284 (2013) 936-941.
- [3] A.K. Ramasami, T. Ravishankar, K. Sureshkumar, M. Reddy, B. Chowdari, T. Ramakrishnappa, G.R. Balakrishna, Synthesis, exploration of energy storage and electrochemical sensing properties of hematite nanoparticles, *Journal of Alloys and Compounds*, 671 (2016) 552-559.
- [4] M. Felhi, A. Tlili, M. Gaied, M. Montacer, Mineralogical study of kaolinitic clays from Sidi El Bader in the far north of Tunisia, *Applied Clay Science*, 39 (2008) 208-217.
- [5] F.B. Ayed, K. Chaari, J. Bouaziz, K. Bouzouita, Frittage du phosphate tricalcique, *Comptes Rendus Physique*, 7 (2006) 825-835.
- [6] A. Souza, S. Teixeira, G. Santos, E. Longo, Addition of sedimentary rock to kaolinitic clays: influence on sintering process, *Cerâmica*, 59 (2013) 147-155.
- [7] R. Krishna, R. Baur, On the Langmuir–Hinshelwood formulation for zeolite catalysed reactions, *Chemical engineering science*, 60 (2005) 1155-1166.
- [8] W. Feng, D. Nansheng, Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview, *Chemosphere*, 41 (2000) 1137-1147.
- [9] E.M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, F.J. Beltrán, Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water, *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009) 214-222.
- [10] L. Wang, C. Zhang, H. Mestankova, F. Wu, N. Deng, G. Pan, M. Bolte, G. Mailhot, Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates, *Photochemical & Photobiological Sciences*, 8 (2009) 1059-1065.
- [11] F. Li, X. Li, X. Li, T. Liu, J. Dong, Heterogeneous photodegradation of bisphenol A with iron oxides and oxalate in aqueous solution, *Journal of colloid and interface science*, 311 (2007) 481-490.
- [12] L. Lunar, D. Sicilia, S. Rubio, D. Pérez-Bendito, U. Nickel, Degradation of photographic developers by Fenton's reagent: condition optimization and kinetics for metol oxidation, *Water Research*, 34 (2000) 1791-1802.
- [13] G. Li, J. Qu, X. Zhang, H. Liu, H. Liu, Electrochemically assisted photocatalytic degradation of Orange II: influence of initial pH values, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 259 (2006) 238-244.
- [14] M.E. Balmer, B. Sulzberger, Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate, *Environmental Science & Technology*, 33 (1999) 2418-2424.
- [15] J. Jeong, J. Yoon, pH effect on OH radical production in photo/ferrioxalate system, *Water Research*, 39 (2005) 2893-2900.
- [16] J. Lei, C. Liu, F. Li, X. Li, S. Zhou, T. Liu, M. Gu, Q. Wu, Photodegradation of orange I in the heterogeneous iron oxide–oxalate complex system under UVA irradiation, *Journal of hazardous materials*, 137 (2006) 1016-1024.
- [17] W. Klöpffer, G. Kaufmann, R. Frank, Phototransformation of air pollutants: rapid test for the determination of kOH, *Zeitschrift für Naturforschung A*, 40 (1985) 686-692.
- [18] Y. Baba, T. Yatagai, T. Harada, Y. Kawase, Hydroxyl radical generation in the photo-Fenton process: Effects of carboxylic acids on iron redox cycling, *Chemical Engineering Journal*, 277 (2015) 229-241.

- [19] S.L. Murov, L.-S. Yu, L.P. Giering, Mechanistic Study of the Quenching of Naphthalene Fluorescence by cis, trans-1, 3-Cyclooctadiene, *Journal of the American Chemical Society*, 95 (1973) 4329-4333.
- [20] M. Muruganandham, N. Sobana, M. Swaminathan, Solar assisted photocatalytic and photochemical degradation of Reactive Black 5, *Journal of hazardous materials*, 137 (2006) 1371-1376.
- [21] O. Legrini, E. Oliveros, A. Braun, Photochemical processes for water treatment, *Chemical reviews*, 93 (1993) 671-698.
- [22] J.A. Duffie, W.A. Beckman, *Solar engineering of thermal processes*, (1980).
- [23] Z. Zhang, M.F. Hossain, T. Takahashi, Self-assembled hematite ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) nanotube arrays for photoelectrocatalytic degradation of azo dye under simulated solar light irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*, 95 (2010) 423-429.
- [24] G. Sagawe, A. Lehnard, M. Lübber, D. Bahnemann, The insulated solar Fenton hybrid process: fundamental investigations, *Helvetica Chimica Acta*, 84 (2001) 3742-3759.
- [25] M.I. Litter, M.A. Blesa, Photodissolution of iron oxides. IV. A comparative study on the photodissolution of hematite, magnetite, and maghemite in EDTA media, *Canadian Journal of Chemistry*, 70 (1992) 2502-2510.
- [26] A.N. Soon, B. Hameed, Degradation of Acid Blue 29 in visible light radiation using iron modified mesoporous silica as heterogeneous Photo-Fenton catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 450 (2013) 96-105.
- [27] M. Ravina, L. Campanella, J. Kiwi, Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor, *Water Research*, 36 (2002) 3553-3560.
- [28] Y.-H. Huang, S.-T. Tsai, Y.-F. Huang, C.-Y. Chen, Degradation of commercial azo dye reactive Black B in photo/ferrioxalate system, *Journal of hazardous materials*, 140 (2007) 382-388.
- [29] U. Bardi, The grand challenge of the energy transition, *Frontiers in Energy Research*, 1 (2013) 2.
- [30] C. Gueymard, H. Kambezidis, Solar radiation and daylight models, *Solar Spectral Radiation*, (1997) 221-301.
- [31] R.E. Bird, C. Riordan, Simple solar spectral model for direct and diffuse irradiance on horizontal and tilted planes at the earth's surface for cloudless atmospheres, *Journal of Climate and Applied Meteorology*, 25 (1986) 87-97.
- [32] F. Ali-Toudert, M. Djenane, R. Bensalem, H. Mayer, Outdoor thermal comfort in the old desert city of Beni-Isguen, Algeria, *Climate Research*, 28 (2005) 243-256.
- [33] F. Bourbia, F. Boucheriba, Impact of street design on urban microclimate for semi arid climate (Constantine), *Renewable Energy*, 35 (2010) 343-347.
- [34] P.L. Huston, J.J. Pignatello, Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction, *Environmental science & technology*, 30 (1996) 3457-3463.
- [35] C. Zhang, L. Wang, G. Pan, F. Wu, N. Deng, G. Mailhot, H. Mestankova, M. Bolte, Degradation of atrazine photoinduced by Fe (III)-pyruvate complexes in the aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, 169 (2009) 772-779.
- [36] K. Selvam, M. Muruganandham, M. Swaminathan, Enhanced heterogeneous ferrioxalate photo-fenton degradation of reactive orange 4 by solar light, *Solar energy materials and solar cells*, 89 (2005) 61-74.
- [37] G. Ruppert, R. Bauer, G. Heisler, The photo-Fenton reaction—an effective photochemical wastewater treatment process, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 73 (1993) 75-78.
- [38] H. Mechakra, T. Sehili, M. Kribeche, A. Ayachi, S. Rossignol, C. George, Use of natural iron oxide as heterogeneous catalyst in photo-Fenton-like oxidation of chlorophenylurea

herbicide in aqueous solution: reaction monitoring and degradation pathways, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 317 (2016) 140-150.

[39] M. Vedrenne, R. Vasquez-Medrano, D. Prato-Garcia, B.A. Frontana-Urbe, M. Hernandez-Esparza, J.M. de Andrés, A ferrous oxalate mediated photo-Fenton system: toward an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters, *Journal of hazardous materials*, 243 (2012) 292-301.

[40] J. Monteagudo, A. Durán, M. Aguirre, I. San Martín, Photodegradation of Reactive Blue 4 solutions under ferrioxalate-assisted UV/solar photo-Fenton system with continuous addition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and air injection, *Chemical Engineering Journal*, 162 (2010) 702-709.

# *Conclusion générale*

Le traitement des eaux fait partie des principales occupations de nombreux états, d'une part pour la potabilisation de l'eau et d'autre part pour la décontamination et la désinfection des effluents industriels et urbains chargés en polluants chimiques. Ces polluants issus de différentes industries, chimiques, pharmaceutiques, cosmétiques, pétrolières, agroalimentaires, etc, sont à l'origine de nombreuses perturbations de la faune aquatique et constituent un risque pour la santé humaine. Certains de ces polluants sont stables et par conséquent difficiles à se dégrader.

Ce travail avait pour objectif, l'étude de l'élimination de deux polluants organiques présents dans les effluents d'industrie du textile et de l'agriculture telle que le colorant azoïque le méthyle orange (MO) et l'herbicide chlorophénylurée le linuron (LN) par un procédé d'élimination par adsorption utilisé comme prétraitement suivie par procédé d'oxydation avancée (POA) type photo-Fenton hétérogène en utilisant des matériaux locaux, bon marché et amis de l'environnement.

Dans un premier temps, il a été procédé à la caractérisation d'une argile locale par plusieurs méthodes de caractérisation structurales et élémentaires (DRX, MEB, Fluorescence X, UV-visible, EDS, ATG, ATD et analyse granulométrique). L'analyse a montré qu'elle est constituée essentiellement de l'oxyde de fer ainsi qu'une portion de la silice et l'alumine. Cette composition a été encourageante pour leur utilisation en photocatalyse hétérogène. Cette technique qui est basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup>, a été utilisée ces dernières décennies comme une alternative aux traitements classiques qui se sont avérés peu efficaces.

Les expériences réalisées sont consacrées à la cinétique d'adsorption de deux composés MO et LN en solution à la surface du catalyseur suivant le modèle de Langmuir Hinshelwood. Une étude paramétrique a été conduite pour tester les capacités du système à éliminer nos polluants du milieu aquatique. Les résultats obtenus sont promoteurs et ils ont montré que :

- ✓ La photolyse des substrats est très lente sous irradiation en lumière solaire naturelle et artificielle à 254, 310 et 365 *nm*.
- ✓ L'utilisation de l'argile seule n'a pas induit une performance significative sur le pouvoir oxydant du système.
- ✓ En revanche, l'introduction d'un polyacide carboxylique ami de l'environnement dans le système, améliore d'une manière significative le processus de dégradation.

L'étude paramétrique et cinétique nous a permis de souligner que :

- ✓ La photodégradation dépend de la concentration initiale en substrat, elle est favorisée pour les plus faibles concentrations en substrats.
- ✓ La masse optimale de l'argile utilisée induisant une bonne disparition de MO et LN était de 1 g/L.
- ✓ La valeur initiale du pH des solutions s'est avérée un facteur crucial qui affecte énormément le processus de la dégradation, en agissant à la fois sur la forme du substrat et la spéciation des complexes argile-polycarboxylate. Une meilleure disparition sur le système AO+Argile+UV<sub>A</sub> (365 nm) a été observée pour une gamme du pH située entre 2 et 3.5.
- ✓ Comme prévu, l'efficacité du système est directement proportionnelle à la concentration en ions polycarboxylates.
- ✓ L'exposition du système à la lumière naturelle a révélé une amélioration importante de la disparition des polluants.
- ✓ Dans une optique mécanistique, les manipulations de l'inhibition à l'éthanol ont montré clairement que le processus photochimique empreinte majoritairement (86 %) la voie de dégradation par les radicaux hydroxyles. En plus, ce résultat laisse penser à l'existence d'autres voies minoritaires telles que l'oxydation du substrat par les trous positifs et la réduction du fer ferrique par les électrons solvatés issus de la bande de conduction.
- ✓ Dans la même optique, nous avons mis en évidence le rôle joué par l'oxygène dissous dans le processus étudié. Les expériences réalisées en anaérobiose ont montré que l'oxygène est un élément indispensable pour le bon fonctionnement du système.
- ✓ En bon accord avec les données bibliographiques, la substitution de l'AO (diacide carboxylique aliphatique par l'AC (triacide carboxylique aliphatique) a montré une diminution de l'efficacité du système.

La substitution du polycarboxylate par l'eau oxygénée sous UV<sub>A</sub> ou UV<sub>C</sub> a permis de déduire les conclusions suivantes pour le système MO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Argile/254nm :

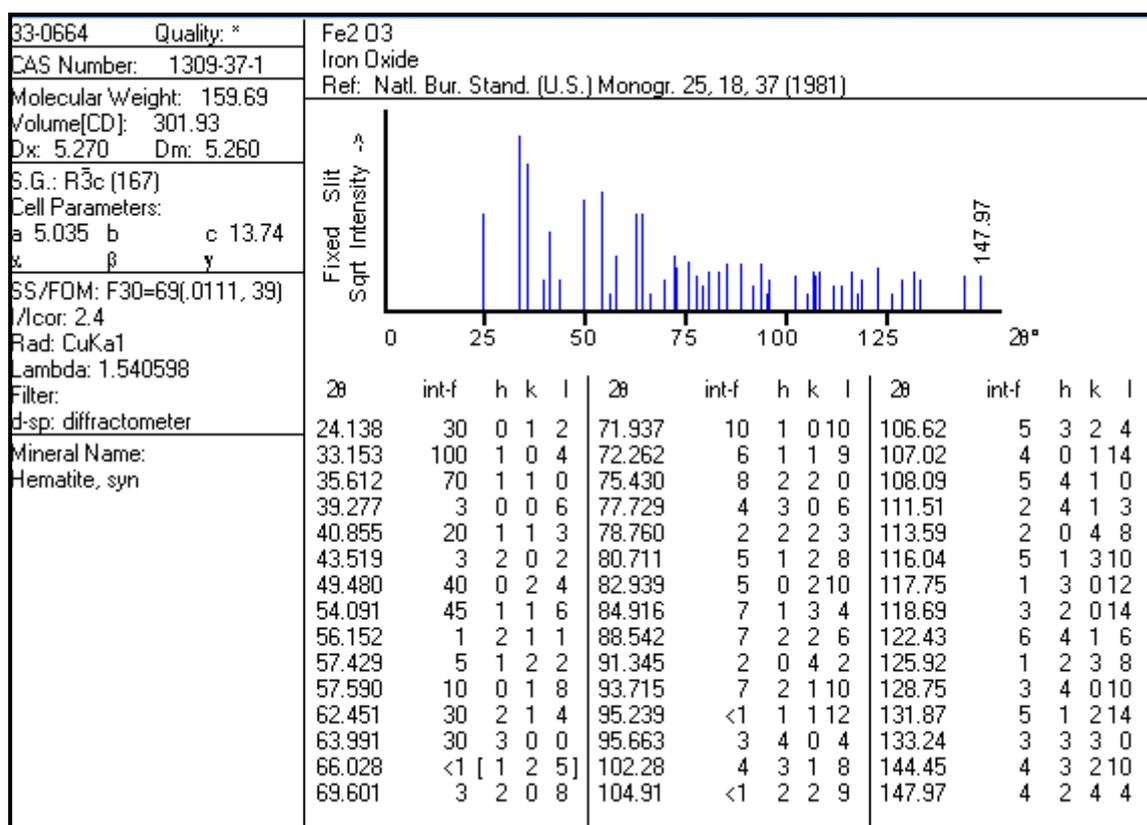
- H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> entraîne une amélioration sur le temps, le taux et la vitesse d'abattement du substrat. La dégradation totale de MO est obtenue en une demi-heure avec une concentration 10<sup>-2</sup> mol/L en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.
- L'influence de la longueur d'onde est remarquable du moment où l'irradiation du système à 365 nm a montré une faible dégradation du MO.

### ***Perspectives***

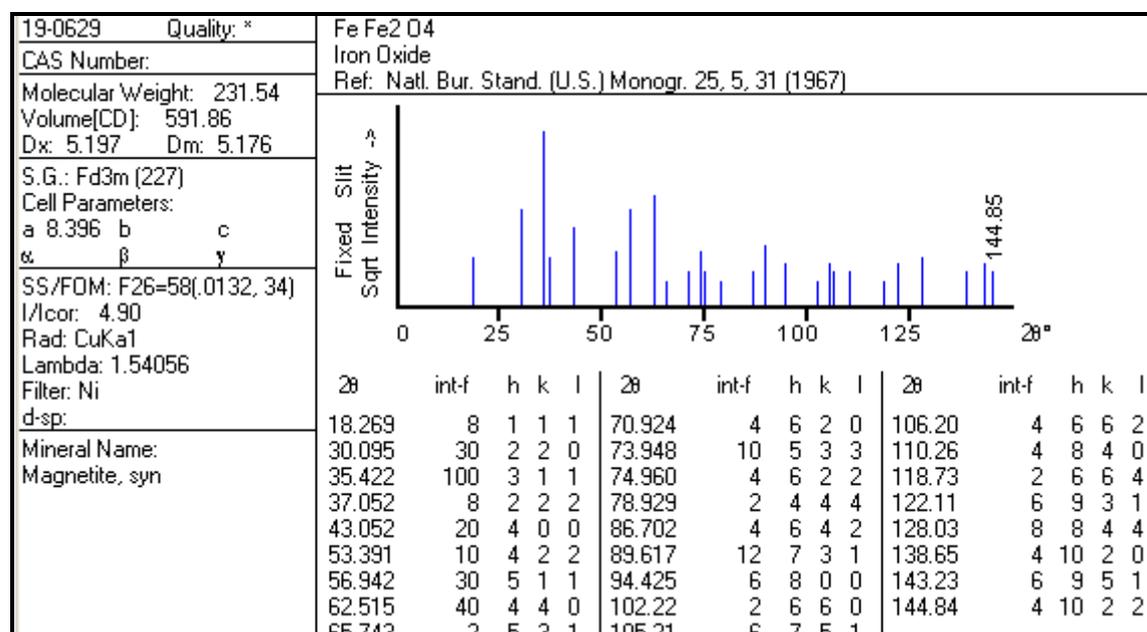
- L'évolution des entités de fer mérite d'être suivie pour corrélérer l'efficacité du système au cycle photocatalytique  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ .
- D'autres polycarboxylates type EDTA et FNTA doivent être explorés dans le but d'avoir un pH optimal qui se situe dans la zone des pH des eaux naturelles.
- L'identification des intermédiaires réactionnels formés au cours de la dégradation vont nous permettre d'éclaircir ou de mettre en évidence les mécanismes impliqués dans le milieu aquatique.
- La photocatalyse est une technologie prometteuse pour la désinfection et la décontamination des eaux. L'utilisation de l'énergie solaire, une source d'énergie inépuisable, ainsi que des substances non toxiques (photocatalyseurs), rend de ce procédé une alternative durable et écologique aux agents de désinfection traditionnels. Ce procédé peut être considéré comme une technologie verte. Néanmoins, le photocatalyseur doit être enlevé après le traitement. Un post-traitement sera donc nécessaire ; il consiste en une étape de séparation solide-liquide.

Des travaux dans ce domaine seront donc nécessaires.

# ***ANNEXES***



*Fiche JCPDS de l'hématite*



*Fiche JCPDS de la magnétite*

42-1340	Quality: *	Fe S2
CAS Number:	1309-36-0	Iron Sulfide
Molecular Weight:	119.97	Ref: Nodland, D., Syvinski, W., McCarthy, G., *Bayliss, P., North Dakota State Univ., Fargo, North Dakota, USA, ICDD Grant-in-Aid, (1989)
Volume[CD]:	159.04	
Dx: 5.010	Dm:	
S.G.: Pa3 (205)		
Cell Parameters:		
a 5.417 b c		
$\alpha$ $\beta$ $\gamma$		
SS/FDM: F27=98(.0095, 29)		
I/lor: 1.6		
Rad: CuKa1		
Lambda: 1.540598		
Filter: Graph		
d-sp: diffractometer		
Mineral Name:		
Pyrite		

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
28.513	31	1	1	1	64.283	16	3	2	1	92.932	<1	4	3	1
33.084	100	2	0	0	71.773	1	4	1	0	95.248	20	3	3	3
37.107	53	2	1	0	74.200	<1	4	1	1	99.918	7	2	3	4
40.784	40	2	1	1	76.597	6	3	3	1	102.28	4	1	2	5
47.411	36	2	2	0	78.960	7	4	2	0	107.09	12	4	4	0
50.491	1	2	2	1	81.317	7	1	2	4	109.50	<1	4	4	1
56.279	69	3	1	1	83.640	3	3	3	2	114.51	2	5	3	1
59.017	11	2	2	2	88.291	7	4	2	2	117.08	6	4	4	2
61.694	13	0	2	3	90.633	<1	4	3	0	119.72	2	6	1	0

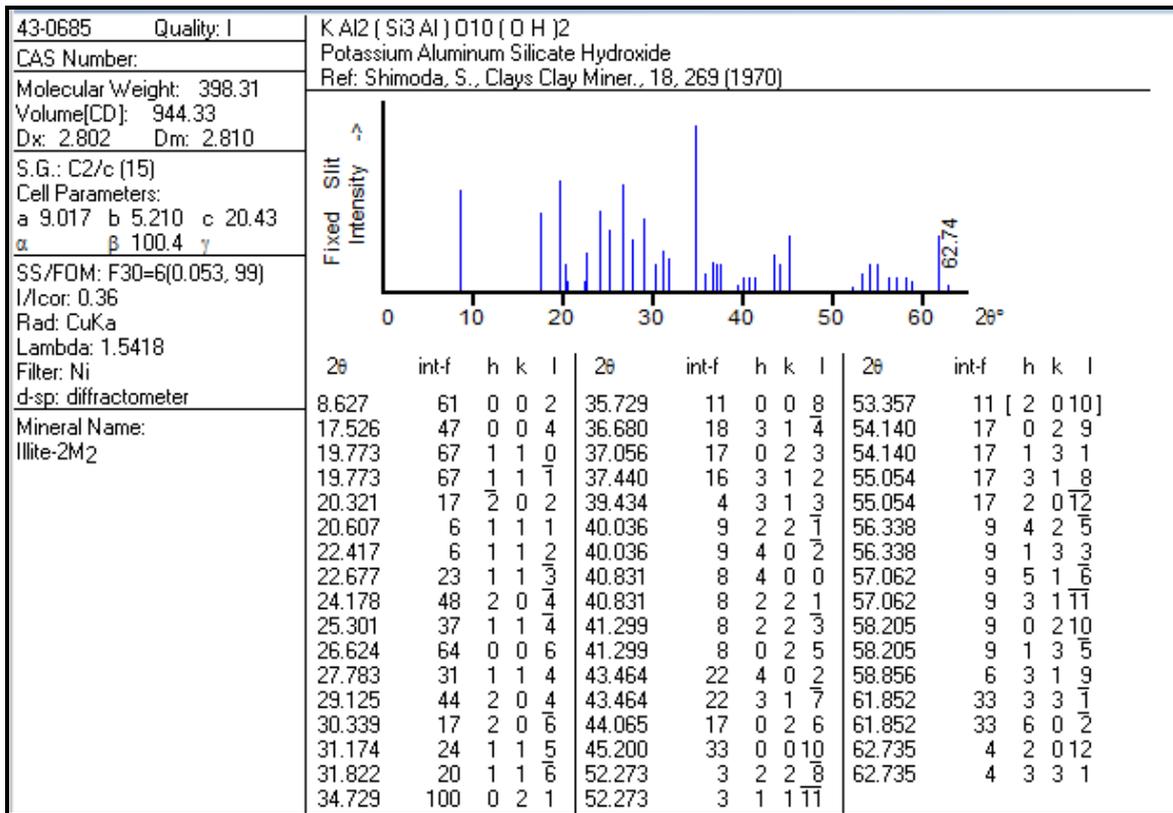
*Fiche JCPDS de la pyrite*

14-0164	Quality: I	Al2 Si2 O5 (OH)4
CAS Number:		Aluminum Silicate Hydroxide
Molecular Weight:	258.16	Ref: Goodyear, Duffin, Mineral. Mag., 32, 902 (1961)
Volume[CD]:	330.43	
Dx: 2.595	Dm: 2.645	
S.G.: C1		
Cell Parameters:		
a 5.155 b 8.959 c 7.407		
$\alpha$ 91.68 $\beta$ 104.9 $\gamma$ 89.94		
SS/FDM: F30=35(0.022, 38)		
I/lor:		
Rad: CuKa		
Lambda: 1.5418		
Filter:		
d-sp: other		
Mineral Name:		
Kaolinite-1A		

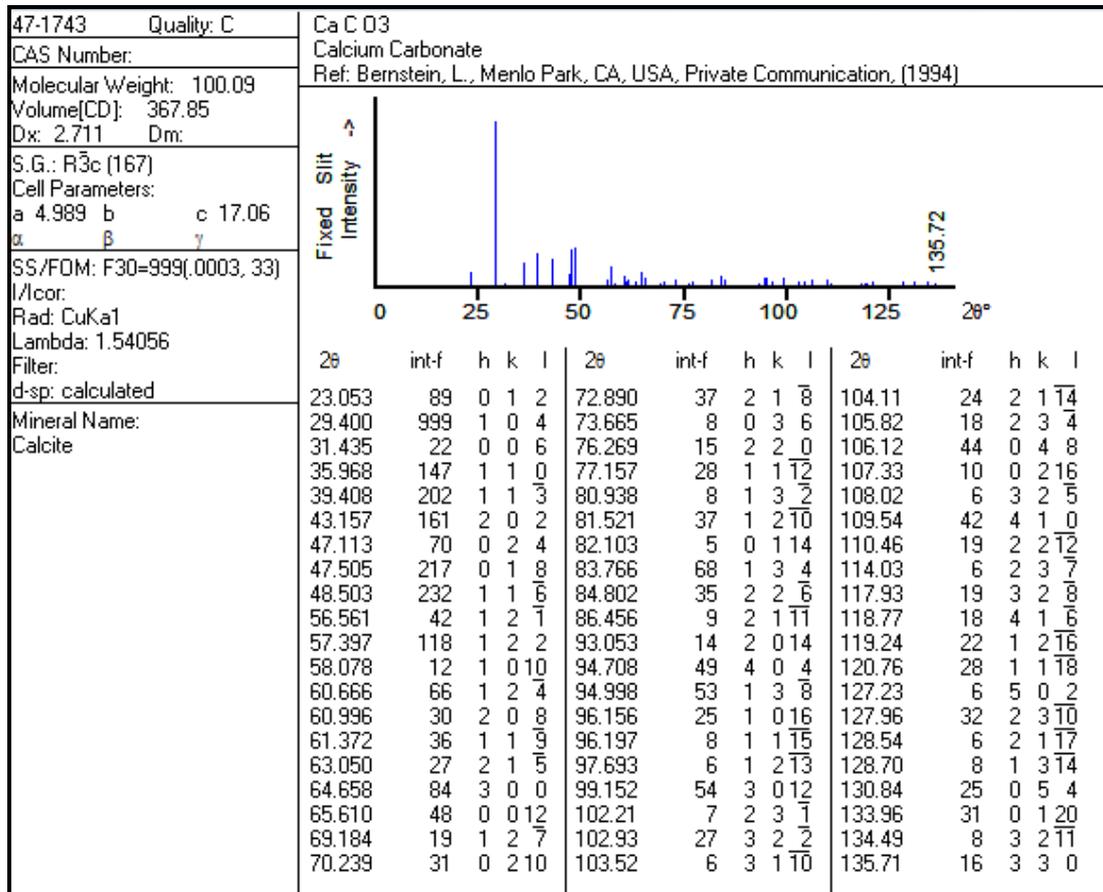
  
  

2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l	2θ	int-f	h	k	l
12.344	100	0	0	1	40.018	20	1	3	2	50.417	20	2	2	3
19.826	35	0	2	0	40.316	5	0	4	0	51.051	25	0	0	4
20.340	60	1	1	0	40.677	10	2	2	1	53.592	25	2	2	2
21.225	45	1	1	1	41.083	20	1	3	2	54.313	25	1	5	0
21.468	35	1	1	1	41.299	20	2	0	1	54.593	25	1	5	1
23.120	40	0	2	1	41.558	5	2	2	0	55.019	40	2	4	0
23.758	25	0	2	1	42.003	10	0	4	1	55.343	40	2	4	0
24.877	80	0	0	2	42.374	20	0	2	3	55.488	10	0	4	3
26.054	5	1	1	1	42.731	10	0	4	1	55.744	40	3	1	2
26.400	35	1	1	1	43.224	10	2	2	2	56.338	30	3	1	0
28.286	20	1	1	2	43.508	5	0	2	3	56.831	70	1	3	3
28.732	20	1	1	2	43.863	20	2	2	2	57.333	30	0	4	3
32.511	20	0	2	2	45.415	35	2	0	3	57.845	10	1	5	2
34.967	35	2	0	1	45.657	35	1	3	2	58.165	60	1	3	4
35.151	25	1	3	0	45.975	20	2	2	1	58.733	10	2	4	1
35.408	35	1	3	1	46.523	20	2	2	1	59.523	30	2	2	4
35.641	10	1	1	2	46.853	35	1	3	2	59.863	40	1	1	4
35.995	45	2	0	0	47.319	20	0	4	2	60.207	40	2	0	3
37.717	25	0	0	3	47.715	5b	1	1	3	61.219	5	3	1	1
38.351	40	2	0	2	47.955	25	1	3	3	61.624	5	2	4	3
38.504	40	1	3	1	48.692	20	0	4	2	62.360	90b	3	3	1
39.078	5	1	1	3	49.396	25	1	3	3					
39.291	35	1	3	1	49.596	35	2	2	3					

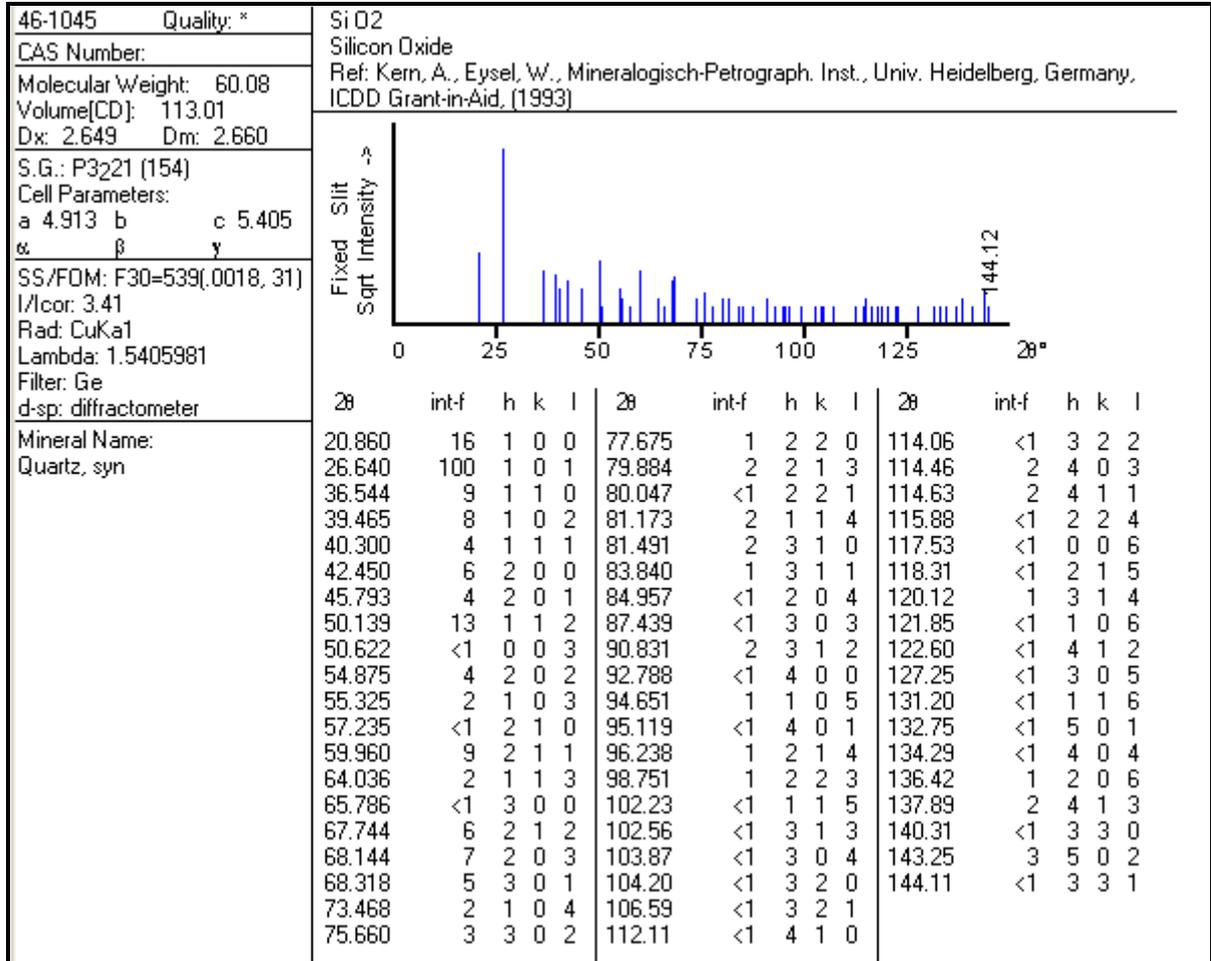
*Fiche JCPDS de la kaolinite*



Fiche JCPDS de l'illite



Fiche JCPDS de la calcite



Fiche JCPDS du quartz

## ملخص

يهدف هذا البحث إلى دراسة مدى فعالية التحفيز الضوئي بطريقة فوتو-فنتون، لإزالة الصبغ (الميتيل البرتقالي) و المبيد الحشري (لينيرو) في وسط مائي، و هذا باستعمال صلصال محلي غني بأكسيد الحديد. في الجزء الأول من البحث، تم دراسة الخصائص الكيميائية و الفيزيائية للصلصال المحلي باستعمال عدة تقنيات : حساب حجم الحبيبات، التحليل الكيميائي، انعراج الأشعة السينية، المسح المجهر الإلكتروني، المطيافية المرئية و فوق البنفسجية و التحليل الحراري.

أظهرت حركية إمتزاز الملوثين العضويين على سطح المادة الصلصالية، بأن التوصل إلى التوازن يتم خلال 30 دقيقة. فمعدل الامتصاص بعد 15 دقيقة من بداية العملية يكون سريع ثم يصبح أبطأ حتي الوصول إلى التوازن بعد 30 دقيقة.

وكانت دراسة عملية التحلل الضوئي بطريقة فوتو-فنتون للنظام: صلصال/ملوث/أسيد أكساليك/أشعة فوق البنفسجية (UV/argile/polluants/acideoxalique) من خلال تتبع التغير في تركيز الملوثين العضويين باستخدام تقنية التحلل الطيفي للأشعة فوق البنفسجية(UV) بدلالة الزمن. وقد درست الازالة باستخدام معايير مختلفة مثل: درجة الحموضة الأولية، تركيز المحفز وتركيز المواد العضوية.

وتشير النتائج إلى أن معدل التحلل الضوئي للملوثين قد ازداد كثيرا في وجود المادة الصلصالية مقارنة بالتحلل الضوئي المباشر. كما أن إدخال حمض الأكساليك قد حسن بشكل كبير في عملية التحفيز الضوئي (إزالة حوالي 90 %). و قد تم التوصل إلى الظروف المثلى للإزالة حيث تكون أفضل عند :

[حمض الأكساليك] =  $10^{-2}$  mol/L, (درجة الحموضة) pH=3-4, [الصلصال] = 1 g/L

و قد اظهرت النتائج بأن التعرض لنظام التحفيز الضوئي بالأشعة الشمسية يسبب إزالة معتبرة. هذه الحقيقة هي واعدة جدا بالنسبة لإمكانية استخدام أشعة الشمس، فهي مصدر للطاقة المتجددة وغير مكلفة لإزالة الملوثات العضوية في الوسط المائي.

**الكلمات المفتاحية :** عمليات الأكسدة المتقدمة، فوتو-فنتون غير متجانسة، التحلل الضوئي، الملوثات، التحفيز الضوئي.

## Summary

This work aims to study and evaluate the efficiency of a photo-catalytic process photo-Fenton-type for the removal from aqueous medium of an azo dye (orange methyl) and a pesticide (linuron) belonging to phenylurea family. It was for objective to study (or to investigate) the photocatalytic activity of a local clay rich in iron oxide for the degradation of certain kind of organic compounds, in particular dyes and pesticides.

The first part of this work has been devoted to the acquisition of some local clay and the obtaining of their characteristic properties by a few characterization methods such as: thermal analysis (ATD and ATG), scanning electron microscope, X-ray diffraction, UV-visible spectroscopy and X-ray fluorescence.

The adsorption kinetics of two pollutants showed that the equilibrium is reached practically in 30 minutes. The adsorption rate was rapid at the first 15 minutes of the process and then becomes slow for the rest of stirring time to reach equilibrium after 30 minutes.

The photo-degradation process of heterogeneous photo-Fenton type (clay/pollutant/oxalic acid/UV system) was studied by monitoring the change in the concentration of organic pollutants using the UV-Vis spectroscopic analysis technique as a function of irradiation time. The degradation was studied by investigating the effect of different operational parameters such as: the initial pH, the concentration of the catalyst and the concentration of organic materials.

The results indicated that the photodegradation rate of two pollutants was clearly increased in the presence of clay compared with the direct photolysis. The introduction of oxalic acid considerably improved the photocatalytic process (about 90% removal). The optimal conditions for a better degradation were obtained for: [clay] = 1 g/L and acidic pH (between 3 and 4) in the presence of [oxalic acid] =  $10^{-2}$  M.

The exposition of the photocatalytic system to sunlight causes the disappearance the organic pollutant in a significant way. This fact is very promising and highlighting the possibility of using sunlight, a source of renewable and free energy as an alternative to UV radiations for the elimination of organic pollutants from the aquatic environment.

**Key words:** Advanced oxidation processes, heterogeneous Photo-Fenton, Photodegradation, Pollutants, Photocatalyst.

## Résumé

Ce travail vise à étudier et évaluer l'efficacité d'un processus photo catalytique de type photo-Fenton pour l'élimination en milieu aqueux hétérogène d'un colorant azoïque (méthyle orange) et un pesticide (linuron) appartenant à la famille des phénylurées. Il a pour but d'examiner l'activité photocatalytique d'une argile locale riche en oxyde de fer à dégrader certains types de composés organiques en particulier des colorants et des pesticides.

Le premier partie de ce travail a été consacré à l'acquisition d'une argile locale et l'obtention de ses propriétés: l'analyse thermique (ATD et ATG), la microscopie électronique à balayage, la diffraction des rayons X, la spectroscopie UV-visible et la fluorescence X.

La cinétique d'adsorption de deux polluants a montré que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 30 minutes. L'adsorption était rapide durant les 15 premières minutes du processus et puis devient lente pour le reste de temps d'agitation pour atteindre l'équilibre après 30 minutes.

Le processus de photodégradation de type photo-Fenton hétérogène (système : argile/polluants/acide oxalique /UV) a été étudié en surveillant le changement de la concentration de polluants organiques par spectroscopie UV-Vis en fonction du temps d'irradiation. La dégradation a été étudiée en examinant l'effet des différents paramètres opératoires tels que : le pH initial, la concentration du catalyseur et la concentration de matières organiques.

Les résultats indiquent que le taux de photodégradation de deux polluants a nettement augmenté en présence d'argile par rapport à la photolyse directe. L'introduction de l'acide oxalique a amélioré considérablement le processus photocatalytique (environ 90 % d'élimination). Les conditions optimales de dégradation sont : [argile] = 1 g/L et pH acide (entre 2 et 2.8) en présence de [acide oxalique] =  $10^{-2} M$ .

L'exposition du système photocatalytique à la lumière solaire entraîne la disparition des polluants organique d'une manière significative. Cette observation est très prometteur et met en évidence la possibilité d'utiliser la lumière solaire (source d'énergie renouvelable et gratuite) comme une alternative au rayonnement UV artificiel pour l'élimination des polluants organiques du milieu aquatique.

**Mots clés :** Processus avancés d'oxydation, Photo-Fenton hétérogène, Photodégradation, Polluants, Photocatalyseur.